



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
ENERGÍA – FUENTES RENOVABLES

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZnO: Mg OBTENIDO  
MEDIANTE BIOSÍNTESIS**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
CLAUDIA KARINA ZAGAL PADILLA

TUTOR PRINCIPAL

DR. SERGIO ALBERTO GAMBOA SANCHEZ, IER-UNAM

COMITÉ TUTOR

DR. JOSEPH SEBASTIAN PATHIYAMATTON, IER-UNAM

DR. BERNARDO FABIÁN CAMPILLO ILLANES, IFC-UNAM

DR. ALBERTO A. ÁLVAREZ GALLEGOS, CIICAP-UAEM

M.C. JOSÉ CAMPOS ÁLVAREZ, IER-UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. ENERO, 2017



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Joseph Sebastián Pathiyamattom

Secretario: Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes

Vocal: Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez

1er suplente: Dr. Alberto A. Álvarez Gallegos

2do suplente: M.C. José Campos Álvarez

Lugar donde se realizó la tesis: IER-UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez

-----  
FIRMA

## **Agradecimientos**

Al Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez, por su asesoramiento y apoyo brindado para culminar el trabajo de maestría.

Al Dr. Joseph Sebastián Pathiyamatton, Dr. Bernardo Fabían Campillo Illanés, Dr. Alberto A. Álvarez Gallegos y al M.C. José Campos Álvarez por formar parte del comité tutorial del proyecto de tesis de maestría.

A la M.C. María Luisa Ramón García, por su ayuda en la caracterización de XRD

Al M.C Gildardo Casarrubias Segura, por su ayuda para la caracterización en SEM y ED's

Al M.I. Salvador Escobar Guerrero por su apoyo para la caracterización de Fotoluminiscencia

Al M.C. Eulises Regalado Pérez por su apoyo para la caracterización de Espectroscopía Raman

Al Ing. Oscar Gómez Daza por su ayuda para el análisis de las mediciones UV-VIS

Así mismo a M.I Joaquín Torres Salas y al M.I Isaac Montoya De los Santos por su apoyo en la parte de caracterización electrónica.

Al proyecto DGAPA PAPIIT IN113014 y DGAPA PAPIIT IN112217 por el apoyo parcial para la realización de el trabajo de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo de beca para realizar los estudios de maestría.

# Índice general

Agradecimientos	03
Resumen	08
Índice de figuras	09
Índice de tablas	14
Introducción	15
Hipótesis	17
Objetivo general	17
Objetivos específicos	18
Meta	18
Referencia	19
Capítulo 1. Síntesis y Aplicación del ZnO como semiconductor de brecha de banda grande	
1.1 Principales técnicas de síntesis del ZnO	20
1.2 Obtención de ZnO mediante el método de biosíntesis.	25
1.3 Fases y aleaciones del ZnO en celdas solares	26
1.4 Formación de películas gruesas y películas delgadas del ZnO	29
1.5 Técnicas de depósito para la formación de películas delgadas y gruesas de ZnO	30
1.6 Aplicaciones del ZnO en la ciencia de materiales	36

Referencias	37
Capítulo 2 Técnicas de caracterización	45
2.1 Técnica de Difracción de Rayos X	45
2.2 Microscopia electrónica de barrido	53
2.3 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X	53
2.4 Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	53
2.5 Espectroscopia Raman	56
2.6 Reflectancia Difusa	60
2.7 Foto-respuesta	63
2.7.1 Foto-conductividad y foto-resistividad	63
2.8 Fotoluminiscencia	66
2.9 Efecto Seebeck	67
Referencias	69
Capítulo 3 Metodología	72
3.1 Metodología para la Preparación del ZnO mediante Biosíntesis	72
3.2 Extracción de la sustancia activa del perejil	73
3.3 Síntesis del ZnO empleando extracto de perejil en un sistema abierto	74
3.4 Síntesis de ZnO empleando extracto de perejil en un sistema cerrado	78

3.5 Síntesis de ZnO empleando agua deionizada	79
3.6 Secado de los materiales obtenidos por síntesis a partir de extracto de perejil y agua	79
3.7 Tratamiento térmico del ZnO obtenidos por agua deionizada y extracto de perejil	80
3.8 Formación de película para la caracterización del ZnO <sub>(a)</sub> y ZnO <sub>(p)</sub>	83
3.9 Lavado de vidrio Corning para la formación de película	83
3.10 Serigrafía para la formación de películas a partir de polvos	83
Capítulo 4 Resultados	88
4.1. Análisis de difracción de rayos X (XRD)	88
4.2 Resultados obtenidos de la Microscopía Electrónica de Barrido	99
4.3 Caracterización del ZnO mediante EDS.	102
4.4 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier	108
4.5 Análisis por espectro RAMAN	113
4.6 Brecha de energía por Reflectancia Difusa	116
4.7 Caracterización eléctrica por Foto-respuesta	120
4.8 Análisis por Fotoluminiscencia	127
4.9 Tipo de conductividad por Efecto Seebeck	131

Referencias	132
Conclusiones	137

## Resumen

En este trabajo se desarrolló el ZnO: Mg, mediante el uso de la biosíntesis, mediante el extracto de perejil, el cual actuó como agente reductor en el proceso de síntesis, dicho proceso de extracción es ecológico y de obtuvo a una temperatura de 60°C. El proceso de síntesis se realizó a temperatura de 60 °C. El material fue secado hasta evaporar el agua presente. El material seco fue tratado térmicamente en un horno tubular en presencia de aire con una temperatura de 400 ° C. Una vez que se obtuvo el material, se dio paso a la parte de caracterización química y física mediante las técnicas de XRD, SEM, EDs, FTIR y Raman, donde se identificó claramente la presencia de ZnO:Mg. Además se logró observar la morfología del material en una forma hexagonal. Se realizó la caracterización óptica y eléctrica, mediante las técnicas de reflectancia difusa para materiales en forma de polvo, de la cual identificó con una brecha de energía del 3.12eV. Se realizaron estudios de foto-conductividad y foto-respuesta que permiten proponer al semiconductor desarrollado, el ZnO:Mg como un material adecuado para aplicaciones optoelectrónicas.

## Índice de figuras

Figura 01. Formación de nanopartículas a través de los métodos top-down y bottom-up	21
Figura 02. Método hidrotermal para la preparación de materiales en forma de polvo. a) Reactor de teflón en sistema cerrado. b) Horno de sintetizado.	23
Figura 03. Procesos del método sol-gel para la síntesis de materiales semiconductores.	24
Figura 04. Diagrama esquemático del equipo de PLD para el depósito de películas delgadas	31
Figura 05. Depósito por Sputtering para la formación de película delgada.	32
Figura 06. Técnica de Spin Coating para la formación de la película.	33
Figura 07. Técnica de Doctor Blade. a) Sustrato. b) Suspensión en proceso de depósito y c) el rasante para distribuir el material a lo largo del sustrato	34
Figura 08. Técnica de Serigrafía para la preparación de películas gruesas.	35
Figura 09. Incidencia del haz incidente sobre el material, se observa la ubicación de la distancia de los planos atómicos.	46

Figura 10. Estructuras cristalinas de una celda unitaria, parámetros de red y ángulos interaxiales.	48
Figura 11. Diagrama de la emisión de electrones secundarios y electrodispersados	52
Figura 12. Diagrama del funcionamiento del FTIR	55
Figura 13. Diagrama de la dispersiones Rayleigh, Raman anti-Stokes y Raman Stokes	58
Figura 14. Diagrama energético de una molécula a partir de la dispersión Raman	59
Figura 15. Representación esquemática de la reflectancia difusa	63
Figura 16. Descripción del efecto de fotoluminiscencia	66
Figura 17. Esquema del funcionamiento de equipo de fotoluminiscencia	67
Figura 18. a) Se muestra el <i>Petroselinum crispum</i> (perejil) empleado para la extracción. b) Sal precursora $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Nitrato de Zinc hexahidratado) marca FERMONT con 99 % de pureza.	72
Figura 19. a) Condensador tipo serpiente, b) Recirculador FC 06.	73
Figura 20. a) Se muestra el color que se obtiene de la infusión. b) Se muestra el pH medido con tiras indicadoras pH-FIX 0-14	74

Figura 21. Cambio de color de la infusión indicando visualmente la síntesis de ZnO.	75
Figura 22. a) Color de la solución al momento de incorporar Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -6H <sub>2</sub> O. b) Color de la solución en la segunda hora de la síntesis. c) Color de la solución al finalizar la síntesis	77
Figura 23. a) Sal precursora Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -6H <sub>2</sub> O marca FERMONT. b) Sistema de biosíntesis en reflujo del ZnO durante 12 horas.	78
Figura 24. Proceso de secado y formación de espuma amarilla.	80
Figura 25. Proceso de secado total de los productos de la síntesis.	81
Figura 26. a) El material que sería sometido a tratamiento térmico. b) Equipo THERMO SCIENTIFIC LINDERBERDG BLUE M que se empleó para dicho tratamiento	82
Figura 27. Muestras de ZnO tratados térmicamente.	82
Figura 28. Solución de ZnO <sub>(p)</sub> con CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (Etilcelulosa) y C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O (Terpineol).	84
Figura 29. Pastas obtenidas para la elaboración de la película por la técnica de serigrafía. M6 corresponde al ZnO <sub>(p)</sub> , M12 al ZnO <sub>(a)</sub> y ZnOc al ZnO <sub>(c)</sub> .	85
Figura 30. Malla y el rasante utilizado para la formación de película, la malla consta de 90 hilos por cm <sup>2</sup> .	86
Figura 31. Películas formadas sobre el vidrio Corning después del tratamiento para eliminación de residuos.	87
Figura 32. Espectro de difracción de rayos X del ZnO comercial.	90
Figura 33. Espectro de difracción de rayos X del ZnO sintetizado en agua.	93

Figura 34. Espectro de difracción de rayos X del ZnO sintetizado mediante biosíntesis.	95
Figura 35. Comparativo del estudio de XRD de los materiales ZnO <sub>(c)</sub> , ZnO <sub>(a)</sub> y ZnO <sub>(p)</sub> .	99
Figura 36. Micrografía del ZnO <sub>(c)</sub> a diferentes escalas	100
Figura 37. Micrografía del ZnO <sub>(a)</sub> a diferentes escalas de amplificación.	101
Figura 38. (a) y (b) Micrografías del ZnO <sub>(p)</sub> a diferentes escalas. c) Morfología hexagonal. d) Porosidad en la superficie de los hexágonos.	102
Figura 39. Porción de área seleccionada del ZnO <sub>(c)</sub> para el análisis de composición química.	103
Figura 40. Elementos de interés identificados en el área de estudio del ZnO <sub>(c)</sub>	104
Figura 41. Área de estudio del ZnO <sub>(a)</sub>	105
Figura 42. Análisis elemental para el ZnO <sub>(a)</sub> para cada elemento identificado.	106
Figura 43. Área de estudio del ZnO <sub>(p)</sub>	107
Figura 44. Análisis elemental para el ZnO <sub>(p)</sub> para cada elemento identificado	108
Figura 45. Espectro de FTIR del ZnO <sub>(c)</sub>	109
Figura 46. Espectroscopia de FTIR del ZnO <sub>(a)</sub>	110
Figura 47. Espectroscopia de FTIR de ZnO <sub>(p)</sub> .	112
Figura 48. Espectro Raman del ZnO <sub>(c)</sub>	114
Figura 49. Espectrómetro Raman de ZnO <sub>(a)</sub>	115
Figura 50. Espectrómetro de ZnO <sub>(p)</sub>	116
Figura 51. Brecha de energía para el ZnO <sub>(c)</sub>	117
Figura 52. Brecha de energía del ZnO <sub>(a)</sub>	118
Figura 53. Brecha de energía del ZnO <sub>(p)</sub>	120

Figura 54. Foto-resistividad del ZnO <sub>(c)</sub>	122
Figura 55. Fotoconductividad del ZnO <sub>(c)</sub>	123
Figura 56. Foto-resistividad del ZnO <sub>(a)</sub>	124
Figura 57. Fotoconductividad del ZnO <sub>(a)</sub>	125
Figura 58. Foto-resistividad del ZnO <sub>(p)</sub>	126
Figura 59. Fotoconductividad de ZnO <sub>(p)</sub>	127
Figura 60. Fotoluminiscencia del ZnO <sub>(c)</sub>	128
Figura 61. Fotoluminiscencia del ZnO <sub>(a)</sub>	129
Figura 62. Fotoluminiscencia del ZnO <sub>(p)</sub>	130

## Índice de Tablas

Tabla 01. Regiones correspondientes al espectro infrarrojo	54
Tabla 02. Aforamiento cada 15 minutos, así como el pH obtenido cada hora	77
Tabla 03. Valores calculados para los parámetros de red $a$ y $c$ que corresponde a la muestra de ZnO(c)	91
Tabla 04. La diferencia de los valores para $a$ y $c$ experimentales contra los establecidos en la tarjeta PDF#36-1451	92
Tabla 05. Valores obtenidos de los parámetro de red $a$ y $c$ correspondientes a la muestra ZnO(a).	94
Tabla 06. Diferencia de los parámetros de red $a$ y $c$ del ZnO(a) en relación al material comercial.	94
Tabla 07. Valores obtenidos de los parámetros de red $a$ y $c$ correspondientes a la muestra de ZnO(p)	96
Tabla 08. Diferencia de los valores $a$ y $c$ para el ZnO obtenido mediante bio-síntesis.	97
Tabla 09. Composición química en porcentajes del ZnO(c)	104
Tabla 10. Composición química porcentual del ZnO(a)	106
Tabla 11. Composición química porcentual del ZnO(p)	108

## Introducción

El ZnO es un óxido metálico, conocido como un semiconductor de tipo II-IV con conductividad tipo n, que en los últimos años ha despertado gran interés debido a sus propiedades, aplicaciones tecnológicas, como son sensores de gas, láser ultravioleta y visible, como componente en las celdas solares y celdas fotocatalíticas<sup>1</sup>. El semiconductor tiene estabilidad electroquímica y muestra transparencia en la reflectividad del infrarrojo<sup>2</sup>.

La mejora de las propiedades del ZnO, dependerá de su estructura cristalina, de la ausencia o presencia de deformaciones cristalinas, dichas deformaciones surgen cuando existe la presencia de impurezas en el material.

Es por eso que actualmente se estudia las aleaciones de ZnO en presencia de alguna impureza, que permita el mejoramiento de sus propiedades optoelectrónicas, mejorando la conductividad del material.

Una de las grandes desventajas que se presenta al momento de sintetizar ZnO en presencia de una impureza, son los residuos que se generan, los cuales suelen ser tóxicos, es por ello que se han buscado nuevos métodos de síntesis, para reducir esta problemática.

En el presente trabajo se utiliza el método de biosíntesis que es un método ecológico, el cual no necesita temperaturas mayores a 80°C. Se puede utilizar este método partiendo de la extracción de la sustancia activa del vegetal (perejil), el cual será la fuente del metal que se incorporará en el ZnO, en este caso el Mg.

Así mismo se procedió a caracterizar el ZnO:Mg, permitiendo identificar la incorporación del Mg dentro de la matriz del ZnO, para ello se realizó el análisis de difracción de rayos X,

SEM y Eds. Con todo ello se logró identificar la presencia de Zn, O y Mg, así como la estructura morfológica del material. Mientras que en los estudios de FTIR y Raman permitió identificar los enlaces de los compuestos activos que reaccionaron en el proceso de síntesis del material.

Y finalmente la caracterización optoelectrónica del ZnO:Mg, que abarca los métodos de caracterización de Reflectancia difusa, permitió analizar si se reduce o crece el valor de la brecha de energía cuando el semiconductor está impurificado. El comportamiento de la presencia de impurezas en el material se vio reflejados en el análisis de fotoluminiscencia y así mismo se realizaron estudios de caracterización mediante foto-conductividad, foto resistividad y análisis por efecto seebeck, para determinar el tipo de conductividad del material.

## **Hipótesis**

El ZnO es un material semiconductor que es utilizado ampliamente en la industria de las fuentes renovables de energía, además de otras aplicaciones tecnológicas. Se desea obtener un semiconductor de ancho de banda grande, del orden de 3 eV, para poderlo utilizar en sistemas de fotoemisión de electrones en sensores ópticos y celdas de combustible. Es recomendable que no existan agentes contaminantes al ambiente como parte de los subproductos de la reacción para la formación del ZnO. Aprovechando la biosíntesis se pueden obtener materiales en polvo, sin producir subproductos durante todo el proceso de formación del semiconductor. Por lo tanto, es posible obtener el semiconductor ZnO:Mg con brecha de banda de 3 eV, mediante el método de biosíntesis, sin utilizar ningún agente reductor adicional para la formación del mismo.

## **Objetivo general**

Sintetizar ZnO:Mg, a partir de extracto vegetal, así como la caracterización de sus propiedades, fisicoquímicas y optoelectrónicas para una posible aplicación.

## **Objetivos específicos**

- Sintetizar ZnO: Mg a partir del extracto vegetal de Perejil
- Analizar el ZnO: Mg mediante XRD para identificar la presencia del mismo
- Analizar morfológica y químicamente el ZnO: Mg mediante la técnica de SEM y EDs
  
- Analizar sus propiedades de brecha de energía por medio de reflectancia difusa
- Caracterizar sus propiedades ópticas y eléctricas, mediante la formación de películas gruesas.

## **Meta**

La obtención de un semiconductor basado en ZnO con buenas propiedades optoelectrónicas, capaz de utilizarse en aplicaciones de fotoemisión de electrones, utilizando biosíntesis.

## Referencias

1. Kiriakidis, G. *et al.* Ultra sensitive low temperature metal oxide gas sensors. *Proc. Int. Semicond. Conf. CAS 2*, (2004).
2. Díaz, A., Otiniano, D., Gaspera, E. Della & Martucci, A. Síntesis y caracterización de un compuesto semiconductor NiO-ZnO dopado con nanopartículas de Au por el método sol-gel para aplicación como sensores de gas. 5–10

# Capítulo 1.

## Síntesis y Aplicación del ZnO como semiconductor de brecha de banda grande

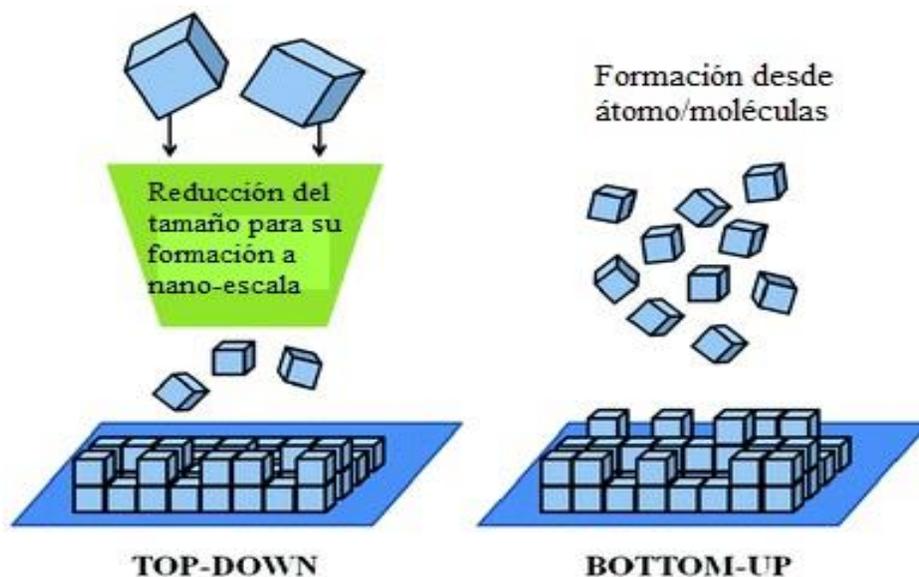
### 1.1 Principales técnicas de síntesis del ZnO

En la actualidad se ha despertado un gran interés entorno a la síntesis del ZnO, esto con la finalidad de identificar aquellos métodos que mejoren la calidad y propiedades del ZnO, cabe mencionar que el hecho de mejorar sus propiedades fisicoquímicas y optoelectricas aumentan la posibilidad de mejores aplicaciones, por ejemplo, usar el ZnO en catalizadores, material de soporte o bien como materiales semiconductores.

Existen diferentes métodos de síntesis para obtener ZnO, dichos métodos han sido empleados en materiales con aplicaciones para semiconductores, sus métodos de preparación se basan en la formación de nanopartículas o mejor dicho la forma de controlar el tamaño de las partículas del material. El control en el tamaño de las partículas permite mejorar sus propiedades de conducción<sup>1</sup>.

Al relacionar el mejoramiento de la brecha de energía con el tamaño de partícula, lo que se busca es emplear la síntesis que mejor convenga a dicha mejora, para ello se conoce que existen dos tipos de síntesis, una de ellas es la que involucra los métodos físicos que se encargan de la división mecánica de las partículas la cual recibirá el nombre de síntesis top-down (de arriba abajo), mientras que en el otro tipo de síntesis relaciona a los métodos químicos, como la nucleación y crecimientos de átomos, la cual se denomina bottom-up (de abajo hacia arriba)<sup>2</sup>. En la Figura 01 se muestra la síntesis top-downn donde se aprecia

como a partir de partícula de mayor tamaño se pueden reducir su tamaño, mientras que en el método de bottom-up, se observa lo contrario, es decir a partir de átomos o moléculas se forman a través de capas las nanoestructuras.



*Figura 01.* Formación de nanopartículas a través de los métodos top-down y bottom-up

En el caso de la síntesis top-down, ésta se lleva a cabo mediante reacción química, permitiendo el crecimiento de partícula en escala menor de 100 nm. En la síntesis bottom-up, se sintetiza el material sobre el sustrato mediante apilamientos de átomos uno sobre otro, dichas formaciones se logran por el movimiento de los átomos en la superficie del sustrato<sup>3</sup>.

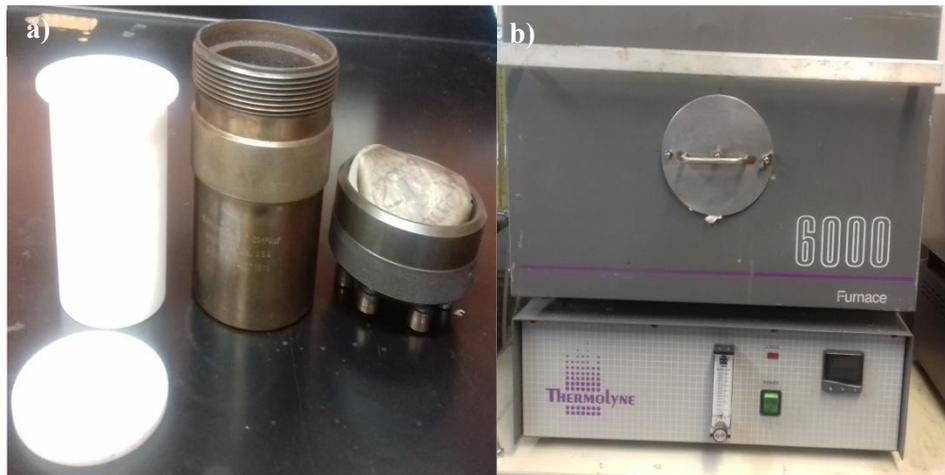
Partiendo de estas dos clasificaciones de síntesis se tiene varios métodos para la formación de partículas de ZnO, dónde además de controlar el tamaño de partícula, también se controlan condiciones como temperatura y presión, las cuales influyen en las propiedades

del ZnO. Dichas características son controladas con métodos novedosos<sup>4</sup> tales como el hidrotermal, método por microondas, método de fase gaseosa, síntesis sólida. También existe la síntesis del ZnO a partir de métodos que se producen a temperatura ambiente, por ejemplo, se tiene el método de depósito por baño químico, sol-gel, síntesis por reducción química, por mencionar algunos<sup>5</sup>. Por esta razón, el uso de diferentes métodos de síntesis ha logrado mejorar las propiedades fisicoquímicas y optoelectrónicas del ZnO para sus funcionamiento y uso en diversas aplicaciones.

Por tanto las propiedades del ZnO dependerán del método empleado para sintetizar el material, de los compuesto y precursores químicos que se desean emplear y la forma en la que se obtendrá el ZnO, que puede ser desde la formas sólida (polvos) hasta la formación de películas. Es por ello que a continuación se describen algunos de los métodos mencionados anteriormente.

El método hidrotermal que es un método empleado para síntesis de ZnO, en donde los componentes del sistema logran disolver o hacer reaccionar aquellos compuestos y/o precursores poco solubles, pero que son necesarios para la síntesis. El método consiste en el uso de un equipo de autoclave de acero recubierto de teflón<sup>4</sup> (Figura 02(a)). Dicho sistema lo conforman un reactor de teflón y otro reactor metálico en el cual se colocará el de teflón, en su interior son depositados los precursores metálicos disueltos en un líquido, habitualmente el líquido es agua, aunque también se han empleado disolventes orgánicos, amoniaco líquido, hidracina, por mencionar algunos; que dependiendo el líquido empleado, será calentado por encima de su punto de ebullición provocando el aumento de presión en el sistema superior a la presión atmosférica<sup>5</sup> (Figura 02(b)), para ello se usa un horno que permitirá llegar a altas temperaturas para completar el sistema hidrotermal. Otro punto

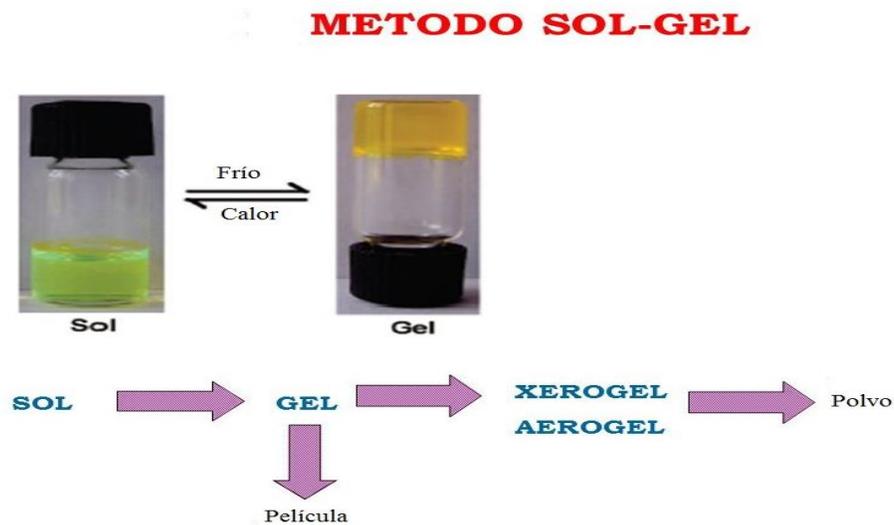
característico de este método es que requiere de varias horas de operación y la forma en la que se obtiene el material es en forma de polvos.



**Figura 02.** Método hidrotermal para la preparación de materiales en forma de polvo. a) Reactor de teflón en sistema cerrado. b) Horno de sintetizado.

En el caso del método sol-gel es un proceso químico en fase húmeda que en los últimos años se ha empleado para sintetizar ZnO. Este método es empleado porque tiene la ventaja de formar partículas extremadamente finas de tamaño uniforme, que garantizan una alta homogeneidad y pureza del material, tal como se muestra en la Figura 03. Este método permite la elaboración de un material sólido partiendo de un solución líquida, pasando por un punto intermedio de un sol-gel. Otra de las características de este método es que se desarrolla en varias etapas, una de ellas es la hidrólisis en donde se desarrolla la polimerización y formación del precursor de sol, así como la condensación por deshidratación, nucleación y el crecimiento de partículas debido al tratamiento térmico que se le aplique<sup>6</sup>. Así mismo se puede mencionar que es método que se realiza a

temperaturas cercanas al ambiente, siendo sus principales precursores los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos<sup>7-8</sup>.



*Figura 03.* Procesos del método sol-gel para la síntesis de materiales semiconductores.

Aunque el producto final de los materiales sintetizados son considerados independientemente del método que se utilice, lo que en hoy en día se busca, es llevar a cabo la síntesis de ZnO, empleando métodos ecológicos, dejando de lado el usos de equipos sofisticados, productos químicos tóxicos y así mismo reducir residuos que afecten al medio ambiente<sup>9,10</sup>.

## 1.2 Obtención de ZnO mediante el método de biosíntesis.

Recientemente se ha usado un método biológico para poder llevar a cabo la síntesis de materiales, esto con la finalidad de generar una renovación en campos tecnológicos como son: el sector salud, cosmetología, biomédica, industria, ciencia de la energía, de electrónica, catálisis, emisores de luz, por mencionar algunos sectores. Esta renovación se podrá lograr al mejorar las propiedades fisicoquímicas y optoelectrónicas de los materiales al menor costo ambiental y energético<sup>11,12</sup>.

Para ello el método biológico o mejor conocido como biosíntesis; está siendo considerado como un método amigable con el medio ambiente, puesto que no genera residuos tóxicos y al mismo tiempo no necesita equipos sofisticados y las condiciones de síntesis normalmente implica que se lleven a cabo a temperatura ambiente. Su principal característica es el uso de microorganismos, plantas enteras, tejidos vegetales, así como extractos de las mismas plantas o vegetales, como agentes reductores<sup>13,14</sup>. Con lo anterior se evita el uso de aquellos reductores químicos como los son: el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), el citrato de sodio, ascorbato de sodio ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$ ), hidrógeno elemental ( $\text{H}_2$ ), cuyo empleo genera residuos tóxicos<sup>15</sup>.

Los agentes reductores para la biosíntesis se obtendrán de las sustancias activas presentes en cada plantas o vegetal; de acuerdo a lo reportado en algunos artículos, las sustancias activas en plantas y vegetales parten de la amplia gama de metabolitos<sup>16</sup>, formados principalmente por metabolitos primarios y secundarios, metabolitos los primarios son los encargados para que se lleve a cabo el proceso de fotosíntesis y los metabolitos secundarios<sup>17</sup> están formados por componentes bioactivos<sup>18</sup> como son los carotenoides,

cumarias, componentes fenólicos, hidratos de carbono y flavonoides<sup>19,20</sup>. Los metabolitos secundarios se pueden extraer en forma de infusión (Té), ellos actuarán como agentes reductores proporcionando una estabilidad a la reducción de precursores químicos y controlarán la velocidad de reacción<sup>21</sup>. Esto ha permitido desarrollar la llamada química verde y otros procesos biológicos, dando un enfoque medioambientalista a la síntesis de nanomateriales<sup>22</sup>.

De acuerdo a la revisión de la literatura, entre los extractos de plantas más estudiadas destacan el extracto de *Pongamia Pinnanta*<sup>23</sup>, *Nerium oleander* conocido como laurel de flor<sup>24</sup>, Pectina de manzana<sup>25</sup>, extracto de piel de limón<sup>26</sup>, *Nephelium lappaceum* L (rambután)<sup>27</sup>. Todos ellos se han empleado como reductores en la síntesis de ZnO. Dichos extractos han presentado una aportación importante en el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas del material semiconductor sintetizado, tal es el caso del extracto de *Petroselinum crispum* (perejil), el cual se utilizó en este trabajo, empleando su extracto para la síntesis de ZnO, y con ello se logró desarrollar un material con adecuada distribución de composición química, tamaño de partículas, forma y estructura cristalina, mejorando con ello, las propiedades del ZnO para posibles aplicaciones en procesos optoelectrónicos<sup>28,29</sup>.

### **1.3 Fases y aleaciones del ZnO en celdas solares**

En la actualidad los óxidos metálicos presentan una gran ventaja debido a sus propiedades especiales del enlace covalente o iónico que se forma entre sus compuestos. Los óxidos metálicos están siendo considerados como materiales de gran uso, debido a su alto grado de

ionización en el enlace de metal-oxígeno que les permite presentar propiedades de carácter metálico, aislante o como semiconductor<sup>29</sup>.

En particular el ZnO, debido a sus propiedades eléctricas y ópticas, juega un papel importante en la producción de dispositivos optoelectronicos<sup>26</sup>, dispositivos electroluminiscentes, diodos laser ultravioleta, actividad antibacteriana, sensores químicos, electrodos transparentes, piezoeléctricos, fotocatalizadores, como semiconductores en las celdas solares<sup>27</sup>, lo que ha provocado un gran interés alrededor de dicho material.

El ZnO es considerado como semiconductor II-VI, posee una alta transparencia, cuenta con una alta movilidad de electrones, alta conductividad térmica, presenta luminiscencia en diferentes longitudes de onda de emisión, del mismo modo el ZnO posee conductividad tipo n con brecha de energía prohibida de 3.37 eV a 3.44 eV, por lo que se ha posicionado como material prometedor para sus diferentes aplicaciones fotoluminiscentes<sup>30,31</sup>.

Recientemente se ha estudiado el ZnO tratando de obtener un valor menor de brecha de energía prohibida, la cual se pueden ajustar mediante la adición de impurezas, principalmente impurezas que pertenezcan a un metal de transición, para ajustar los niveles de energía y estados de superficie del ZnO<sup>32,33</sup>. Las concentraciones de tales impurezas deben estar por abajo de  $10^{-14} \text{ cm}^{-3}$  o bien 0.01 ppm<sup>34</sup>, deben ser en concentraciones bajas para observar la disminución de la brecha de energía prohibida, porque a medida que exista un aumento de impurezas del orden mencionado anteriormente, éstas provocan el aumento en el valor de la brecha de energía prohibida. Se ha tratado de disminuir la brecha de energía del ZnO que permita mejorar otras propiedades, como son las propiedades fotoluminiscentes, eléctricas, magnéticas y ópticas.

De acuerdo a lo reportado en la literatura, para mejorar no tan sólo la brecha de energía prohibida sino el mejoramiento de sus propiedades fisicoquímicas y ópticas del ZnO, las principales impurezas que se han empleado son el ZnO:Al que presenta una mejora en las características eléctricas del ZnO<sup>30</sup>, el ZnO:Ni que al momento que se incorporan las impurezas de Ni mejoras sus propiedades fotoluminiscentes del ZnO<sup>35</sup>; así mismo tenemos el ZnO:Mn, mediante este dopaje mejoras sus propiedades magnéticas<sup>36</sup>. Los calcogenuros semiconductores tienen un buen efecto fotoeléctrico en el rango de luz visible. En el caso del ZnS tiene buen comportamiento en la disociación del agua, mediante un proceso fotoquímico empleado como fotoánodo, mientras que en el CdS y Ag<sub>2</sub>S ambos dopados con ZnO, tienen mejores respuesta de fotocorriente<sup>37</sup>.

Como un caso especial de lo mencionado anteriormente, se tiene al ZnO:Mg, en el que se asume que el hecho de incorporar pequeñas cantidades de Mg en el matriz de ZnO mejoran las propiedades eléctricas y ópticas de un material semiconductor<sup>34</sup>, por lo que la adición de impurezas es considerada como una de las principales vías para el control de la conductividad tipo n, originada por la presencia de vacantes de O<sub>2</sub> o intersticiales de Zn<sup>38</sup>. Mediante estudios experimentales en relación con las concentraciones de impurezas para el ZnO se ha reportado que hasta una concentración del 30% de Mg formando las aleaciones de Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O, la influencia del Mg mejora considerablemente los valores de la brecha de energía prohibida<sup>39</sup> y dicho efecto también se atribuye al comportamiento del radio iónico del Mg<sup>2+</sup> que debido a su tamaño de radio 0.57 Å, este por ser más pequeño que el radio del Zn<sup>2+</sup> 0.60 Å, da lugar a un reemplazo del Zn<sup>2+</sup> por el Mg<sup>2+</sup><sup>40</sup> provocando una modificación en la estructura cristalina del ZnO, que en consecuencia permite el mejoramiento de sus propiedades optoelectrónicas.

## 1.4 Formación de películas gruesas y películas delgadas del ZnO

Las películas delgadas de ZnO a diferencia de las películas gruesas, presentan mejores características superficiales, esto se debe a que las películas delgadas tienen mayor superficie disponible, como ocurre en el caso de que se desee aprovechar las propiedades de fotoemisión de electrones.

Para poder considerar una película delgada esta debe tener un espesor dentro del rango de 1 a 100 nm<sup>41</sup>, en las películas de ZnO, debido a su estructura delgada que presentan, están destinadas a aplicaciones en dispositivos electrónicos útiles en sistemas de microondas, aplicaciones optoelectrónicas y recientemente es el auge de emplearlas como películas conductoras transparentes<sup>42</sup>.

Para obtener una película delgada de calidad, se debe controlar ciertos parámetros, que permitan distinguir de una película delgada aislante a una película delgada semiconductor, así mismo mejorar las propiedades ópticas de la misma<sup>43</sup>.

Los parámetros a considerar para mejorar ciertas propiedades son:

- Estabilidad en la composición química, así como los defectos controlados.
- Estabilidad química y térmica respecto al entorno.
- Espesor uniforme<sup>43</sup>.

Sin embargo las técnicas empleadas para la formación de películas delgadas de ZnO, son técnicas que en su mayoría requieren la presencia de vacío, asociado a equipos sofisticados, tal es el ejemplo de formación por ablación láser, rocío pirolítico y sputtering, por mencionar algunos métodos.

Por otro lado se tiene que las películas gruesas de ZnO juegan un papel importante en el desarrollo y fabricación de detectores infrarrojos no refrigerados, microactivadores, microsensores y sobre todos los sensores de gas<sup>44</sup>.

Para considerar la formación de películas gruesas, éstas deben tener un espesor alrededor de  $60\ \mu\text{m}$ <sup>45</sup>, para favorecer las mejores condiciones de conductividad, de esta forma es como se ha aprovechado para la elaboración de cintas superconductoras que soportan altas temperaturas<sup>46</sup>.

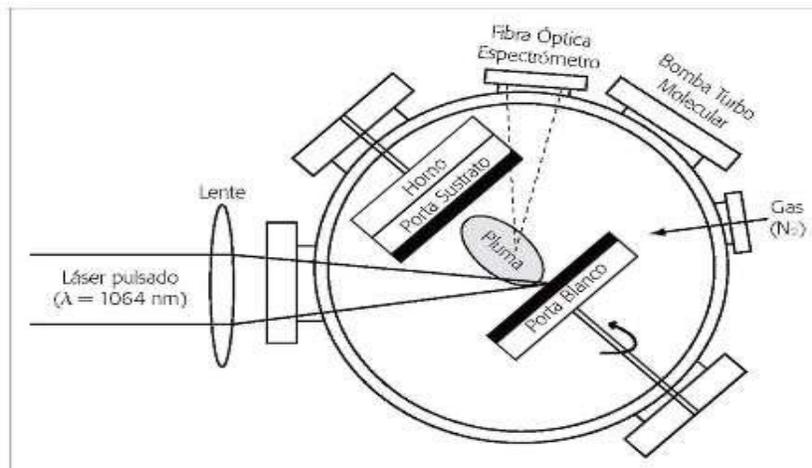
En cuanto a la formación de películas gruesas, se emplean métodos de depósito que son accesibles, presentan una alta reproductividad además de ser métodos fáciles de emplear como es el caso del método Doctor Blade y serigrafía.

## **1.5 Técnicas de depósito para la formación de películas delgadas y gruesas de ZnO**

Es importante mencionar que el hecho de sintetizar materiales semiconductores, se pueden relacionar con algunos de los métodos descritos anteriormente, también es importante considerar que la forma física en la que se obtiene el material son polvos, sin embargo existen otros métodos de sintetizado en los cuales el material se obtiene en forma de película y que al mismo tiempo dichos métodos son empleados como técnicas de depósito para formar películas delgadas o en su defecto películas gruesas. Sin embargo, se tienen que considerar algunos aspectos característicos del material o sustrato para poder realizar el depósito: identificar si el material que se desea depositar es un metal, un dieléctrico o un

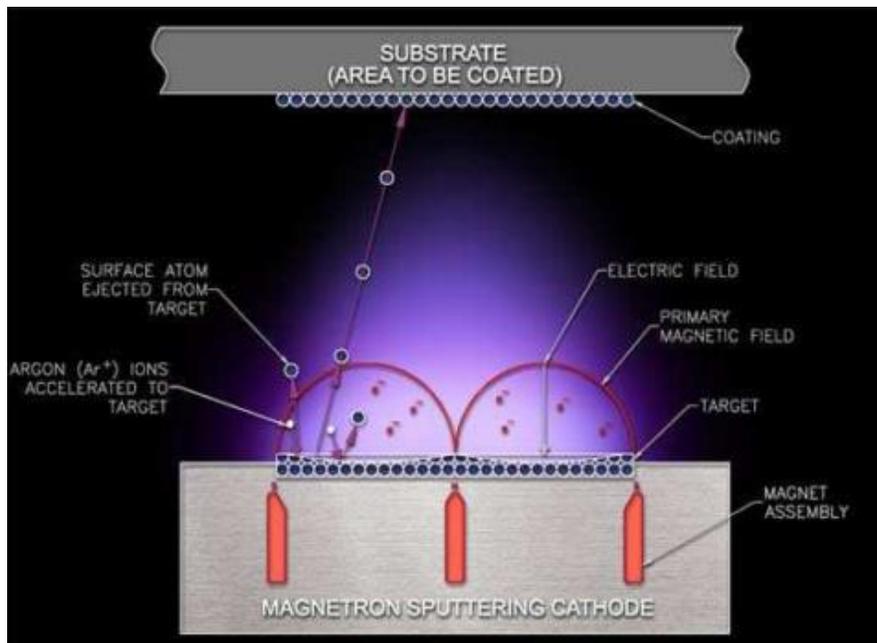
semiconductor, cual es la temperatura máxima que soporta el sustrato para evitar la degradación del mismo, la velocidad a la que se realizará el depósito y el área que se desea depositar.

Entre los métodos empleados para la formación de películas delgadas para diversos materiales, sobresale la técnica de depósito por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés). Por lo regular esta técnica es empleada para la formación de películas delgadas para aquellos materiales que tienen un alto punto de fusión<sup>47</sup>. Dicha técnica se desarrolla mediante una cámara de vacío, tal como se muestra en la Figura 04, donde el haz de luz intensa de un láser del orden de  $10^8 \text{ Wcm}^{-2}$  a  $10^{10} \text{ Wcm}^{-2}$ , incide sobre la superficie del blanco del material que se desea depositar (portablancos), provocando la evaporación del mismo y su depósito sobre el sustrato en el que se desea formar la película delgada<sup>48</sup>.



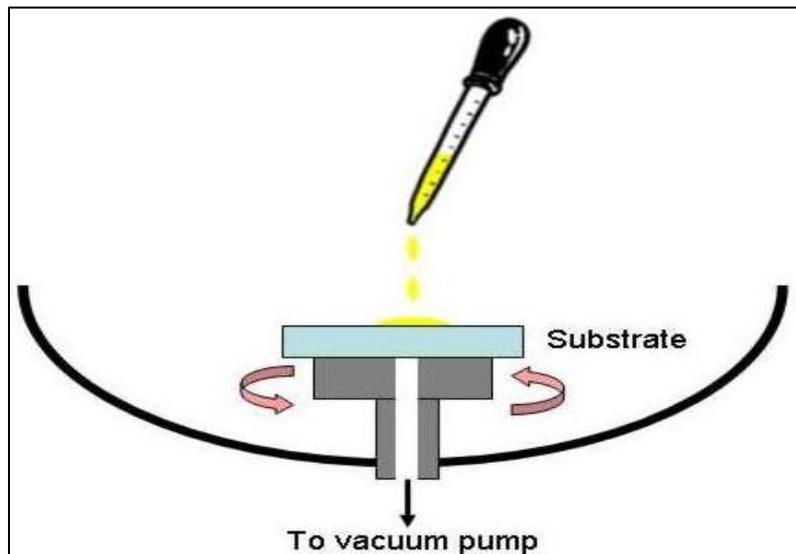
**Figura 04.** Diagrama esquemático del equipo de PLD para el depósito de películas delgadas

Otra técnica para la formación de películas es el depósito Sputtering o conocida también como erosión catódica. Esta técnica es empleada para formar recubrimientos duros, resistentes al desgaste, resistentes a la corrosión y tiene una gran adherencia<sup>49</sup>. El funcionamiento de esta técnica consiste, en bombardear una superficie conocida como blanco, que es un target en el cual estará el material que se desea depositar. El bombardeo será a través de partículas (átomo o iones) energizadas, provocando una erosión en la superficie del blanco, los cuales son expulsados del material formando una pulverización del material. El material que está pulverizando al condensarse formará la película sobre los substratos en los que se desea depositar, dichos sustratos se encontraran dentro del sistema de Sputtering. En la Figura 05 se describe el método de Sputtering. Así mismo es importante mencionar que se emplea gas Argón, que actúa para promover el medio de la carga luminosa que permitirá el bombardeo del blanco del material.<sup>50,51</sup>.



**Figura 05.** Depósito por Sputtering para la formación de película delgada.

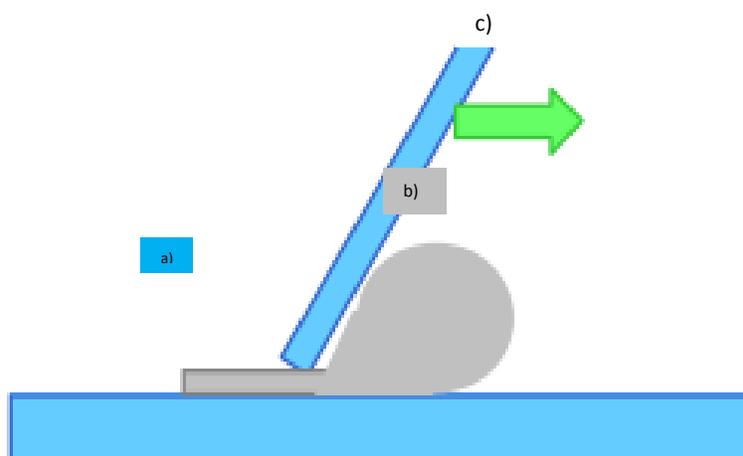
Otra técnica importante es la que se relaciona con el Spin coating, por lo regular esta técnica es empleada para depositar materiales que tienen apariencia natural de polímeros, se utiliza esta técnica de depósito en lugar de la evaporación térmica, para evitar la descomposición del material. La técnica consiste en crear un recubrimiento a partir de goteo (Figura 06), las gotas que se depositarán serán la disolución del material de partida que se desea depositar, de igual forma se usará un sustrato en el que se realizará el depósito. El sustrato estará inmobilizado mientras que el proceso es sometido a una velocidad de rotación de 500 rpm a 600 rpm<sup>41</sup>, una vez que se han depositado la disolución en forma de goteo, se generará una homogeneidad sobre el sustrato y por la rotación que existe, la evaporación del disolvente permitirá la formación de la película sobre el sustrato<sup>52</sup>. La calidad de la formación de la película dependerá de la disolución, de la velocidad de rotación al momento del goteo, de la temperatura que se emplee en el caso que se requiera<sup>53</sup>.



**Figura 06.** Técnica de Spin Coating para la formación de la película.

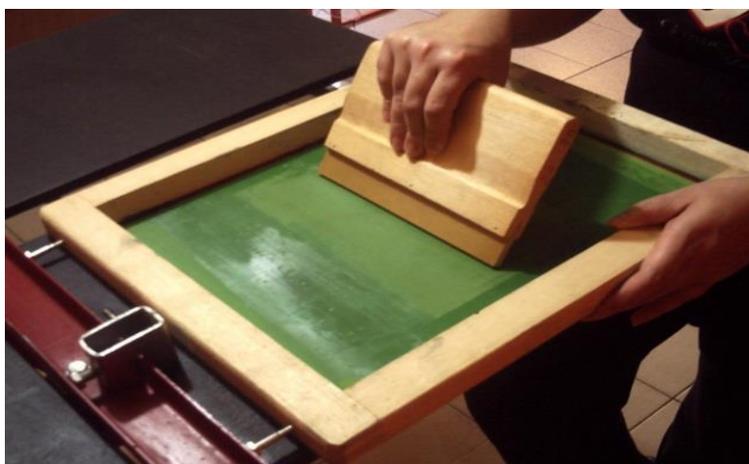
Es importante mencionar que así como existen métodos para la formación de películas delgadas, también existen métodos mucho más fáciles y económicos para la formación de películas delgadas y gruesas.

La técnica de Doctor Blade es una técnica empleada por su alta reproductibilidad, donde los principales agentes de expansión son etilenglicol ( $C_2H_6O_2$ ), trietilenglicol (TEG), tetraetilenglicol (TEEG) y glicerol que se emplean junto al material del cual se desea formar una película a base de varias capas<sup>54</sup>. El procedimiento de la técnica se basa a partir de la formación de una suspensión del material, de consistencia viscosa, en algunos casos se usan suspensiones de sol-gel, que son depositados sobre la superficie del sustrato y mediante un desplazamiento rasante, se extiende el material, se expande a lo largo del sustrato, tal como se muestra en la Figura 07. Después de que se depositó el material, se deja secar cuidando de que no sufra de agrietamientos<sup>8</sup>.



**Figura 07.** Técnica de Doctor Blade. a) Sustrato. b) Suspensión en proceso de depósito y c) el rasante para distribuir el material a lo largo del sustrato

La técnica de serigrafía es considerada también como una técnica fácil de emplear, además que no requiere de equipos sofisticados para la formación de películas (Figura 08). La técnica se desarrolla mediante una matriz de tela tensada o malla, esta última se clasifica dependiendo de la cantidad de hilos por  $\text{cm}^2$ ; eso permite una mejor penetración de la tinta de consistencia espesa, elaborada a base del material que se desea depositar. Como regla general se tiene que a mayor grosor, menor abertura y a mayor cantidad de hilos mejor definición. Aquí también se usa un rasero que tiene un mango para sujetar una hoja de elastómero con cierta flexibilidad, que permite deslizar la tinta a lo largo de la malla.



*Figura 08.* Técnica de Serigrafía para la preparación de películas gruesas.

La tinta que se elabora debe tener una consistencia espesa como si se tratara de una pasta. Para lograr esa consistencia se combina el material que se desea depositar con etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) o propilenglicol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ ) y en otros casos se elabora a base de terpineol ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ ) y etilcelulosa ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) como aglutinante<sup>55</sup>, dichos compuestos permitirán la adherencia del material al sustrato en el que se depositará.

## 1.6 Aplicaciones del ZnO en la ciencia de materiales

De acuerdo a los estudios que se han hecho alrededor del ZnO, se puede considerar que es un material que presenta una amplia gama de aplicaciones y que al mismo tiempo no genera ninguna toxicidad.

Debido a sus propiedades químicas y físicas el ZnO es empleado en el campo de la cosmética, como filtro de radiación ultravioleta<sup>56</sup>. Sin embargo el ZnO también presenta buenas propiedades optoelectrónicas y gracias a ello puede ser empleado como transistor acústico<sup>57</sup>. El ZnO es depositado como película gruesa o delgada y puede ser empleado como sensor de gas<sup>58</sup>, el cual comúnmente se puede encontrar en los detectores para fugas de gas y recientemente ha sido empleado para los sensores que se usan en los alcoholímetros. De acuerdo a sus propiedades fotoluminiscentes, puede ser empleado en foto-detectores y láser a base de ZnO<sup>59</sup>.

Por todo lo mencionado anteriormente, se puede asegurar que el ZnO tiene un futuro prometedor para la tecnología y las nuevas aplicaciones para sistemas de detección, como es el caso de los sensores, así también puede ser utilizado como un material que contribuya al desarrollo de celdas solares de última generación. Pero la mejora que se pueda tener en los dispositivos en donde se utilice el ZnO, estarán asociados al método de preparación y dopaje que se utilice para la obtención del semiconductor.

## REFERENCIAS

1. La Química más allá de las moléculas. in (2009).
2. Barron Valencia, J. P. Síntesis y caracterización de cristales de oxiclورو de bismuto por métodos hidrotermal y solvotermal en presencia de diferentes agentes estabilizantes. (2013).
3. Dr. Irina Hussainova. Techniques for Synthesis of Nanomaterials. 1–40 (2014). at <[https://www.ttu.ee/public/m/Mehaanikateaduskond/Instituudid/Materjalitehnika\\_instituut/MTX9100/Lecture11\\_Synthesis.pdf](https://www.ttu.ee/public/m/Mehaanikateaduskond/Instituudid/Materjalitehnika_instituut/MTX9100/Lecture11_Synthesis.pdf)>
4. Wirunmongkol, T., O-Charoen, N. & Pavasupree, S. Simple hydrothermal preparation of zinc oxide powders using thai autoclave unit. *Energy Procedia* **34**, 801–807 (2013).
5. Zanella, R. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Www.Mundonano.Unam.Mx* **5**, 69–81 (2012).
6. Znaidi, L. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **174**, 18–30 (2010).
7. Bursten, B. L. *Brown LeMay Bursten* ®. (2004).
8. Preparación y estudio de películas delgadas con aplicaciones fotovoltaicas. (2008).
9. Shakibaie, M., Forootanfar, H., Golkari, Y., Mohammadi-Khorsand, T. & Shakibaie, M. R. eza. Anti-biofilm activity of biogenic selenium nanoparticles and selenium dioxide against clinical isolates of *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*,

- and *Proteus mirabilis*. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **29**, 235–241 (2015).
10. Ahmed, S., Ahmad, M., Swami, B. L. & Ikram, S. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise. *J. Adv. Res.* **7**, 17–28 (2016).
  11. Khalil, K. A., Fouad, H., Elsarnagawy, T. & Almajhdi, F. N. Preparation and Characterization of Electrospun PLGA / silver Composite Nanofibers for Biomedical Applications. *Int. J. Electrochem. Sci.* **8**, 3483–3493 (2013).
  12. Kaviya, S., Santhanalakshmi, J. & Viswanathan, B. Green synthesis of silver nanoparticles using *Polyalthia longifolia* leaf extract along with D-sorbitol: Study of antibacterial activity. *J. Nanotechnol.* **2011**, (2011).
  13. Jia, J.-L., Xu, H.-H., Li, D.-Q., Ye, W.-H. & Liu, W.-J. Biosynthesis of Silver and Gold Nanoparticles Using Huangdan (*Camellia Sinensis*) Leaf Extract. *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* 00–00 (2014).  
doi:10.1080/15533174.2013.862817
  14. Vega, J. R. & León, E. Síntesis de nanopartículas metálicas a partir de microorganismos. 1–10 (2013).
  15. Tran, Q. H., Nguyen, V. Q. & Le, A.-T. Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **4**, 033001 (2013).
  16. Akhtar, M.S.; Panwar, J.; Yun, Y. S. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnol. Adv.* **31**, 346–56 (2013).

17. Clasicaci, A. N., Qu, E. & Biog, S. 16/8/2016 Quiored - Productos naturales orgánicos. 1–2 (2016).
18. Madhumitha, G., Elango, G. & Roopan, S. M. Biotechnological aspects of ZnO nanoparticles: overview on synthesis and its applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **100**, 571–581 (2016).
19. Loizzo, M. R. *et al.* Evaluation of Citrus aurantifolia peel and leaves extracts for their chemical composition, antioxidant and anti-cholinesterase activities. *J. Sci. Food Agric.* **92**, 2960–2967 (2012).
20. Thitilertdecha, N., Teerawutgulrag, A., Kilburn, J. D. & Rakariyatham, N. Identification of major phenolic compounds from Nephelium lappaceum L. and their antioxidant activities. *Molecules* **15**, 1453–1465 (2010).
21. Sun, Q. *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles using tea leaf extract and evaluation of their stability and antibacterial activity. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **444**, 226–231 (2014).
22. Poli, T. G. & Oble, J. Giovanni Poli Master Paris Centre UE NC 843 2012-2013 Organometallic Catalysis Directed Toward Organic Pre-required Notions for NC 843. (2013).
23. Sundrarajan, M., Ambika, S. & Bharathi, K. Plant-extract mediated synthesis of ZnO nanoparticles using Pongamia pinnata and their activity against pathogenic bacteria. *Adv. Powder Technol.* **26**, 1294–1299 (2015).
24. Lakshmeesha, T. R. *et al.* Reactivity of crystalline ZnO superstructures against fungi

- and bacterial pathogens: Synthesized using nerium oleander leaf extract. *Cryst. Growth Des.* **14**, 4068–4079 (2014).
25. Wang, A. J. *et al.* Apple pectin-mediated green synthesis of hollow double-caged peanut-like ZnO hierarchical superstructures and photocatalytic applications. *Crystengcomm* **14**, 256–263 (2012).
  26. Çolak, H. & Karaköse, E. Green synthesis and characterization of nanostructured ZnO thin films using *Citrus aurantifolia* (lemon) peel extract by spin-coating method. *J. Alloys Compd.* **690**, 658–662 (2017).
  27. Karnan, T. & Selvakumar, S. A. S. Biosynthesis of ZnO nanoparticles using rambutan (*Nephelium lappaceum*L.) peel extract and their photocatalytic activity on methyl orange dye. *J. Mol. Struct.* **1125**, 358–365 (2016).
  28. Stan, M. *et al.* Enhanced photocatalytic degradation properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by using plant extracts. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **39**, 23–29 (2015).
  29. El, S. P. O. R. Universidad nacional autónoma de México. (2011).
  30. Garcés, F. A., Budini, N., Koropecski, R. R. & Arce, R. D. Structural Analysis of ZnO(:Al,Mg) Thin Films by X-ray Diffraction. *Procedia Mater. Sci.* **8**, 551–560 (2015).
  31. Maejima, K., Shibata, H., Tambo, H., Matsubara, K. & Niki, S. Characterization of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O transparent conducting thin films fabricated by multi-cathode RF-magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **518**, 2949–2952 (2010).

32. Zhou, J., Xu, N. & Wang, Z. L. Dissolving behavior and stability of ZnO wires in biofluids: A study on biodegradability and biocompatibility of ZnO nanostructures. *Adv. Mater.* **18**, 2432–2435 (2006).
33. Wu, D. *et al.* Preparation and properties of Ni-doped ZnO rod arrays from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* **330**, 380–385 (2009).
34. Janotti, A. & Van de Walle, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports Prog. Phys.* **72**, 126501 (2009).
35. Wu, D. *et al.* Preparation and properties of Ni-doped ZnO rod arrays from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* **330**, 380–385 (2009).
36. Cerqueira, M. F. *et al.* Raman study of insulating and conductive ZnO:(Al, Mn) thin films. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **212**, 2345–2354 (2015).
37. Zhang, Y. *et al.* Facile preparation of one dimension ZnO/chalcogenide semiconductor heterostructure for efficient photoelectrochemical water splitting. *J. Alloys Compd.* **685**, 581–586 (2016).
38. Harrison, S. E. Conductivity and Hall effect of ZnO at low temperatures. *Phys. Rev.* **93**, 52–62 (1954).
39. Ohtomo, A. *et al.* Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O as a II-VI widegap semiconductor alloy. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2466–2468 (1998).
40. Othman, Z. J., Matoussi, A., Fabbri, F., Rossi, F. & Salviati, G. Optical and structural properties of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O ceramic materials. *Appl. Phys. A* **116**, 1501–1509 (2014).

41. Medina, I., Arámbula, L., Rizo, F. & Loera, A. Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación. *Investig. Cienc.* **45**, 44–49 (2009).
42. García-Ramírez, E. Películas delgadas de TiO<sub>2</sub>+ZnO y sus propiedades fotocatalíticas. (2011).
43. Hernán, A. & Calle, B. Fabricación y caracterización de películas delgadas de óxidos transparentes con aplicaciones ópticas. (2015).
44. Hong, E., Smith, R., Krishnaswamy, S. V., Freidhoff, C. B. & Trolier-McKinstry, S. Residual stress development in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> stacks for piezoelectric microactuators. *Thin Solid Films* **510**, 213–221 (2006).
45. Morales Mejia, J. C. & Almanza, R. Desarrollo de Películas Gruesas de Dioxido de Titanio para la Oxidacion Fotocatalitica Solar de Contaminantes. *Insituto Ing. Univ. Auton. Mex.* 1–4 (2010). at <<http://www.iingen.unam.mx/es-mx/BancoDeInformacion/BancodeImagene s/Documents/DesarrolloPelículasDioxidoTitanio.pdf>>
46. Garcés, P. Identificación de tipo de conductividad por Efecto Seebeck. (2009).
47. Deposition, P. L. Depósito mediante Ablación Láser PLD : descripción.
48. Universidad Nacional De Colombia Sede Medellin ‘ Producción Y Caracterización De Películas En Bicapas De Bc / Bc 2 N Crecidas Por La Técnica De Ablación Láser ’ “ Depósitos De Capas Delgadas De Bc / Bc 2 N Por. (2010).
49. Kelly, P. . J. & Arnell, R. . D. Magnetron sputtering: a review of recent

- developments and applications. *Vacuum* **56**, 159–172 (2000).
50. Tesis, D. Escuela Superior de Propiedades de Películas Delgadas de CdS Depositadas por Baño Químico-Sputtering en celdas solares de CdS / CdTe Especialidad en Física. (2005).
  51. Hammoodi, R. A., Prof, A., Abbas, A. K. & Elttayef, P. A. K. Structural and optical properties of CuO thin films prepared via R . F . magnetron sputtering. *Int. J. Appl. or Innov. Eng. Manag.* **3**, 1–7 (2014).
  52. Lawrence, C. J. The mechanics of spin coating of polymer films. *Phys. Fluids* **31**, 2786–2795 (1988).
  53. Pérez, M. R. Películas Orgánicas Delgadas Preparadas Mediante Diversos Métodos Propiedades Ópticas, Morfológicas Y Eléctricas. *Tese doutorado apresentada à Univ. Córdoba* 331 (2005).
  54. Park, I. S., Li, W. & Manthiram, A. Fabrication of catalyst-coated membrane-electrode assemblies by doctor blade method and their performance in fuel cells. *J. Power Sources* **195**, 7078–7082 (2010).
  55. De la Rubia, M. A. *et al.* Processing parameters for ZnO-based thick film varistors obtained by screen printing\rParámetros de procesamiento para varistores basados en ZnO preparados por serigrafía. *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.* **45**, 154–157 (2006).
  56. Zaera, T. *El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas.* (2004). at

<<http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/9872/tena.pdf?sequence=1>>

57. Ayouchi, R. *et al.* Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* **426**, 68–77 (2003).
58. Weißenrieder, K.-S. & Müller, J. Conductivity model for sputtered ZnO-thin film gas sensors. *Thin Solid Films* **300**, 30–41 (1997).
59. Técnica, L. a, Asistido, C. V. D. & Filamento, P. O. R. Propiedades fotoluminiscentes de películas zno: a-sio. **31**, 59–63 (2011).

# CAPÍTULO 2

## TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 2.1 Técnica de Difracción de Rayos X

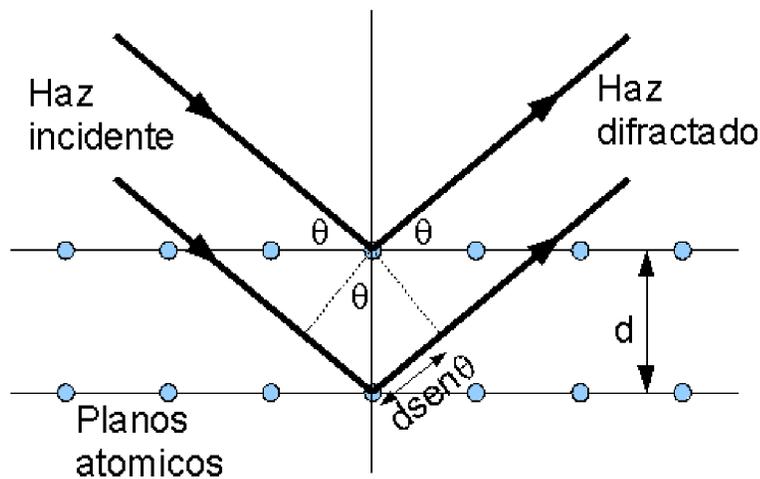
La difracción de rayos X (XRD) es una técnica de análisis no destructiva la cual permite conocer las estructuras y fases presentes en materiales de origen orgánico, inorgánicos y biológicos. La información se produce gracias a la interacción de un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, sobre el material de estudio ya sea en forma de polvo o película<sup>1</sup>.

La técnica de rayos X se basa en radiación electromagnética de longitud de onda corta que es generada por el frenado de electrones de elevada energía que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. La radiación de los rayos X comprende una longitud de onda que se encuentra alrededor de los  $10^{-6}$  nm a  $10^1$  nm. La espectroscopia de rayos X proporciona información acerca de la estructura cristalina del material en estudio, las mediciones detectables se encontrarán alrededor de 0.01 nm a 2.5 nm<sup>2</sup>.

Es importante mencionar que el equipo que se emplea para el análisis estructural se llama difractómetro que se encuentra integrado a un generador de rayos X. Los rayos X son generados por lámparas que funcionan con altos voltajes para permitir que los electrones emitidos por un filamento de tungsteno alcancen niveles electrónicos profundos del blanco. El tubo de rayos X está compuesto por un filamento de Tungsteno de 30 kV cuyo espectro comprende una emisión policromática. Los rayos X empleados para la difracción sobre la

muestra requieren de un monocromador con longitudes de onda ( $\lambda$ ) de  $K_{\alpha 1}$  o  $K_{\alpha 2}$  que inciden en la superficie del material bajo estudio<sup>3</sup>.

Los resultados obtenidos por la difracción de rayos X se interpretan bajo el principio de la Ley de Bragg, en la cual se establece que de un haz monocromático de rayos X, con longitud de onda de la línea  $CuK\alpha 1$  de  $1.54 \text{ \AA}$ , genera sólo algunos valores del ángulo de incidencia ( $\theta$ ), que están determinados por una distancia interplanar ( $d$ ) entre los planos del cristal, tal como se muestra en la Figura 09. Matemáticamente se representa la difracción de rayos X de acuerdo a la relación que se muestra en la ecuación (1):



*Figura 09.* Incidencia del haz incidente sobre el material, se observa la ubicación de la distancia  $d$  de los planos atómicos.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Dónde:

$n$ = número entero que representa el orden de difracción

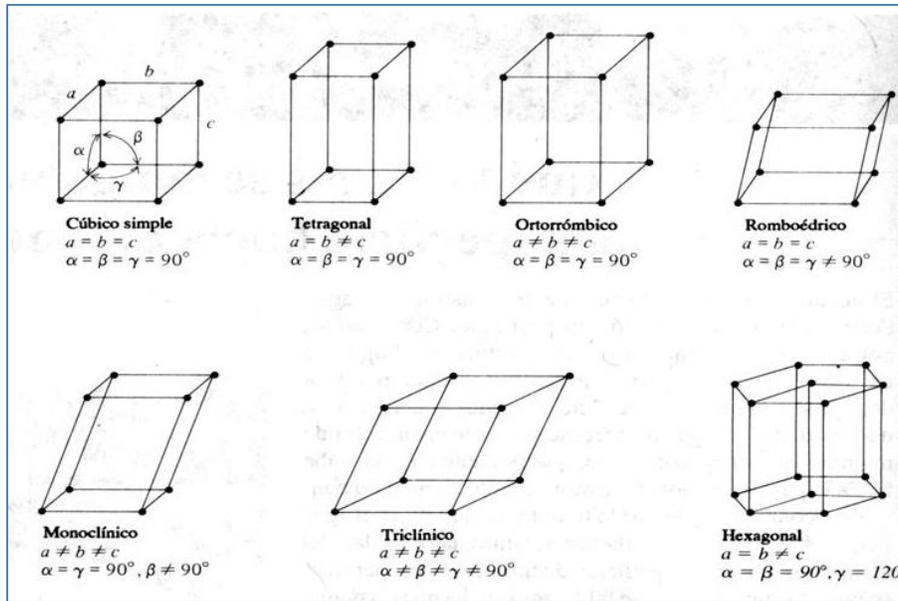
$\lambda$ = Longitud de onda

$d$ = Distancia interplanar

$\theta$ = Ángulo de incidencia

Resultado de todo ello son los ángulos en donde difracta el haz de luz sobre el material, así como los índices de Miller que se representan con las letras  $(h k l)$ , que normalmente se indexan con tres números, con lo que se identifica la posición de los puntos de la red, en donde se encuentran los átomos de la estructura cristalina presente en el material, cada material presenta diferentes estructuras cristalinas, generando un patrón de difracción único<sup>4</sup>.

Utilizando los índices de Miller se puede obtener información acerca de las distancias interplanares de cada sistema cristalino. Existen siete sistemas cristalinos (Figura 10), entre los que se encuentran el sistema cúbico simple en donde los parámetros de red que definen las longitudes de los ejes  $a$ ,  $b$  y  $c$  de una celda unitaria son:  $a=b=c$ . Para la celda tetragonal  $a=b \neq c$ , ortorrómbico  $a \neq b \neq c$ , romboédrico  $a=b \neq c$ ; monoclinico  $a \neq b \neq c$ , triclínico  $a \neq b \neq c$  y para la estructura hexagonal  $a=b \neq c$ . Cabe resaltar que los ángulos interaxiales son diferentes para cada uno de los sistemas<sup>5</sup>.



**Figura 10.** Estructuras cristalinas de una celda unitaria, parámetros de red y ángulos interaxiales.

En el caso del tema que interesa en esta tesis, se considera que para calcular los parámetros de red de una estructura cristalina hexagonal se emplea la ecuación (2). La cual es la ecuación característica que permite conocer la distancia interplanar del sistema hexagonal. Está expresada por un término cuadrático donde  $d$ , es la distancia interplanar de la red cristalina, los parámetros  $h, k, l$ , son los índices de Miller y  $a, c$  los parámetros de red.

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

Relacionando la ecuación (2), con la ecuación de Bragg, (ecuación 1), considerando  $n=1$  que corresponde a una difracción de primer orden,  $\theta$  es el ángulo de difracción de Bragg,  $d$  la distancia interplanar y  $\lambda$  es la longitud de onda de la línea  $\text{CuK}\alpha_1$  1.54 Å. De esta forma se puede conocer las distancias entre planos atómicos en función de la longitud de onda del

haz incidente. Considerando ambas ecuaciones se tiene una relación expresada por la ecuación (3):

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[ \frac{4}{3} \left( \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (3)$$

La ecuación (3) debe cumplir con la condición de la ecuación (4), donde A es una constante:

$$\text{sen}^2\theta = A(h^2 + hk + k^2) \quad (4)$$

Mientras que de la ecuación (4), obtendremos el valor de A que se consideró como una constante, de la forma (ecuación 5):

$$A = \frac{\text{sen}^2\theta}{h^2+hk+k^2} \quad (5)$$

Empleando la ecuación (5) y ecuación (6) donde se despejo  $a$ , se obtuvo la ecuación (7), con que se calcula el parámetro de red  $a$ :

$$A = \frac{\lambda^2}{3a^2} \quad (6)$$

$$a = \sqrt{\frac{\lambda^2}{3A}} \quad (7)$$

Finalmente, para el cálculo del parámetro de red  $c$ , se empleó la ecuación (8):

$$c = l * d \quad (8)$$

Para poder emplearse las ecuaciones (7) y (8) se tomaron en cuenta las siguientes condiciones:

- Son parámetros de una red hexagonal, por lo que los parámetros  $a$  y  $b$  son iguales.
- Para calcular el valor del parámetro  $a$ , se debe contar al menos, con el valor de  $h$  y  $k$ , de los índices de Miller ( $h k l$ )
- El parámetro de red  $c$ , se calcula, si y sólo si, se cuenta con el valor de  $l$ , que se obtiene a partir de los índices de Miller ( $h k l$ ).

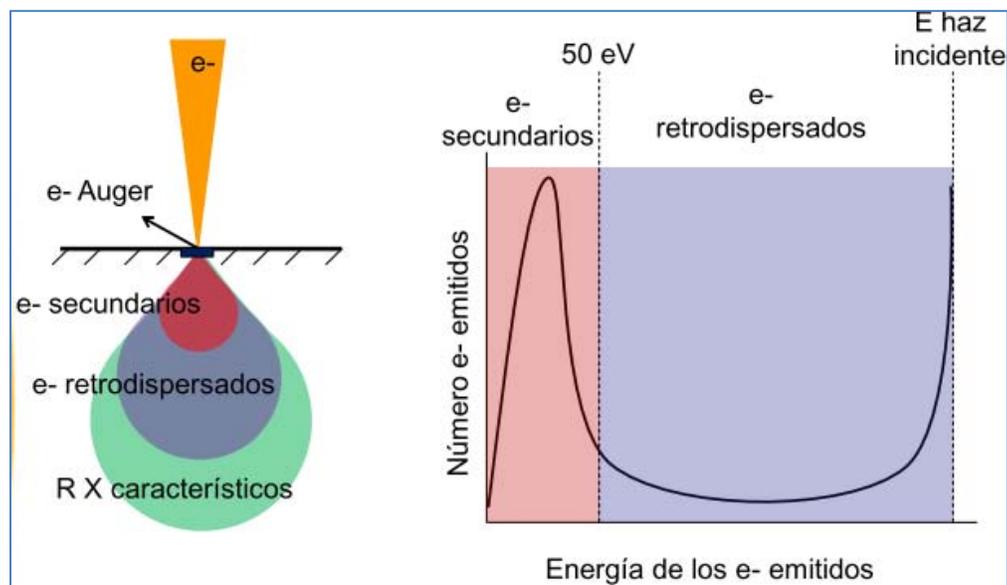
## 2.2 Microscopia electrónica de barrido

La técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), es la encargada de proyectar imágenes mediante la interacción de un haz de electrones que barre superficies y secciones transversales con resolución en la escala nanométrica. Esta incidencia provocará señales, que como principal información será la estructura morfológica del material<sup>6-7</sup>.

El análisis se realiza por medio de un microscopio electrónico de barrido, el cual está compuesto de un cañón de haz de electrones, los cuales inciden en dos lentes que permitirán el control y formación del haz monocromático. El microscopio cuenta con una apertura objetivo en el cual se suprimen los electrones que no forman parte del haz de interacción con la muestra. Posee un conjunto de bobinas que se encargarán del movimiento del haz en dirección de la muestra y durante el tiempo de escaneado de la muestra, lo que permite el conteo de interacciones que genera el material<sup>7</sup>.

Las interacciones que genere el material con el haz incidente producirán electrones secundarios de baja energía  $<50$  eV que son los que logran salir de la superficie del material en estudio para formar la imagen. Los electrones sólo pueden alcanzar una profundidad que se encuentra en el rango de 5 a 500 Å. Se obtiene un haz óptico que tiene que ser superior al haz incidente que interactúa en la superficie del material<sup>8</sup>. Existe otra técnica de microscopía en donde la imagen de la muestra es producida mediante la emisión y detección de electrones retrodispersados (Figura 11). Los electrones retrodispersados son aquellos que logran liberarse de lo más profundo del material, empleándose una energía mayor a 50 eV. La intensidad con la que se generen estos electrones, dependerá del

número atómico del material, cumpliendo la relación en la que se dice que a mayor número atómico mayor será la intensidad generada, la apariencia que generan estas imágenes serán en relación a la nitidez y opacidad de la imagen, es decir aquellas zonas en la que el número atómico sea menor, la imagen tomará un color más opaco, a diferencia de la existencia de un material compuesto con un número atómico mucho mayor<sup>6</sup>.



*Figura 11.* Diagrama de la emisión de electrones secundarios y electrodispersados

El análisis del material se puede realizar en forma de polvo o en película, tal método es considerado como un método no destructible ya que no altera la naturaleza del material.

### **2.3 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X**

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés), es una técnica que forma parte del SEM. Esta técnica se caracteriza por brindar información elemental química presente en la muestra de estudio.

La composición elemental es identificada mediante el bombardeo de electrones sobre el material y al mismo tiempo se emite un espécimen particular. Los elementos químicos son identificados mediante un análisis cuántico en donde se puede conocer los diversos elementos presentes en el material que está siendo estudiado<sup>7</sup>.

La detección de los elementos químicos mediante el espécimen generado a partir de rayos X es el resultado de las interacciones internas de las órbitas del material y con el uso de tablas de energía o longitudes de onda que forman parte del equipo, se realiza el análisis cuántico de composición química. Puesto que se obtienen las transiciones de las líneas de rayos X donde se lleva a cabo este proceso de identificación cuántica, aparecen con las letras mayúsculas K, L o M y las letras griegas  $\alpha$ ,  $\beta$ , etc., describiendo la intensidad de la línea de forma descendente sobre el conjunto de líneas en que compone el análisis completo<sup>9</sup>.

### **2.4 Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

La espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), es una técnica que se emplea para el análisis e identificación de compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos, cuya masa atómica sea mayor a 19, dicho análisis proporciona información para el estudio estructural del material en estudio<sup>10</sup>.

El análisis de FTIR se basa en las vibraciones de los átomos de una molécula; la forma en la que opera el equipo es mediante la radiación infrarroja a través de una muestra, determinando la fracción de la radiación incidente que es absorbida a una porción de energía en particular<sup>11</sup>.

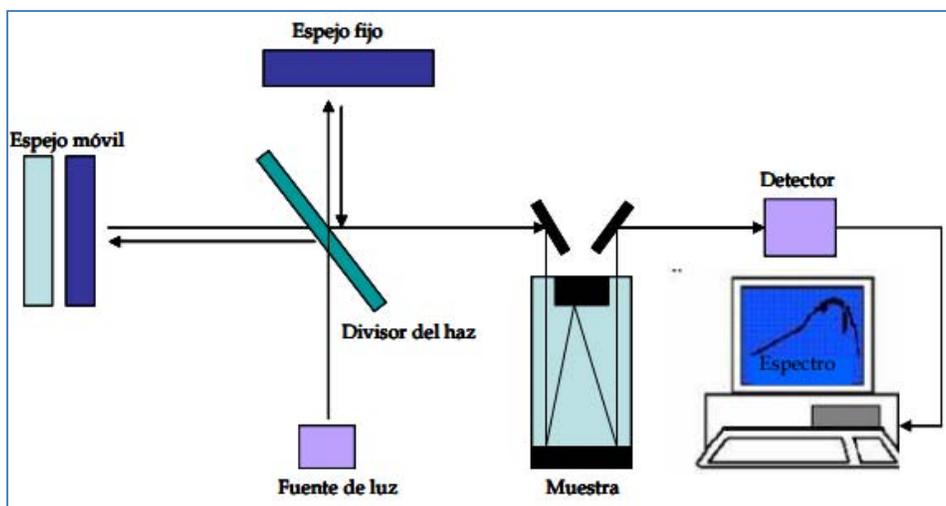
El rango de la radiación en el espectro infrarrojo comprende desde el número de onda que van de 12800 a 10  $\text{cm}^{-1}$ , con longitudes de onda de 0,78 a 1000  $\mu\text{m}$ . De acuerdo al desarrollo experimental y aplicaciones, la región infrarrojo se puede dividir en tres regiones: cercano, medio y lejano. En la Tabla 01 se describe las tres regiones en la que se divide el espectro infrarrojo, así como sus longitudes de onda que comprende cada una de ellas<sup>2</sup>.

**Tabla 01.** Regiones correspondientes al espectro infrarrojo

<b>Región</b>	<b>Intervalo de longitud de onda (<math>\lambda</math>, <math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Intervalo de número de onda (<math>-\nu</math>, <math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Intervalo de frecuencias (<math>\nu</math>, Hz)</b>
<b>Cercano</b>	0.78 a 2.5	12800 a 4000	$3.8 \times 10^{14}$ a $1.2 \times 10^{14}$
<b>Medio</b>	2.5 a 50	4000 a 200	$1.2 \times 10^{14}$ a $6.0 \times 10^{12}$
<b>Lejano</b>	50 a 1000	200 a 10	$6.0 \times 10^{12}$ a $3.0 \times 10^{11}$
<b>La más utilizada</b>	2,5 a 15	4000 a 670	$1.2 \times 10^{14}$ a $2.0 \times 10^{13}$

El espectro que se obtiene será la respuesta de la absorción y transmisión molecular, la cual se representa mediante picos de absorción o emisión de energía, los cuales corresponden a las frecuencias generadas por las vibraciones entre los enlaces de los átomos que componen al material, formando una huella digital de la molécula y con ello es posible realizar varios análisis de identificación de enlaces y compuestos químicos en relación a la información obtenida<sup>12</sup>.

La técnica de FTIR se realiza mediante un equipo llamado espectrómetro, que cuenta con una fuente de radiación infrarroja, en la cual la radiación pasa por un interferómetro, que está integrado por dos espejos donde uno es móvil y el otro es fijo, logrando realizar una división del haz. Dicho haz se divide en dos haces perpendiculares de igual energía los cuales inciden en la superficie de los espejos; dando como resultado la generación de dos ondas las cuales toman direcciones diferentes frente a los espejos, así mismo se obtendrá la reflexión de las dos ondas que al combinarse producen una interferencia entre ellas mismas (Figura 12), generando al final un solo haz que es el que incide y atraviesa la muestra.<sup>13</sup>



*Figura 12.* Diagrama del funcionamiento del FTIR

Como se mencionó anteriormente, la técnica de FTIR cuantifica tanto la radiación absorbida como la transmitida por un material. El hecho de estudiar la energía transmitida permite conocer la estructura molecular de los compuestos a través de sus bandas en el espectro IR. La transmitancia se expresa en porcentaje, de acuerdo a la ec. (8), como el

resultado del cociente entre la intensidad ( $I$ ) de la luz que atraviesa la muestra y la intensidad de la luz incidente ( $I_0$ ). Esto es:

$$T(\%) = 100 \frac{I}{I_0} \quad (8)$$

Mientras tanto, la magnitud de la absorbancia se define como el logaritmo de la intensidad de luz incidente ( $I_0$ ) entre la intensidad ( $I$ ) de la luz que atraviesa la muestra, de acuerdo a la Ley de Beer-Lambert (ecuación 9).

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (9)$$

Como la transmitancia por sí sola no se relaciona con la ecuación (9), se debe considerar la concentración del compuesto, que es la que se utiliza para el análisis cuantitativo, el cual dependerá del grosor ( $L$ ) de la celda que contendrá el material, la absorptividad ( $a$ ) y la concentración del material que se desea cuantificar ( $C$ ). El análisis de materiales por medio de esta técnica se puede realizar cuando el material está en forma de polvo o película.

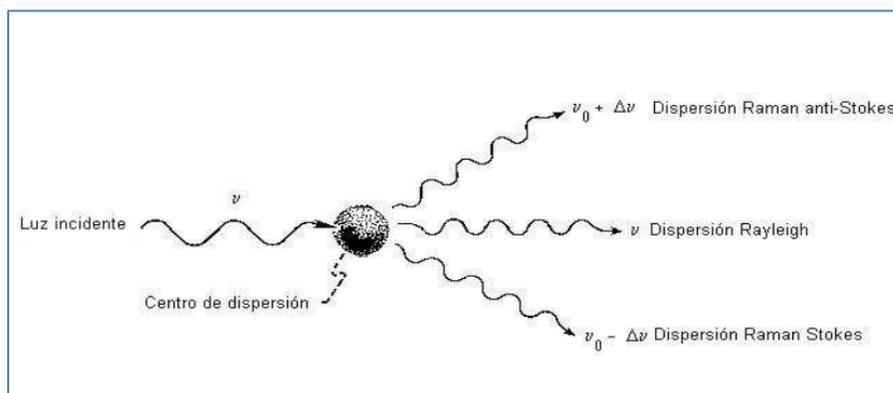
## 2.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica que se emplea para el análisis cuantitativo relacionado con la interacción electromagnética y la materia, permitiendo estudiar la composición de esta última. Dicho análisis consta de suministrar una unidad de energía sobre el material, de la cual una parte es absorbida y el resto es transmitido<sup>14</sup>.

La espectroscopia Raman es la técnica fotónica de alta resolución la cual permite realizar un análisis químico y estructural de compuestos o materiales orgánicos e inorgánicos. Es un estudio que su respuesta se obtiene en pocos segundos. La técnica se fundamenta en el principio de la dispersión de la luz por la presencia de un compuesto o material. En el instante en que incide un haz de luz monocromática o luz láser de frecuencia  $\nu_0$  sobre el material o compuesto, se obtiene que la mayoría la luz se dispersa a una frecuencia igual a la luz incidente y el cambio de frecuencia se presenta en una fracción pequeña como consecuencia de la dispersión debida al material sobre el que se impactó el haz<sup>15</sup>. El tipo de dispersión se puede clasificar como:

- Dispersión elástica o dispersión Rayleigh: Ocurre cuando la mayor parte de la luz del láser que incidió (fotón incidente) en la superficie del material se dispersa, teniendo como resultado la misma frecuencia de la onda incidente. En otras palabras misma energía y misma frecuencia.
- Dispersión inelástica: En este tipo de dispersión existe un cambio de longitud de onda y energía entre el fotón incidente y el que resulta emitido. Este cambio puede ocurrir bajo dos condiciones posibles, una puede darse cuando el fotón transfiere energía a la molécula, y la energía de la radiación dispersada es menor a la incidente, por lo que recibirá el nombre de dispersión Stokes. La segunda condición ocurre cuando el fotón adquiere energía de la molécula por lo tanto la radiación dispersada será mayor al incidente recibiendo el nombre de dispersión anti-Stokes. Por lo que la respuesta corresponde a energías rotacionales, vibracionales y de transición electrónica de la molécula. A estos dos cambios se les conoce como dispersión Raman<sup>16</sup>.

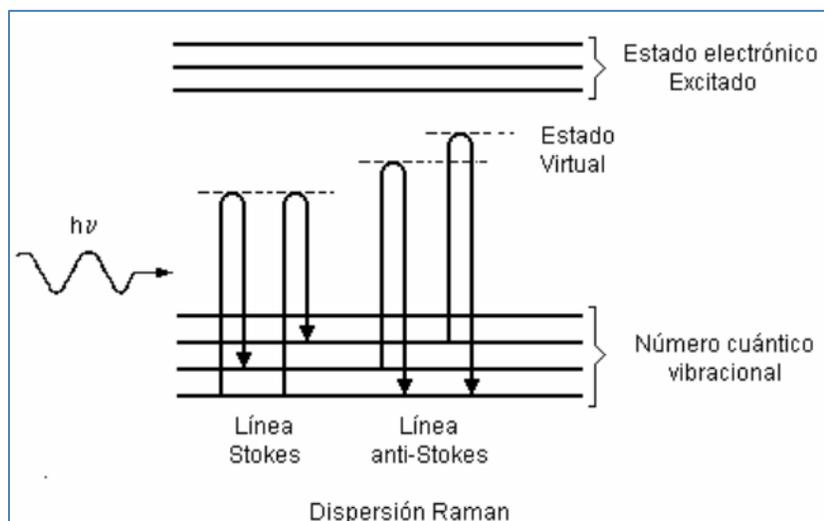
En la figura 13, se muestra el comportamiento de las frecuencias dispersadas por una molécula, observándose la Dispersión Rayleigh, dispersión Raman anti-Stokes y dispersión Raman Stokes.



**Figura 13.** Diagrama de las dispersiones Rayleigh, Raman anti-Stokes y Raman Stokes

Las interacciones mencionadas son identificadas como las perturbaciones del campo magnético de la molécula, es por ello que la dispersión puede denotarse como el estado virtual de baja energía que es la transición electrónica real, creando una interacción de la radiación electromagnética con una nube electrónica polarizable, la cual tiene que cambiar de vibración para que ésta sea activa en Raman<sup>17</sup>.

Sin embargo, en la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es la suficiente como para excitar a la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. En la Figura 14 se muestra el origen de la dispersión, así mismo se observa cuando la molécula alcanza un nivel alto de energía, considerado como el estado virtual; sin embargo, este no llega al estado electrónico excitado<sup>18</sup>.



**Figura 14.** Diagrama energético de una molécula a partir de la dispersión Raman

Considerando al desplazamiento Raman, como la energía que se relaciona con los cambios vibracionales de la moléculas, teniendo un cambio en la polarizabilidad molecular, ( $\alpha$ ) se denomina efecto cuántico, que es el valor del momento dipolar provocado por la fuerza del campo eléctrico ( $E$ ) que causa el dipolo inducido. Este fenómeno se puede calcular a partir de la ecuación (10).

$$P = \alpha E \quad (10)$$

Empleando la teoría electromagnética clásica se puede escribir la ecuación (11), donde  $\nu$  será la frecuencia del fotón y  $t$  el tiempo:

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu t \quad (11)$$

Además, del equilibrio ( $\alpha_0$ ) más los movimientos rotacionales y/o vibracionales, donde  $r_n$  es el máximo desplazamiento de los átomos involucrados se puede escribir la ecuación (12):

$$\alpha = \alpha_0 + \sum \left( \frac{\delta\alpha_n}{\delta r} \right) r_n \cos 2\pi\nu_n t \quad (12)$$

Al sustituir en la ecuación (11), el principio de la polarizabilidad (ecuación 10), se obtiene la ecuación (13), que representa las tres frecuencias de luz emitidas, Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes<sup>17,19</sup>.

$$P = E_0 \alpha_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{1}{2} E_0 \sum \left( \frac{\delta\alpha_n}{\delta r} \right) r_n \{ \cos 2\pi(\nu - \nu_n)t + \cos 2\pi(\nu + \nu_n)t \} \quad (13)$$

## 2.6 Reflectancia Difusa

El principio de esta técnica de caracterización parte de la espectroscopia óptica en donde se absorbe o se emite radiación electromagnética en la región visible. Se pueden calcular parámetros derivados de la transmitancia y absorbancia. Por lo tanto esta espectroscopia estudia la luz reflejada por la superficie del material que se esté analizando, dicha luz reflejada puede ser especular o difusa. La aplicación que se tenga para cada una de ellas será la forma en la que presenta el material a estudiar. El material puede estar en forma de película o en polvos tales como materiales pulverulentos, cristalinos o sólidos intratables, en los rangos espectrales del infrarrojo medio<sup>20</sup>. Es posible relacionar la energía total

reflejada por el material, entre las que se encuentran la reflexión especular y la reflexión difusa<sup>21,22</sup>. Basándose en la teoría propuesta por Kubelka-Munk<sup>25</sup>, se puede emplear la Espectroscopia de Reflectancia difusa. Partiendo de la ecuación de transferencia se deduce que toda la luz incidente y dispersa es perfectamente difusa y por lo tanto solo se consideran dos direcciones opuesta al transporte de la luz; además, la intensidad de la luz varía lo largo de su eje, siendo la aproximación de dos flujos la ecuación de Kubelka-Munk. La ecuación de Kubelka-Munk, describe el comportamiento de la dispersión de la luz establecida por medio de las ecuaciones diferenciales. Donde  $K$  es el coeficiente de absorción y  $S$  el coeficiente de dispersión en las direcciones de  $i$  y  $j$ . La intensidad de la luz que se dispersan dentro de la muestra en cada dirección se describen mediante las ecuaciones (14) y (15):

$$-di = -(S + K)idx + Sjdx \quad (14)$$

$$dj = -(S + K)jdx + Sidx \quad (15)$$

Las ecuaciones (14) y (15) son aplicables cuando el tamaño de partícula es menor o igual a la longitud de onda de la luz incidente. La reflexión difusa no permite la separación de la refracción, difracción y reflexión, conduciendo a un análisis de señales complejas. Si el soporte de la muestra no influye en la reflectancia difusa, y se conoce el grosor y espesor de

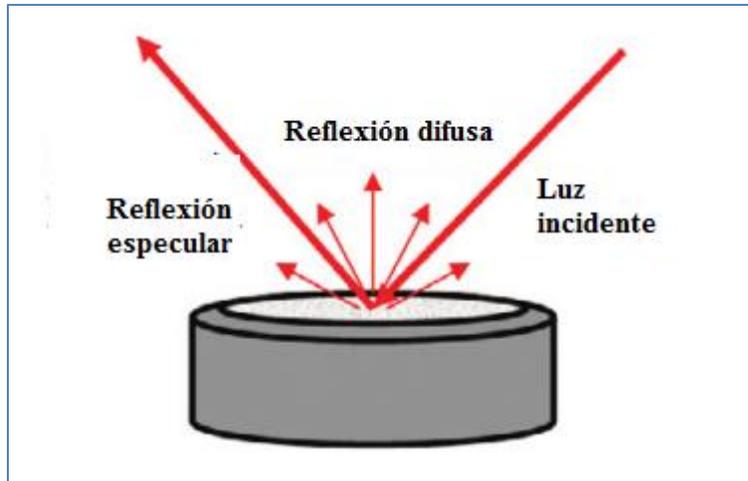
la muestra, entonces la ecuación de Kubelka-Munk (ecuación 16) puede aplicarse para cualquier longitud de onda, y por ende es posible conocer el valor de la reflectancia  $(R)^{23}$ .

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad (16)$$

Por otra parte la transmisión electrónica a través de un semiconductor ya sea de brecha de banda indirecta o directa, está directamente relacionado con su coeficiente de absorción de energía de acuerdo a la ecuación (17), donde  $\alpha$  representa al coeficiente de absorción,  $h\nu$  la energía del fotón,  $E_g$ , la brecha de energía. Mientras que  $A$  es la constante que representa la fracción de electrones que podrán salir de la banda prohibida.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (17)$$

Por otro lado la funcionabilidad del equipo para medir reflectancia difusa, consiste en la proyección focalizada del haz del espectrómetro donde el material que se analiza será reflejado, por consiguientes éste se dispersa y a la vez se transmite por el material analizado, como se muestra en la Figura 15. La luz trasera es reflejada y se dispersa difusamente, logrando se absorbida por la muestra y posteriormente direccionada hacia el detector óptico, permitiendo entonces cuantificar la dispersión difusa. Se considera que toda la luz debe haber sido dispersada en el interior de la muestra y ser retornada a la superficie<sup>20</sup>.



*Figura 15.* Representación esquemática de la reflectancia difusa

## **2.7 Foto-respuesta**

La foto-respuesta es una técnica que como tal, describe el comportamiento de la generación de los electrones libres al aplicar un voltaje (V), y como respuesta a una excitación lumínica o bajo oscuridad. Estos efectos se observan en estado transitorio, es decir en cortos periodos de tiempo. Sin embargo la foto-respuesta puede ser entendida como la foto-conductividad o foto-resistividad del material bajo estudio.

### **2.7.1 Foto-conductividad y foto-resistividad**

Los fenómenos óptico y eléctrico obtenidos por la técnica de foto-respuesta, se conocen como respuesta de foto-conductividad. Esta técnica experimental consiste estudiar las variaciones de la conductividad de un material debido a la absorción electromagnética de luz ultravioleta, radiación gamma o inclusive, luz visible. Mediante la iluminación de la

muestra se provoca que sus electrones sean excitados, moviéndose de la banda de valencia a la banda de conducción, creando portadores de carga libres que contribuyen a la conductividad intrínseca del material, logrando aumentar o disminuir la conductividad<sup>24</sup>.

La conductividad eléctrica de un semiconductor viene representada por la ecuación (18), donde  $\sigma_0$  es la conductividad en oscuridad, la movilidad de electrones y huecos se establece por  $\mu_{np}$ . Además, la densidad de electrones y huecos en equilibrio se denotan por  $n$  y  $p$ .

$$\sigma_0 = e(n \mu_n + p \mu_p) \quad (18)$$

Al incidir en el semiconductor una radiación luminosa, esta puede ser absorbida, dando paso a la generación de portadores libres, observándose un cambio en la conductividad, de acuerdo a las ecuaciones (19) y (20), donde  $\Delta n$ ,  $\Delta p$ , serán la variación de electrones y huecos.

$$\sigma = eI(n + \Delta n)\mu_n + (p + \Delta p)\mu_p \quad (19)$$

$$\sigma_p = \sigma - \sigma_0 = e(\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p) \quad (20)$$

Por lo tanto, existe una generación de pares electrón-hueco que transitan de la brecha de valencia a la brecha de conducción. Esto ocurre cuando la energía de los fotones que inciden sobre la superficie del material es igual o mayor a la brecha de energía<sup>25</sup>.

Y es por medio de las transiciones electrónicas como se genera la fotoconductividad y con ello se relaciona a la foto-corriente. Todas las relaciones de conductividad pueden ser

descritas mediante la Ley de Ohm (ecuación 21), en donde la resistencia ( $R$ ), es el cociente del voltaje ( $V$ ) aplicado y la corriente ( $I$ ) generada.

$$R = \frac{V}{I} \quad (21)$$

Por lo que la foto-resistividad ( $\rho$ ) descrita en la ecuación (22), es el cociente del producto de la resistencia volumétrica ( $R$ ), el área transversal ( $A$ ) de la película, el espesor ( $d$ ) de la muestra, dividido entre la longitud ( $l$ ) de la película.

$$\rho = \frac{R \cdot A \cdot d}{l} \quad (22)$$

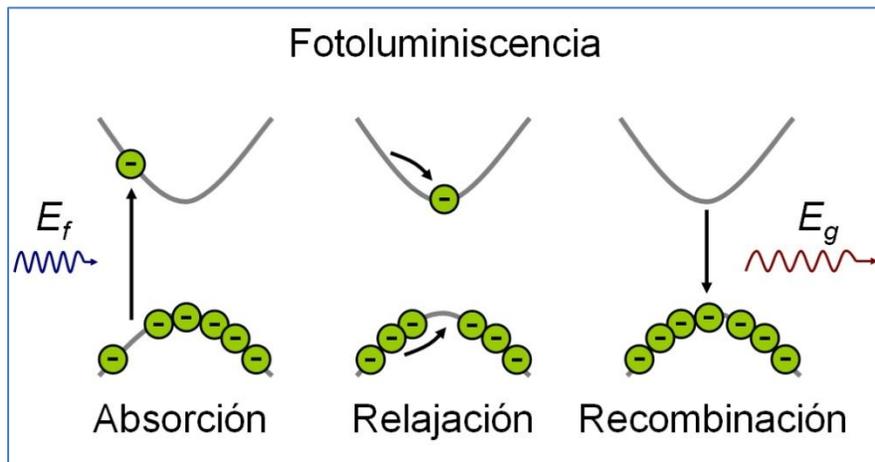
El inverso de la foto-resistividad será la foto-conductividad ( $\sigma$ ), que viene dada por la ecuación (23).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (23)$$

Es importante mencionar que para realizar esta técnica de caracterización, el material estar ser depositado en forma película y adicionar contactos eléctricos que normalmente están basados en tinta de plata o de carbón.

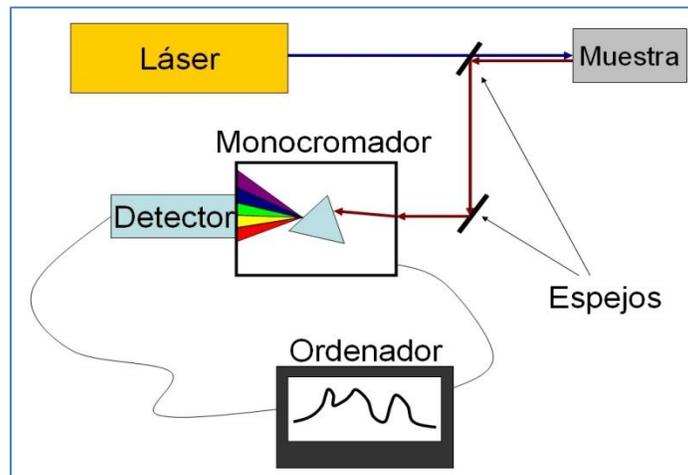
## 2.8 Fotoluminiscencia

La técnica de fotoluminiscencia es una técnica no destructiva, la técnica se basa en sondear la estructura de los materiales, es decir se hace incidir una luz sobre la muestra donde se absorber la luz y ocurre un fenómeno de foto-excitación, que es cuando los átomos del material pasan a un estado electrónico superior y liberan fotones. Por otra parte pueden retroceder o bajar un nivel de energía una vez que los fotones sean relajado (figura 16).



*Figura 16.* Descripción del efecto de fotoluminiscencia

El equipo empleado para realizar la fotoluminiscencia es a través de fuentes de láser, puesto que emiten energía de forma determinada así mismo la luz que este emite es intensa y en forma recta, esto favorece el análisis puesto que el haz será mejor dirigido a los espejos que dirigirán el haz hasta la muestra, que una vez que incida sobre la superficie del material ocurre el fenómeno de fotoluminiscencia y las luz que emita la muestra será recolectada por unas lentes y dirigida hacia un monocromador<sup>26,27</sup> (figura 17).



*Figura 17.* Esquema del funcionamiento de equipo de fotoluminiscencia

Con la ayuda de esta técnica es posible identificar la región en la que se emite luz una vez que ha sido excitada la muestra mediante un láser y de esta forma es posible calcular su brecha de energía. Es importante mencionar que la fotoluminiscencia en el visible para algunos materiales es diferente que en el UV, esto se debe que la fotoluminiscencia en el visible a diferencia del ultravioleta, los fenómenos pueden ocurrir banda a banda, incluyendo estados rasantes o por defectos excitónicos<sup>28</sup>.

## 2.9 Efecto Seebeck

Esta técnica es empleada para determinar el tipo de conductividad del material, dicha técnica consiste en la generación de una diferencia térmica mediante una diferencia de potencial eléctrico, cuando la corriente se conduce mediante dos metales similares que están conectados entre dos uniones<sup>29</sup>.

Por lo tanto el efecto Seebeck, crea una diferencia de temperatura entre semiconductores o metales diferentes, y es ahí donde se producen efectos de arrastre de fonones o por difusión de portadores. El primer efecto relacionado al arrastre de fonones ocurre cuando se mueven en sentido contrario al gradiente térmico, eso se debe a la interacción de electrones o portadores de carga eléctrica en el material. Por otra parte, el caso de arrastre térmico ocurre cuando los electrones de los metales, huecos y electrones de los semiconductores se difunden al extremos de un conductor, a una temperatura diferente del otros extremo, es decir los portadores al estar en una región caliente se difundirán al extremo de la región fría, mientras que los portadores de la región fría se difundirán hacia la región caliente, es por este efecto que se puede determinar la conductividad del materia, donde la región de calor conducirá electrones del tipo n hacia la región fría y los huecos del tipo, fluirán en dirección de la región caliente<sup>30,31</sup>.

## Referencias

1. Nanomateriales, D. Métodos de caracterización. 379–392 (1992).
2. Universidad Nacional de la Plata. Técnicas de Caracterización. Conceptos Generales. Capítulo IV. *Sedici* (2012).
3. Bragg, L. E. Y. D. E. Difracción de rayos x. *Elements* 52–54 (1895).
4. Ita, A. De & Torre, D. Ita de la.
5. Guillén, M. V. L. Estructura Y. 1–20
6. Departamento, I. M. Microscopio electrónico de barrido (SEM). *Itesm* 5 (2004).
7. García-Ramírez, E. Películas delgadas de TiO<sub>2</sub>+ZnO y sus propiedades fotocatalíticas. (2011).
8. González, F. J. Caracterización de Materiales. Microscopía electrónica de barrido (SEM). 1–18 (2008).
9. University of California. Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS ). 1–12 (2015).
10. Y, C. I. AGUA Y DEL TERRENO . MÉTODOS DE ANÁLISIS QUÍMICO  
TEMA : ESPECTROSCOPIA INFRARROJA 1-Fundamentos . José Luis Serrano  
Martínez Espectroscopia infrarroja.
11. Stuart, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Methods* **8**, (2004).

12. Nicolet, T. & All, C. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. *A Thermo Electron Bussines* 1–8 (2001).
13. Madrid, M. I. & Cooper, J. Universidad de murcia. *Pnas* **281**, 1–30 (2007).
14. Ochando, I. M. Espectroscopía Raman : Fundamentos Y Aplicaciones.
15. Sala, O. Capítulo 1: Fundamentos de espectroscopía Raman. *Fundam. da espectroscopía Raman e no infravermelho* 10–34 (1996).
16. Trigo, J. A. H. Teoria i experimentació en espectroscòpia Raman modular amb fibra òptica aplicada a l' anàlisi de pigments ( Theory and experiment in modular Raman spectroscopy. 132 (2011).
17. Para, N. & Fabricaci, L. a. Hector Santiago Hernández.
18. Krahling, M. D. Fourier Transform Raman Spectroscopy. **40**, 7485–7488 (1987).
19. Lacconi, G. I. Fundamentos y aplicaciones de la espectroscopia raman en sistemas electroquimicos.
20. Reflectance, D. & Samples, P. *Diffuse Reflectance – Theory and Applications*.
21. Ynbo, S. B. Síntesis y Caracterización del nuevo Síntesis y Caracterización del nuevo.
22. Bennett, J. M. Recent developments in surface roughness characterization. *Meas. Sci. Technol.* **3**, 1119–1127 (1992).
23. Escobedo Morales, A., Sánchez Mora, E. & Pal, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Rev. Mex.*

*Física S* **53**, 18–22 (2007).

24. Hasan Farooqi, M. M. & Srivastava, R. K. Structural, optical and photoconductivity study of ZnS nanoparticles synthesized by a low temperature solid state reaction method. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **20**, 61–67 (2014).
25. O’Leary, S. K., Johnson, S. R. & Lim, P. K. The relationship between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum of an amorphous semiconductor: An empirical analysis. *J. Appl. Phys.* **82**, 3334 (1997).
26. Peter Y.Yu, M. C. *Fundamentals of Semiconductors*.
27. Skoog, D. A. & Crouch, S. R. *Principios de análisis instrumental*.
28. Pereyra, J. Propiedades Ópticas de Materiales Nanoestructurados : Transmitancia y Fotoluminiscencia . (Facultad de ciencias, Universidad de la Republica ,Montevideo Uruguay).
29. Cid Sarria, S. & Rodríguez Rebelo, F. Termoelectricidad . Aplicación de las placas Peltier a la generación de energía eléctrica en plataformas. 1–15 (2012).
30. Wikipedia. Thermoelectric effect. *Wikipedia* 1–9 (2010).  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/00726-9>
31. Radhakrishnan, R. A Review of: ‘ *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano* , D.M. Rowe (editor)’. *Mater. Manuf. Process.* **23**, 626–627 (2008).

# CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

## 3.1 Metodología para la Preparación del ZnO mediante Biosíntesis

La síntesis del ZnO se realizó a partir de la extracción de la sustancia activa del Perejil (*Petroselinum crispum*) que actuó como agente reductor en el proceso de síntesis. Por otra parte se utilizó la sal precursora Nitrato de Zinc hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) marca FERMONT para obtener Óxido de Zinc (ZnO). En la Figura 18 se muestran los materiales utilizados para la biosíntesis de ZnO



**Figura 18.** a) Se muestra el *Petroselinum crispum* (perejil) empleado para la extracción. b) Sal precursora  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Nitrato de Zinc hexahidratado) marca FERMONT con 99 % de pureza.

### 3.2 Extracción de la sustancia activa del perejil

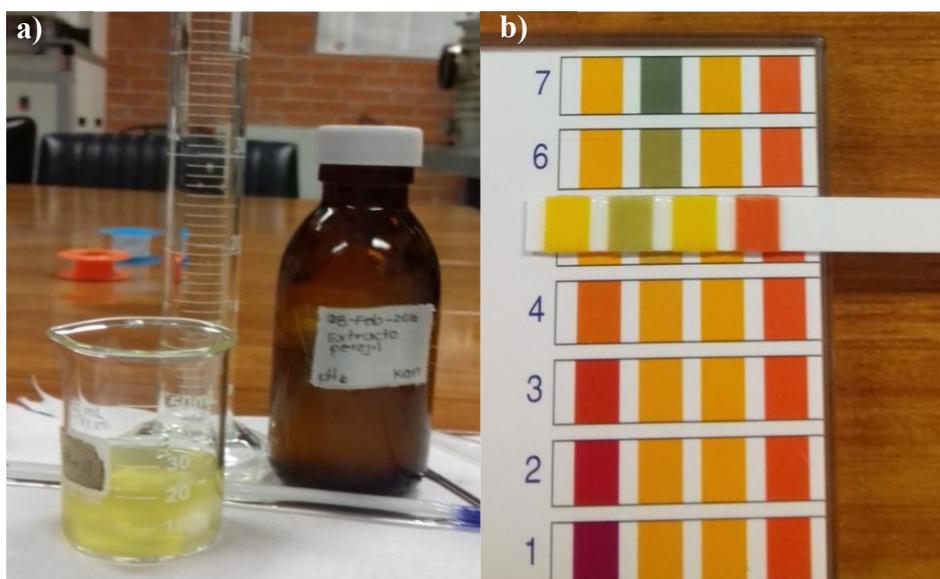
Para obtener la extracción de la sustancia activa del perejil, se utilizaron 20 gr de hojas de Perejil (*Petroselinum crispum*) finamente picados, los cuales fueron colocados en un sistema de reflujo en 100 ml de agua desionizada ( $H_2O$  DI). Se utilizó un condensador tipo serpentín y el recirculador FC 06 de la distribuidora SEV-PRENDON, esto con la finalidad de minimizar las pérdidas por evaporación. En la Figura 19 se aprecia cómo es montado el sistema, el cual se mantuvo rotando a 350 rpm de agitación en el transcurso de 60 minutos.



**Figura 19.** a) Condensador tipo serpentín, b) Recirculador FC 06.

Transcurridos los 60 minutos, se realizó la separación de la parte líquida y sólida del perejil. Como resultado del sistema de reflujo se obtuvo una infusión de color amarillo, con un pH 6 que fue medido con tiras indicadoras pH-FIX 0-14. Dicho proceso se muestra en la Figura 20. Se observó el color obtenido de la infusión, el cual es un indicador de la

presencia de clorofila en la infusión, así mismo se dejó enfriar la infusión; cabe hacer mención que el extracto una vez de ser usado puede ser guardado en refrigeración a 8 °C para posteriores síntesis sin una fecha de caducidad.



**Figura 20.** a) Se muestra el color que se obtiene de la infusión. b) Se muestra el pH medido con tiras indicadoras pH-FIX 0-14

### 3.3 Síntesis del ZnO empleando extracto de perejil en un sistema abierto

El proceso de síntesis se realizó de dos formas las cuales llamaremos (i) Síntesis en sistema abierto, siendo la primera forma en la que se sintetizó, y (ii) Síntesis por medio de un sistema cerrado.

Para la primer síntesis que se realizó en un sistema abierto, se utilizaron 20 ml del extracto de perejil (infusión), la cual se calentó a 60 °C en un vaso de precipitado, una

vez que alcanzó la temperatura, se agregaron 2 grs de la sal precursora de Nitrato de Zinc hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) marca FERMONT. En la Figura 04 se observa que una vez que se agregó el  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , la infusión cambio de color en relación a la observada en la en la Figura 21. Dicha solución permaneció en agitación constante a 350 rpm, por 20 minutos.



**Figura 21.** Cambio de color de la infusión indicando visualmente la síntesis de  $\text{ZnO}$ .

Una vez transcurridos los 20 minutos, se midió el pH de la solución el cual fue de 4. Posteriormente se aumentó la temperatura a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  con una agitación constante de 350 rpm. Bajo esas condiciones permaneció la síntesis por un tiempo de 12 horas. En el transcurso de las 12 horas, la solución se aforó cada 15 minutos con una cantidad de 3ml a 5ml de agua deionizada que se encontraba a  $85\text{ }^\circ\text{C}$ , la misma temperatura en la que se mantuvo la

reacción, esto es con la finalidad de mantener el volumen inicial del sistema. Se midió el pH con tiras indicadoras pH-FIX 0-14 cada hora, indicando el momento en donde se observó un cambio del pH inicial de 4 a un pH final de 3 (información contenida en la Tabla 01). La intención de monitorear el cambio en la acidez de la reacción, fue con la finalidad de identificar en qué tiempo se llevaba a cabo la reacción cinética de reducción para obtener el material sintetizado. De acuerdo a lo que se muestra en la Tabla 02, en las primeras dos horas se lleva a cabo la reacción y en las posteriores diez horas, el pH permaneció estable. Esta información servirá para que en un futuro se pueda plantear la cinética de reacción y el mecanismo asociado a la reducción de los precursores para la obtención del ZnO impurificado (ZnO:Mg).

A medida que el tiempo de síntesis transcurrió, la solución cambiaba de color. Considerando que al inicio de la síntesis la solución tenía un color amarillo claro, fue cambiando a un color café como se muestra en la Figura 05. La Figura 22(a) muestra el instante cuando se agregó la sal de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . La Figura 5(b) muestra el cambio de color que se obtuvo después de las dos primeras horas y en Figura 5(c) se observa el color final de la síntesis al término de las 10 de reacción.

Tabla 02. Aforamiento cada 15 minutos, así como el pH obtenido cada hora

HORA	pH	1/4 HORA	2/4 HORA	3/4 HORA	1 hora
1	4	3 ml	3 ml	3 ml	4 ml
2	3	5 ml	4 ml	5 ml	5 ml
3	3	5 ml	4 ml	4 ml	5 ml
4	3	5 ml	4 ml	5 ml	4 ml
5	3	4 ml	4 ml	5 ml	5 ml
6	3	5 ml	3 ml	4 ml	5 ml
7	3	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml
8	3	5 ml	4 ml	5 ml	5 ml
9	3	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml
10	3	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml
11	3	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml
12	3	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml

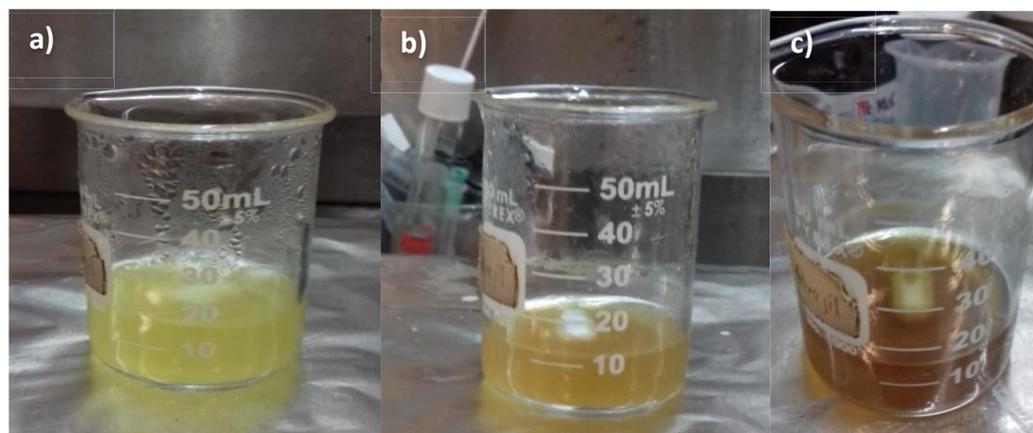
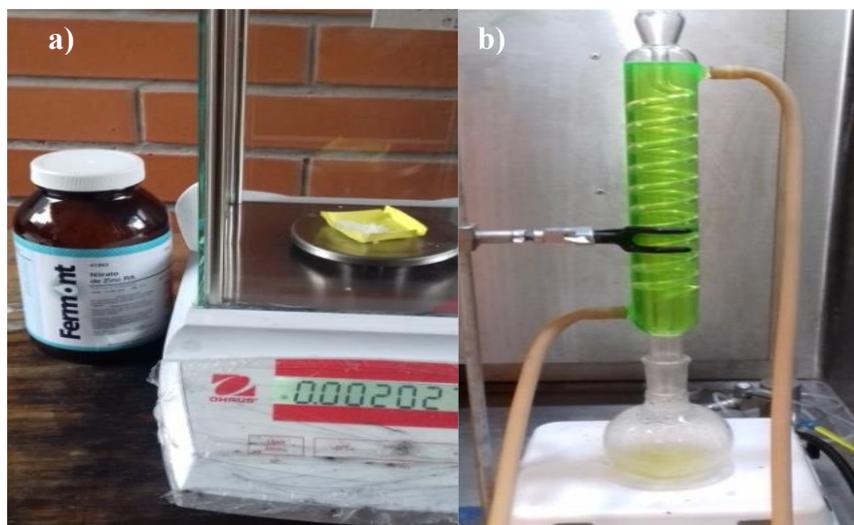


Figura 22. a) Color de la solución al momento de incorporar  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . b) Color de la solución en la segunda hora de la síntesis. c) Color de la solución al finalizar la síntesis.

### 3.4 Síntesis de ZnO empleando extracto de perejil en un sistema cerrado

La segunda forma de síntesis se le llamó síntesis por sistema cerrado en la cual se utilizaron 20 ml del extracto de perejil (infusión), la cual se colocó en un matraz de bola, dicha infusión se calentó a 60 °C, una vez que se alcanzó la temperatura se le agregaron 2 grs de la sal precursora de Nitrato de Zinc hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) marca FERMONT, dicha solución se dejó en agitación 350 rpm, por 20 minutos, el pH inicial de la solución fue de 4.

Una vez que transcurrieron los 20 minutos, el sistema que contiene la solución del extracto con el  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Figura 23), se acondicionó a un acoplamiento de sistema cerrado (reflujo). Para este sistema se utilizó un condensador tipo serpentín y el recirculador previamente indicado. Dicho sistema se mantuvo en agitación a 350 rpm, a una temperatura de 80 °C por 12 horas. Al finalizar las 12 horas en este sistema, el pH se midió teniendo un valor de 4.



**Figura 23.** a) Sal precursora  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  marca FERMONT. b) Sistema de biosíntesis en reflujo del ZnO durante 12 horas.

### **3.5 Síntesis de ZnO empleando agua deionizada**

La síntesis del ZnO con agua, se realizó sin la presencia del extracto del agente reductor (extracto de perejil) y se elaboró solo con H<sub>2</sub>O DI (agua desionizada), esto fue bajo el procedimiento de sistema cerrado, donde se utilizaron 20 ml de H<sub>2</sub>O DI la cual se calentó a 60 °C, una vez que el agua alcanzó la temperatura se agregaron 2 grs de sal precursora Nitrato de Zinc hexahidratado (Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) marca FERMONT. Dicha solución se mantuvo en agitación a 350 rpm con la temperatura mencionada, transcurridos los 20 minutos se acoplo el sistema cerrado o reflujo, aquí la solución se mantuvo por 12 horas, al finalizar las 12 horas, se retiró del sistema cerrado, se midió el pH cuyo valor correspondió a 4.

### **3.6 Secado de los materiales obtenidos por síntesis a partir de extracto de perejil y agua**

El procedimiento de secado de los materiales fue el mismo para el ZnO sintetizado en agua (ZnO<sub>(a)</sub>) o mediante biosíntesis (ZnO<sub>(p)</sub>). El secado se realizó una vez que transcurrieron las 12 horas del proceso de síntesis del ZnO<sub>(p)</sub> y ZnO<sub>(a)</sub>. Las soluciones fueron entonces colocadas en la parrilla a temperatura de 60 °C y bajo agitación.

El tiempo en el que las soluciones permanecieron en la parrilla dependió de la rapidez con la que evaporó el líquido presente, sin embargo antes de que este se agotara, se midió el pH el cual correspondió a un valor de 2, ello fue producto de la alta concentración de subproductos de la síntesis, cuando el líquido se estaban agotando. A medida que el líquido

empezaba a agotarse en la solución, surgió una capa espumosa dentro de la solución, dicha capa era de color amarillo, tal como se muestra en la Figura 24. Cuando el líquido era poco dentro de la solución, la capa espumosa de color amarillo iba aumentando y al mismo tiempo se observó el desprendimiento de gas color anaranjado, característico del ácido nítrico; una vez que se evaporó el líquido, la espuma que se había formado en el transcurso de la evaporación del líquido desapareció y se formó una pasta húmeda que se dejó secar hasta que tuviera la apariencia de polvos (Figura 25). El polvo polvo fue el resultado de las síntesis elaboradas de  $ZnO_{(p)}$  y  $ZnO_{(a)}$ , para posteriormente ser sometida a tratamiento térmico.



**Figura 24.** Proceso de secado y formación de espuma amarilla.



*Figura 25.* Proceso de secado total de los productos de la síntesis.

### **3.7 Tratamiento térmico del ZnO obtenidos por agua deionizada y extracto de perejil**

El tratamiento térmico del  $Zn_{(a)}$  y  $ZnO_{(p)}$ , consistió en recolectar tanto el polvo de  $Zn_{(a)}$  y  $ZnO_{(p)}$  obtenidos del secado y los polvos se colocaron dentro de un horno tubular THERMO SCIENTIFIC LINDERBERDG BLUE M, de tubo de cuarzo (Figura 26), donde los materiales  $Zn_{(a)}$  y  $ZnO_{(p)}$  de forma separada, para evitar contaminación de las muestras, se colocaron en el interior del tubo en un vaso de precipitado de 10ml, dicho calentamiento del horno empezó con una rampa de 20 °C por minuto hasta alcanzar la temperatura de 400 °C que es la deseada para el tratamiento de los materiales de  $Zn_{(a)}$  y  $ZnO_{(p)}$  y, una vez que se alcanzó esa temperatura, se dejó por un tiempo de 2 horas. Este procedimiento se realizó en presencia de aire, transcurrido el tratamiento térmico (Figura 27), se observó que el tratamiento provocó un cambio en la apariencia del material,

volviéndolo más fino y sobre todo en el caso del  $\text{ZnO}_{(p)}$ , se modificó el color, es decir del color amarillo intenso que tenía paso a un color amarillo tenue.



**Figura 26.** a) El material que sería sometido a tratamiento térmico. b) Equipo THERMO SCIENTIFIC LINDERBERDG BLUE M que se empleó para dicho tratamiento.



**Figura 27.** Muestras de  $\text{ZnO}$  tratados térmicamente.

### **3.8 Formación de película para la caracterización del $ZnO_{(a)}$ y $ZnO_{(p)}$**

La forma que se obtuvo el material de  $ZnO_{(a)}$  y  $ZnO_{(p)}$  fue en polvos, por lo que para sus respectivas caracterizaciones electro-ópticas, el material tuvo que ser depositado en forma de película, empleando la técnica de serigrafía, logrando depósitos sobre vidrio Corning.

### **3.9 Lavado de vidrio Corning para la formación de película**

El sustrato empleado fue vidrio Corning, el cual se cortó de 2.5 cm por 2.5 cm, primero se lavó el sustrato con detergente líquido para laboratorio, y se enjuagó con agua deionizada, una vez que se lavó con el detergente, se colocaron los vidrios en un frasco con metanol y se colocó en baño ultrasónico por media hora, transcurrida la media hora, se cambiaron los vidrios pero ahora a un frasco con acetona que también se dejó en baño ultrasónico por media hora, posteriormente los vidrios se secaron con una secadora y estuvieron entonces listos para proceder a la preparación de las películas de  $ZnO$ .

### **3.10 Serigrafía para la formación de películas a partir de polvos**

Se depositaron los materiales sintetizados  $ZnO_{(p)}$  y  $ZnO_{(a)}$  por medio de la técnica de serigrafía, utilizando para ello 200 mg de  $ZnO_{(p)}$  y  $ZnO_{(a)}$ , 40mg de Etilcelulosa ( $CH_2CH_3$ ) marca ALDRICH 99% de pureza, el cual se pulverizó finamente para poder agregar 0.1  $\mu$ l de Etanol ( $C_2H_6O$ ) marca FERMON y 0.5  $\mu$ l Terpeneol ( $C_{10}H_{18}O$ ) Marca ALDRICH, esto se mezcló hasta lograr una consistencia espesa de los materiales mezclados, tal como se

muestra en la Figura 28. Se debe mencionar que la Etilcelulosa y el Terpeneol, marca ALDRICH, actuaron en la mezcla como aglutinantes para realizar la serigrafía. Cabe aquí mencionar que se utilizó ZnO comercial (marca Aldrich 99% de pureza) como patrón de referencia o blanco ( $ZnO_{(c)}$ ), de los materiales sintetizados, y con ello fue posible establecer patrones de comparación en todas las caracterizaciones que se les realizaron al  $ZnO_{(p)}$  y  $ZnO_{(a)}$ .



**Figura 28.** Solución de  $ZnO_{(p)}$  con  $CH_2CH_3$  (Etilcelulosa) y  $C_{10}H_{18}O$  (Terpineol).

Una vez que se obtuvo la mezcla de los materiales de  $ZnO_{(c)}$ ,  $ZnO_{(a)}$  y  $ZnO_{(p)}$ , como se muestra en la Figura 29, se utilizó una malla para serigrafía de 90 hilos por  $cm^2$  (Figura 30), la cual permaneció sujeta a la mesa de bisagras para serigrafía. En dicha malla se colocó la mezcla elaborada con los materiales, de tal forma que cubriera aproximadamente el área del vidrio Corning. El material que se colocó en la superficie de la malla se deslizó

sobre la misma superficie de la malla con ayuda del rasero de goma, de tal forma que los orificios quedaran cubiertos por el material a depositar; mientras que los vidrios Corning mediante el uso de cinta adhesiva, permanecieron sujetos a la superficie de la mesa de serigrafía, esto con el fin de evitar movimiento y facilitar el deposito del material. Una vez que los orificios quedaron cubiertos por el material, la malla se deja caer sobre los vidrios y nuevamente con el uso del rasante de goma, se deslizó el material que cubría los orificios de la malla, permitiendo el paso del material a través de los orificios de la malla.

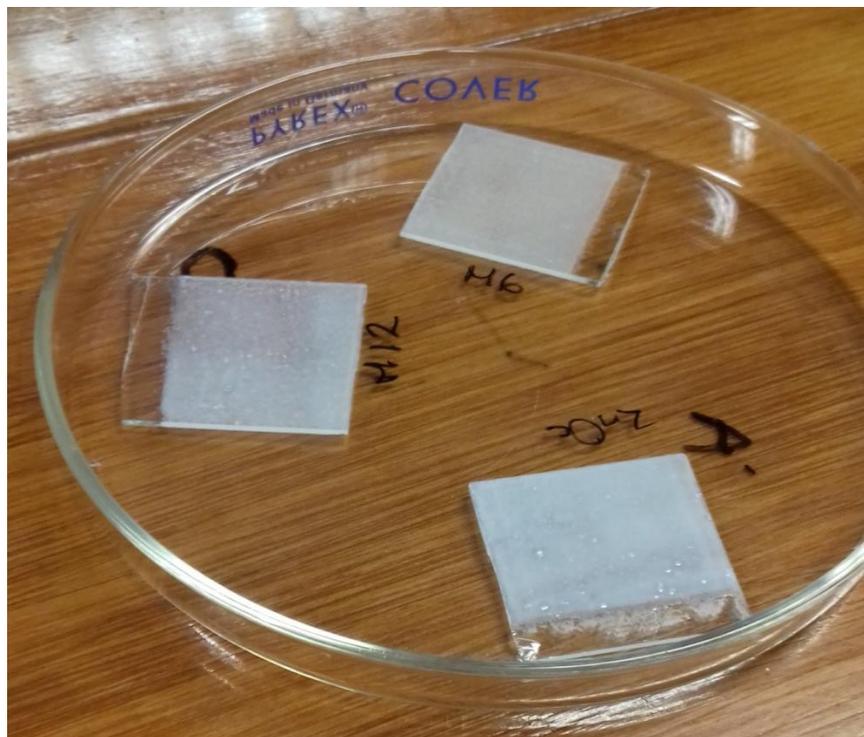


**Figura 29.** Pastas obtenidas para la elaboración de la película por la técnica de serigrafía. M6 corresponde al  $ZnO_{(p)}$ , M12 al  $ZnO_{(a)}$  y ZnOc al  $ZnO_{(c)}$ .



*Figura 30.* Malla y el rasante utilizado para la formación de película, la malla consta de 90 hilos por cm<sup>2</sup>.

Una vez obtenida las películas por medio de la técnica de serigrafía, dichos vidrios se colocaron en el interior del horno tubular THERMO SCIENTIFIC LINDERBERDG BLUE M, a 60 °C, por 20 minutos, para eliminar los residuos orgánicos de los aglomerantes empleados. En la figura 31, se puede apreciar la apariencia de las películas después del tratamiento aplicado para la eliminación de residuos.



**Figura 31.** Películas formadas sobre el vidrio Corning después del tratamiento para eliminación de residuos.

# Capítulo 4

## Resultados

### 4.1. Análisis de difracción de rayos X (XRD)

Los estudios de difracción de rayos X confirmaron la existencia de la fase wurtzita tanto en el ZnO comercial, como en el ZnO sintetizado en agua o mediante bio-síntesis. Dentro de los resultados obtenidos mediante análisis de rayos X, se hace especial mención en uno de los principales planos difractados, el (0 0 2), el cual es representativo de la formación cristalina del material y por ende, está relacionada con el parámetro de red  $c$ <sup>1-4</sup>. Marín<sup>5</sup> demostró que para el ZnO en fase wurtzita, existe una orientación de crecimiento en el plano (0 0 2) y con ello se puede asociar cambios correspondientes al  $c$  que pueden indicar la formación de agregados o fases secundarias debido a impurezas<sup>4</sup>. Los planos (1 0 0) y (0 1 1) son también importantes para la estructura wurtzita del ZnO porque pueden existir modificaciones en estos planos que sean función directa del método de síntesis seleccionado. Para establecer una referencia, se consideran los valores de parámetros de red del ZnO en película delgada<sup>5</sup>, sintetizado mediante sol-gel y depositado sobre silicio. Los valores típicos del ZnO son  $a = 0.5188$  nm y  $c = 0.5185$  nm.

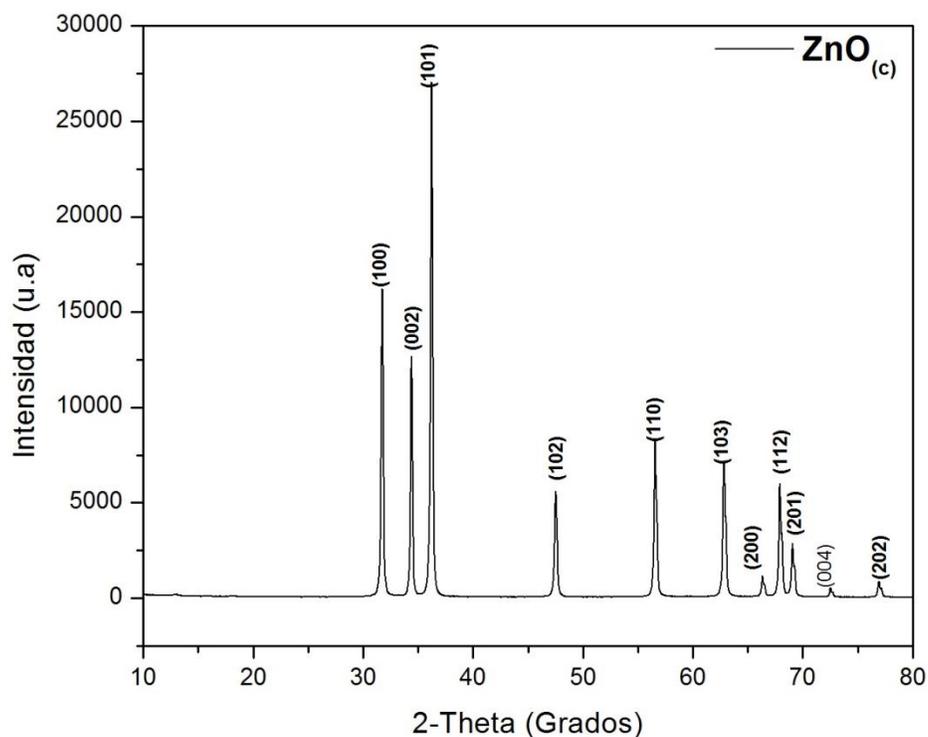
Se ha establecido que la orientación en el plano (0 0 2), no depende de la técnica de síntesis utilizada ni del sustrato utilizado, considerando que fuera una película delgada el material preparado<sup>6</sup>.

Por otro lado se ha demostrado que la incorporación de ciertas impurezas en la matriz de ZnO origina corrimiento de los principales picos difractados<sup>7</sup>. Es de especial interés el

cambio estructural que se logra realizar mediante la incorporación de Mg en el ZnO. Se ha documentado que dependiendo de la concentración de Mg en la matriz de ZnO, se ven afectadas las intensidades de los picos difractados, especialmente existen cambios cuantificables en el plano (0 0 2)<sup>8</sup>. Este corrimiento se explica de la siguiente forma: el Mg es un material que por sus propiedades como metal alcalinotérreo, es empleado para mejorar la brecha de banda de energía del ZnO. El radio iónico del Mg<sup>+2</sup> es de 57 pm muy similar al radio iónico del Zn<sup>+2</sup> que es de 60 pm, lo que permite que se logre formar una fase estable, ocasionando pequeñas distorsiones en los parámetros de red<sup>9-10</sup>.

Para el caso de los materiales presentados en esta tesis, se realizó un análisis estructural a las muestras de ZnO<sub>(c)</sub>, ZnO<sub>(a)</sub> y ZnO<sub>(p)</sub>, utilizando el equipo de difracción de Rayos X Rigaku modelo DMAX 2200, con ayuda del software Jade 6.5. A cada una de las muestras se les identificaron 11 planos característicos del ZnO (tarjeta PDF#36-1451): (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1), (0 0 4), (2 0 0). La existencia de los planos mencionados anteriormente describen una estructura cristalina hexagonal wurtzita para las tres muestras bajo estudio. Con ello se puede justificar la factibilidad para obtener ZnO mediante la técnica de biosíntesis utilizada en el presente trabajo de investigación

La Figura 32 muestra el espectro de rayos X del ZnO comercial, observando la forma cristalina del ZnO<sub>(c)</sub>. En este espectro de difracción se lograron identificar perfectamente los picos difractados asociados a cada uno de los planos mencionados en el párrafo anterior. También se puede apreciar la intensidad con la que estos picos son difractados. No se observa ningún pico que pudiera ser atribuible a alguna impureza o presencia de una fase secundaria.



**Figura 32.** Espectro de difracción de rayos X del ZnO comercial.

Los cálculos de parámetros de red se realizaron a partir de la ecuación (2) discutida en el Capítulo 2 de esta tesis. Se hace especial énfasis en aquellos planos en los cuales  $h, k, l$  son diferente de cero. A partir de dicha ecuación y considerando dos planos donde  $h, k$  y  $l$  son diferentes a 0, se obtiene un sistema de ecuaciones simultaneas en donde se calculan los valores para  $a$  y  $c$ . En el caso donde sólo se tiene el valor de  $h$  y  $k$  diferente a cero pero  $l$  sea 0, se utilizan las ecuaciones (6) y (7), descritas en el Capítulo 2 de esta tesis, para obtener el valor del parámetro de red  $a$ . Para los planos que sólo se cuenta con el valor de  $l$ , porque  $h$  y  $k$  son 0, se utilizó entonces la ecuación (8) también descrita anteriormente en el Capítulo 2.

De los planos identificados en la figura 32, se calcularon los parámetros de red  $a$  y  $c$ , para cada pico difractado, tal como se condensan en la Tabla 03. Ahí se muestran los valores obtenidos del cálculo de parámetros de red para cada uno de los planos de la muestra ZnO<sub>(c)</sub>.

**Tabla 03.** Valores calculados para los parámetros de red  $a$  y  $c$  que corresponde a la muestra de ZnO<sub>(c)</sub>

<b>2-Theta</b>	<b><math>h</math></b>	<b><math>k</math></b>	<b><math>l</math></b>	<b><math>a</math></b>	<b><math>c</math></b>
<b>31.759</b>	1	0	0	3.249	
<b>34.401</b>	0	0	2		5.209
<b>36.24</b>	1	0	1	2.635	5.210
<b>47.52</b>	1	0	2	2.635	5.210
<b>56.579</b>	1	1	0	3.249	
<b>62.839</b>	1	0	3	6.495	4.594
<b>66.341</b>	2	0	0	3.250	
<b>67.92</b>	1	1	2	6.495	4.594
<b>69.06</b>	2	0	1	2.886	3.544
<b>72.54</b>	0	0	4		5.208
<b>76.94</b>	2	0	2	2.886	3.544

Considerando que los valores reportados para  $a$  y  $c$  del ZnO son:  $a=3.25 \text{ \AA}$  y  $c=5.2 \text{ \AA}$ <sup>11-12</sup>, se realizó un análisis de diferencias en los valores de los parámetros de red entre los valores obtenidos de la tarjeta PDF y los valores obtenidos experimentalmente para el ZnO comercial.

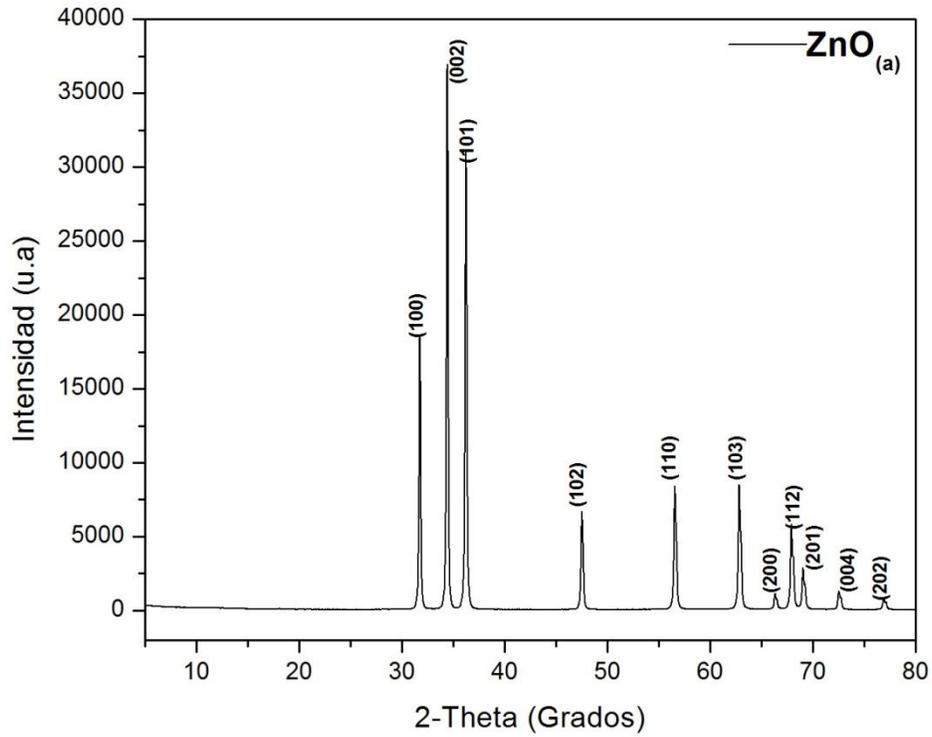
En la tabla 04, se reportan los valores obtenidos de la diferencia de los valores calculados con respecto a los valores ya establecidos para  $a$  y  $b$ .

**Tabla 04.** La diferencia de los valores para a y c experimentales contra los establecidos en la tarjeta PDF#36-

1451

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>a</b>	<b>c</b>	<b>a≠a<sub>teórico</sub></b>	<b>c≠c<sub>teórico</sub></b>
1	0	0	3.249		-0.002	
0	0	2		5.209		0.004
1	0	1	2.635	5.210	-0.616	0.005
1	0	2	2.635	5.210	-0.616	0.005
1	1	0	3.249		-0.002	
1	0	3	6.495	4.594	3.244	-0.611
2	0	0	3.250		-0.001	
1	1	2	6.495	4.594	3.244	-0.611
2	0	1	2.886	3.544	-0.365	-1.661
0	0	4		5.208		0.003
2	0	2	2.886	3.544	-0.365	-1.661

La Figura 33 muestra la difracción de rayos X efectuado a la muestra sintetizada en agua, ZnO<sub>(a)</sub>. Se observaron 11 planos que corresponden al ZnO cuyo orden de altura de las intensidades entre los tres picos principales, no correspondía al patrón de difracción de la tarjeta de referencia. El plano que difractó a la mayor intensidad, correspondió al pico (0 0 2), el segundo fue el plano (1 0 1) y el tercer pico más intenso correspondió al plano (1 0 0). El orden de intensidades de la tarjeta cristalográfica para el ZnO debería ser, el plano de mayor intensidad (1 0 1); el segundo más intenso es el (1 0 0) y el tercer pico más intenso le corresponde al (0 0 2). Cabe hacer mención que sólo se discuten estos tres picos por corresponder a los planos característicos del ZnO.



**Figura 33.** Espectro de difracción de rayos X del ZnO sintetizado en agua.

De igual forma con los planos identificados por cada pico difractado de la Figura 33, se procedió al cálculo los parámetros de red, cuyos valores se muestran en la Tabla 05.

**Tabla 05.** Valores obtenidos de los parámetro de red  $a$  y  $c$  correspondientes a la muestra  $ZnO_{(a)}$ .

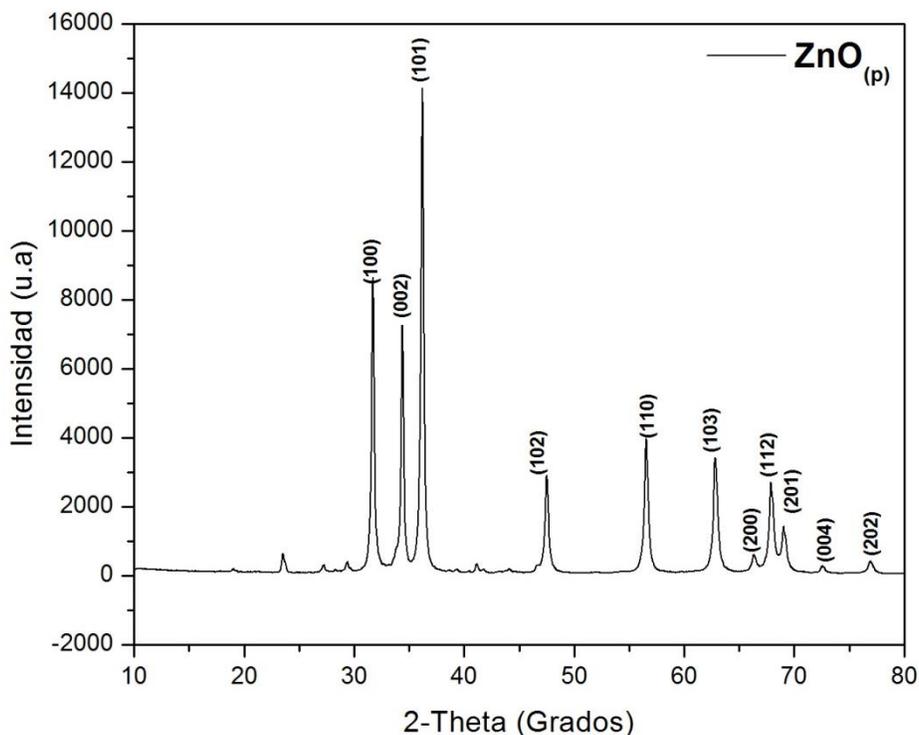
<b>2-Theta</b>	<b><math>h</math></b>	<b><math>k</math></b>	<b><math>l</math></b>	<b><math>a</math></b>	<b><math>c</math></b>
<b>31.759</b>	1	0	0	3.2495	
<b>34.419</b>	0	0	2		5.207
<b>36.24</b>	1	0	1	4.3092	3.3113
<b>47.521</b>	1	0	2	4.3092	3.3113
<b>56.579</b>	1	1	0	3.2494	
<b>62.84</b>	1	0	3	3.2514	5.2075
<b>66.341</b>	2	0	0	3.2501	
<b>67.921</b>	1	1	2	3.2514	5.2075
<b>69.06</b>	2	0	1	3.1664	5.7652
<b>72.56</b>	0	0	4		5.2068
<b>76.94</b>	2	0	2	3.1664	5.7652

En la Tabla 06 se puede apreciar la diferencia en los valores que existen para los parámetros de red  $a$  y  $c$ , del  $ZnO_{(a)}$  respecto a los valores reportados en la tarjeta cristalográfica para el  $ZnO$ .

**Tabla 06.** Diferencia de los parámetros de red  $a$  y  $c$  del  $ZnO_{(a)}$  en relación al material comercial.

<b><math>h</math></b>	<b><math>k</math></b>	<b><math>l</math></b>	<b><math>a</math></b>	<b><math>c</math></b>	<b><math>a \neq a_{teórico}</math></b>	<b><math>c \neq c_{teórico}</math></b>
<b>1</b>	0	0	3.2495		-0.0015	
<b>0</b>	0	2		5.207		0.002
<b>1</b>	0	1	4.3092	3.3113	1.0582	-1.8937
<b>1</b>	0	2	4.3092	3.3113	1.0582	-1.8937
<b>1</b>	1	0	3.2494		-0.0016	
<b>1</b>	0	3	3.2514	5.2075	0.0004	0.0025
<b>2</b>	0	0	3.2501		-0.0009	
<b>1</b>	1	2	3.2514	5.2075	0.0004	0.0025
<b>2</b>	0	1	3.1664	5.7652	-0.0846	0.5602
<b>0</b>	0	4		5.2068		0.0018
<b>2</b>	0	2	3.1664	5.7652	-0.0846	0.5602

En la Figura 34 se muestra el espectro de difracción de rayos X correspondiente al material sintetizado mediante biosíntesis, ZnO<sub>(p)</sub>. El espectro de difracción está formado de varios picos, de los cuales 11 de ellos corresponden de igual forma al ZnO.



**Figura 34.** Espectro de difracción de rayos X del ZnO sintetizado mediante biosíntesis.

Los resultados obtenidos de la difracción de rayos X permitió comprobar que en los tres sistemas ZnO<sub>(c)</sub>, ZnO<sub>(a)</sub> y ZnO<sub>(p)</sub>, se tenía ZnO sintetizado en fase wurtzita. Adicionalmente, la muestra de ZnO<sub>(p)</sub> mostró picos adicionales al ZnO que están relacionados con la presencia de Mg proveniente de la clorofila de la infusión utilizada como reductora durante el proceso de biosíntesis del ZnO.

La influencia del Mg en la matriz del  $\text{ZnO}_{(p)}$  fue estudiada a partir del análisis de las modificaciones en los parámetros de red del material sintetizado. Dichos valores obtenidos se pueden observar en la Tabla 07.

**Tabla 07.** Valores obtenidos de los parámetros de red  $a$  y  $c$  correspondientes a la muestra de  $\text{ZnO}_{(p)}$

<b><i>2-Theta</i></b>	<b><i>h</i></b>	<b><i>k</i></b>	<b><i>l</i></b>	<b><i>a</i></b>	<b><i>c</i></b>
<b>31.72</b>	1	0	0	3.2534	
<b>34.381</b>	0	0	2		5.2126
<b>36.22</b>	1	0	1	3.2515	5.2206
<b>47.5</b>	1	0	2	3.2515	5.2206
<b>56.54</b>	1	1	0	3.2515	
<b>62.82</b>	1	0	3	3.2552	5.2089
<b>66.32</b>	2	0	0	3.2510	
<b>67.9</b>	1	1	2	3.2552	5.2089
<b>69.02</b>	2	0	1	3.2531	5.2027
<b>72.54</b>	0	0	4		5.2084
<b>76.9</b>	2	0	2	3.2531	5.2027

Una vez obtenidos los valores de parámetros de red  $a$  y  $c$ , se analizó el corrimiento en algunos planos difractados de la muestra, que indicaron la existencia de Mg dentro de la matriz de ZnO. Todos esos valores se condensan en la Tabla 08, en donde se aprecia la diferencia de los valores obtenidos para cada plano de los picos difractados para el  $\text{ZnO}_{(p)}$  en comparación con los datos obtenidos de la tarjeta cristalográfica para el ZnO.

**Tabla 08.** Diferencia de los valores  $a$  y  $c$  para el ZnO obtenido mediante bio-síntesis.

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>a</math></b>	<b><math>c</math></b>	<b><math>a \neq a_{\text{teórico}}</math></b>	<b><math>c \neq c_{\text{teórico}}</math></b>
1	0	0	3.2534		0.0024	
0	0	2		5.2126		0.0076
1	0	1	3.2515	5.2206	0.0005	0.0156
1	0	2	3.2515	5.2206	0.0005	0.0156
1	1	0	3.2515		0.0005	
1	0	3	3.2552	5.2089	0.0042	0.0039
2	0	0	3.2510		0	
1	1	2	3.2552	5.2089	0.0042	0.0039
2	0	1	3.2531	5.2027	0.0021	-0.0023
0	0	4		5.2084		0.0034
2	0	2	3.2531	5.2027	0.0021	-0.0023

A diferencia del ZnO comercial y el ZnO sintetizado en agua, en donde no se observaron diferencias o corrimientos de valores de los parámetros de red, en relación con los datos obtenidos de la tarjeta cristalográfica, resultó que en el caso del ZnO obtenido por biosíntesis, si se observan corrimientos en los valores de los parámetros de red, indicando que en este caso, el ZnO<sub>(p)</sub>, se ve influenciado por el agente reductor que fue empleado para la biosíntesis. Los corrimientos que se identifican son apreciables, no solo en el plano (0 0 2), como algunos autores lo han reportado, sino que también en otros planos que no solo se relacionan al parámetro de red  $c$ .

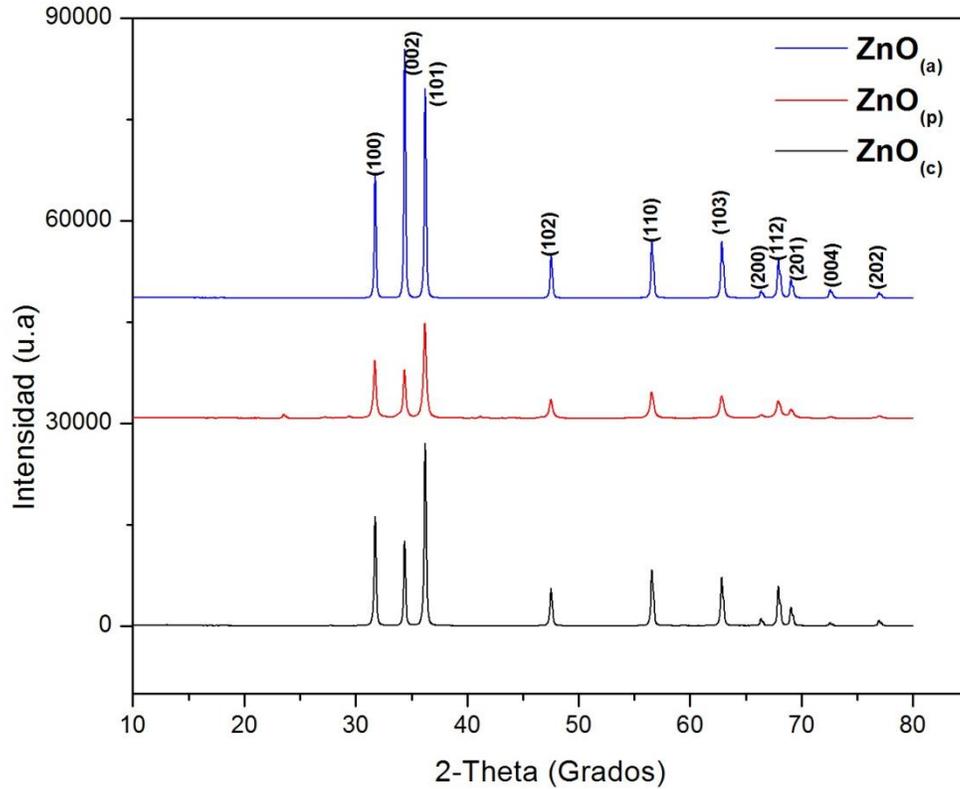
En el plano (1 0 0) se aprecia un ligero corrimiento en el parámetro  $a$ , que se reporta con un valor de 3.2534Å y su diferencia es de 0.0024Å. Para el caso del plano (0 0 2) que corresponde al parámetro  $c$ , el valor obtenido fue de 5.2126 Å mientras que su diferencia fue de 0.0076 Å. También cabe mencionar que en el plano (1 0 1) los valores obtenidos para los parámetro de red  $a$  y  $c$ , se aprecian con corrimiento hacia la izquierda donde se obtuvo  $a= 3.2515\text{Å}$  y su diferencia 0.0005Å y en  $c =5.2206\text{Å}$  y su diferencia 0.0156Å,

estos tres planos que aquí se mencionaron son los planos de los tres picos difractados característicos del ZnO.

El hecho de haber calculado los parámetros de red para todos los planos, permitió identificar otros planos en lo que surgen corrimientos apreciables en cuanto a la diferencia de valores en los parámetros de red tomados de referencia. En la Figura 04 se muestra un diagrama comparativo de los tres espectros de rayos X del ZnO comercial y de los dos óxidos de zinc sintetizados en agua y por biosíntesis. En el caso del ZnO<sub>(p)</sub> se observan corrimientos muy ligeros en el caso del plano (1 1 0), de donde se calcula el parámetro de red  $a= 3.2515\text{Å}$ . Se utilizó la información en el plano (0 0 4) para calcular el parámetro de red  $c=5.2084\text{Å}$ .

Como se mencionó anteriormente, los corrimientos indican cambios al interior de la matriz del material. Dicho cambio se relacionó a la presencia de otro metal o impureza. En este caso, se ha considerado la presencia de Mg, que estuvo presente en extracto que se empleó como reductor, actuando a la vez como una posible fuente del Mg proveniente de la clorofila vegetal.

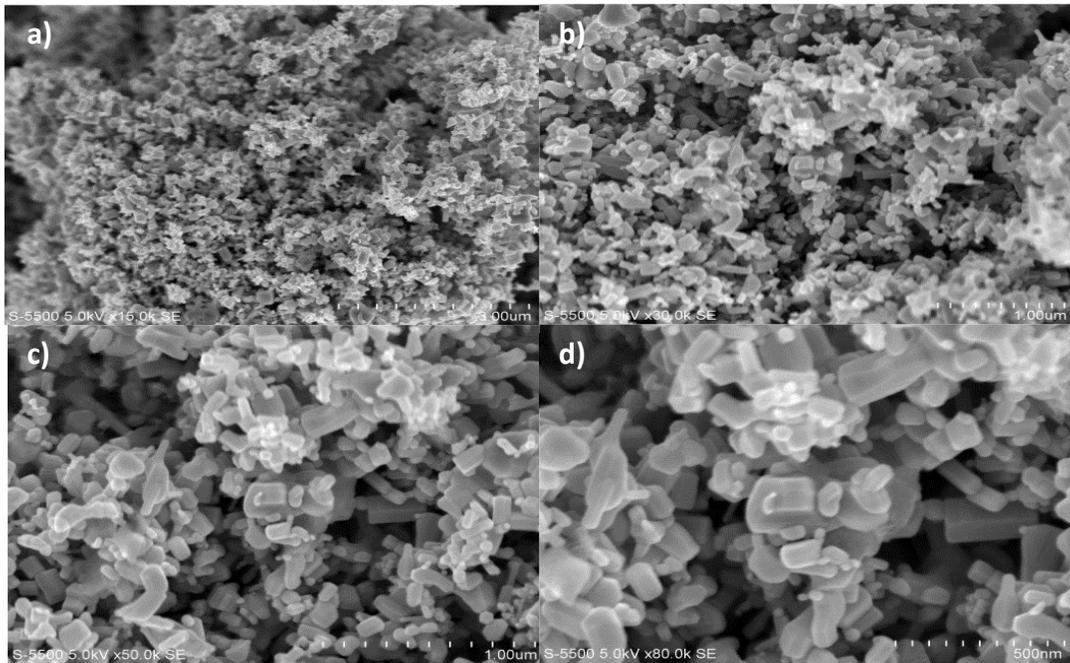
Se requirió entonces de un estudio complementario, el análisis mediante EDS para poder determinar el compuesto químico que estaba presente en el ZnO<sub>(p)</sub> y que ocasionó los corrimientos en los parámetros de red discutidos anteriormente.



**Figura 35.** Comparativo del estudio de XRD de los materiales ZnO<sub>(c)</sub>, ZnO<sub>(a)</sub> y ZnO<sub>(p)</sub>.

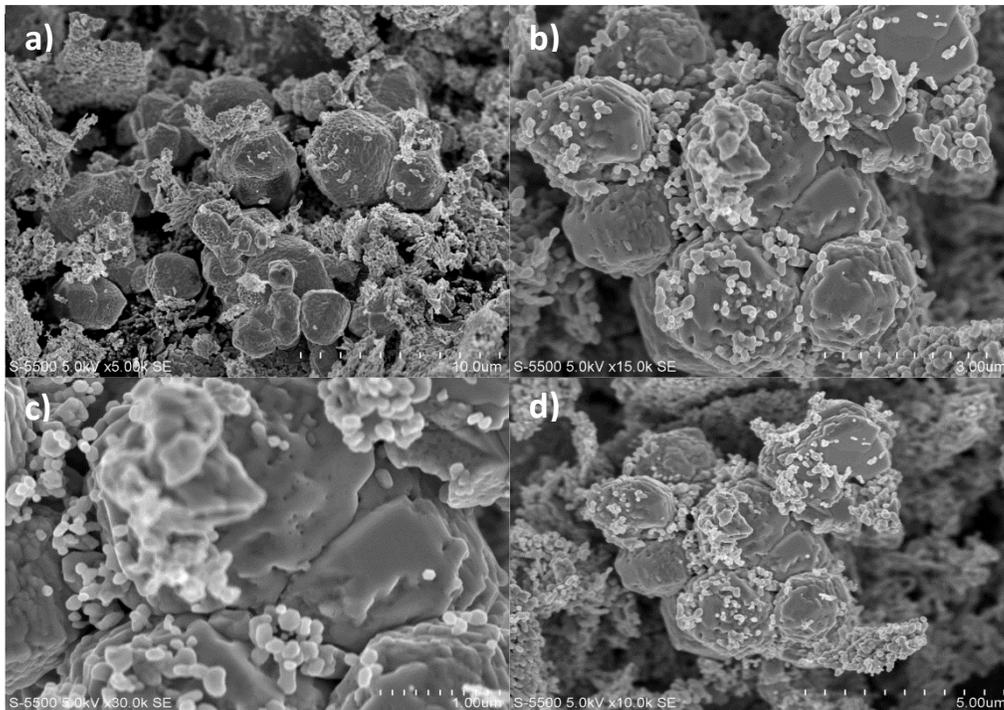
## 4.2 Resultados obtenidos de la Microscopía Electrónica de Barrido

De acuerdo al SEM realizado al ZnO<sub>(c)</sub> y que se muestra en la Figura 36, se puede apreciar la morfología del material compuesta por la formación de pequeños bastones nanométricos cuyo tamaño de partícula es del orden de 100nm.



*Figura 36.* Micrografía del ZnO<sub>(c)</sub> a diferentes escalas

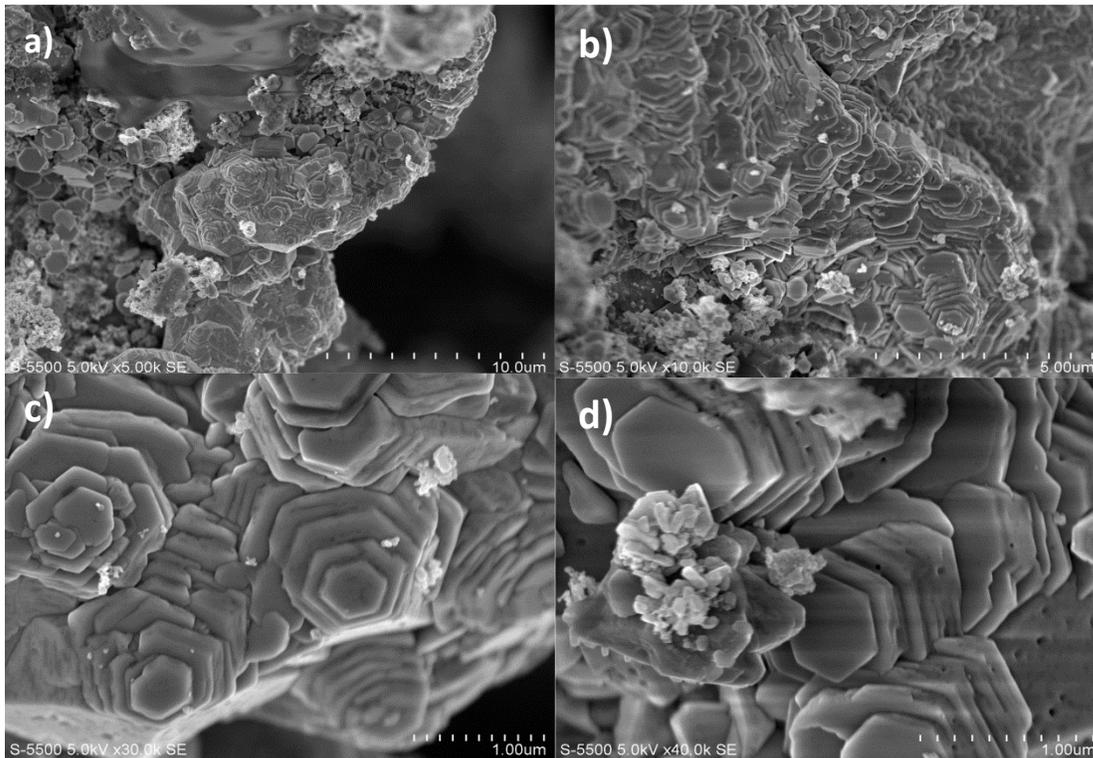
En la Figura 37 se muestran las micrografías del ZnO<sub>(a)</sub> en donde se puede observar que existen estructuras morfológicas no definidas. Y en función de las imágenes que se observan, se puede considerar que la síntesis en agua produce una fase de ZnO no completamente formada. Se puede considerar que la presencia de agua en la síntesis es un promotor de exceso de oxígeno en el material sintetizado. Lo que no permite que se formen estructuras regulares como ocurrió en el caso del ZnO comercial.



**Figura 37.** Micrografía del ZnO<sub>(a)</sub> a diferentes escalas de amplificación.

En la Figura 38 se muestran los resultados obtenidos del estudio mediante SEM que se realizó al ZnO<sub>(p)</sub>. En ella se observa la formación de hexágonos bien definidos, los cuales están dispuestos uno sobre otro, en lo que se ha considerado una síntesis completa del ZnO. Teniendo como referencia el caso del ZnO sintetizado en agua, se puede considerar en este caso, que el hecho de utilizar infusión de perejil, favoreció las condiciones de síntesis, para obtener ZnO a una relación óptima de zinc y oxígeno. Fue por ello que se pudo observar una fase completamente cristalizada del ZnO obtenido por biosíntesis. Se observa así mismo en las micrografías del ZnO<sub>(p)</sub> cierta porosidad en el volumen de las partículas y es en ellas en donde se esperaría poderla relacionar con la región en donde el material impurificante, en este caso el Mg, pudiera estar confinado. De existir el compuesto Mg

dentro de la matriz del  $\text{ZnO}_{(p)}$ , también se podría seguir considerándolo como material semiconductor II-VI.

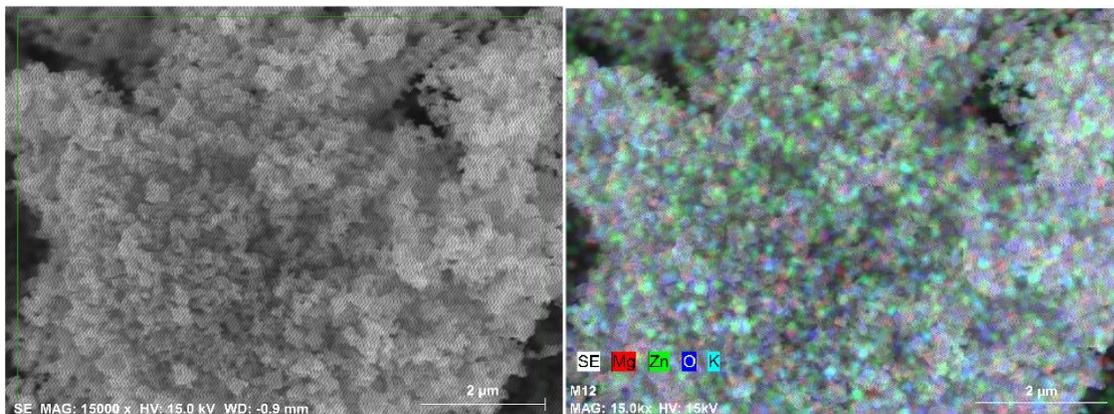


**Figura 38.** (a) y (b) Micrografías del  $\text{ZnO}_{(p)}$  a diferentes escalas. c) Morfología hexagonal. d) Porosidad en la superficie de los hexágonos.

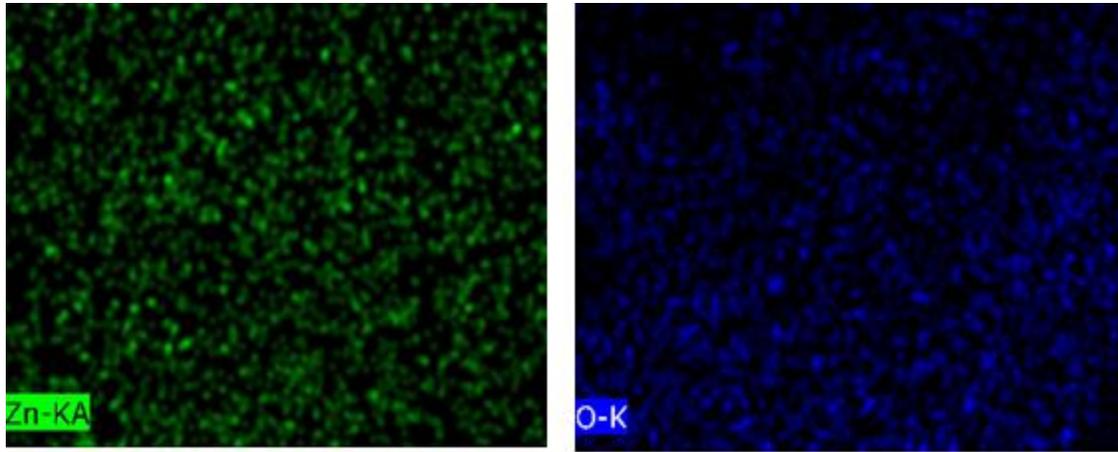
### 4.3 Caracterización del ZnO mediante EDS.

Para obtener información de la composición elemental de cada una de las muestras y así analizar la estequiometría de los materiales sintetizados, se procedió a realizar un estudio de composición elemental mediante EDS acoplado al Microscopio Electrónico de Barrido utilizado en este estudio. En la Figura 39 se muestra la porción de área del material

utilizado para este estudio. Todas las demás muestras fueron analizadas siguiendo la misma metodología que en el caso del ZnO comercial. En la Figura 40 se muestra el mapeo elemental químico de los componentes de la muestra. Se observa una localización del Zn y O en las mismas ubicaciones vectoriales, lo que indica que tanto el Zn como el O se encuentran formando un compuesto. Los resultados obtenidos de la cuantificación elemental se muestran en la Tabla 09, en donde se describen las concentraciones en porcentaje atómico (atm%). En el caso la muestra de ZnO comercial se demostró que sólo contiene zinc y oxígeno, con una concentración atómica porcentual de 40.14 y 59.86 atm%, respectivamente. La muestra se observa ligeramente enriquecida de oxígeno, posiblemente debido al método de síntesis utilizado y para favorecer la formación de la fase principal de  $Zn_1O_1$ .



**Figura 39.** Porción de área seleccionada del  $ZnO_{(c)}$  para el análisis de composición química.



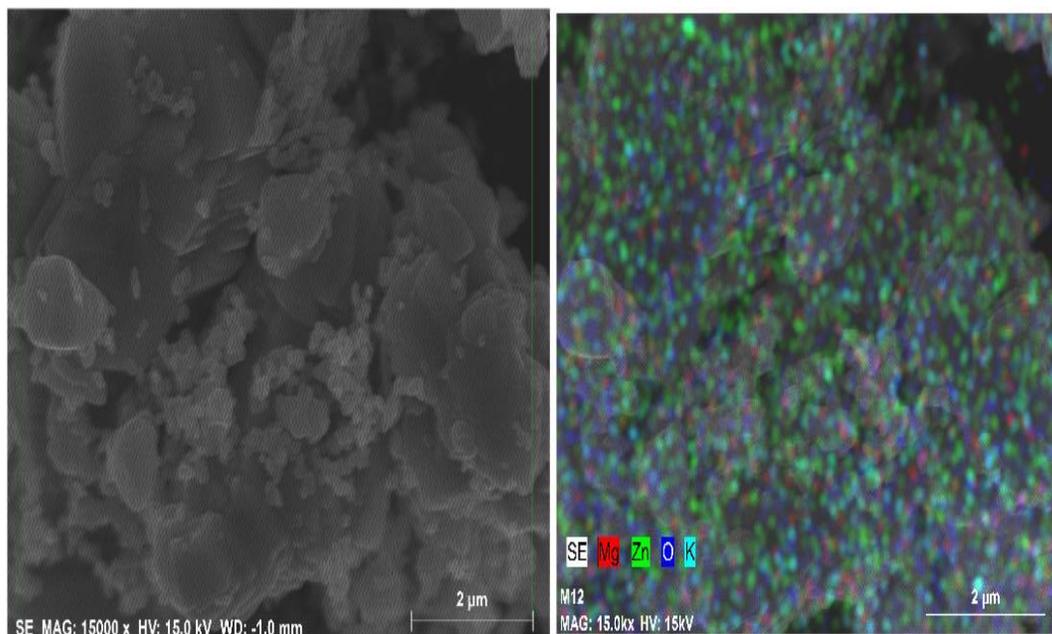
**Figura 40.** Elementos de interés identificados en el área de estudio del ZnO<sub>(c)</sub>

*Tabla 09* Composición química en porcentajes del ZnO<sub>(c)</sub>

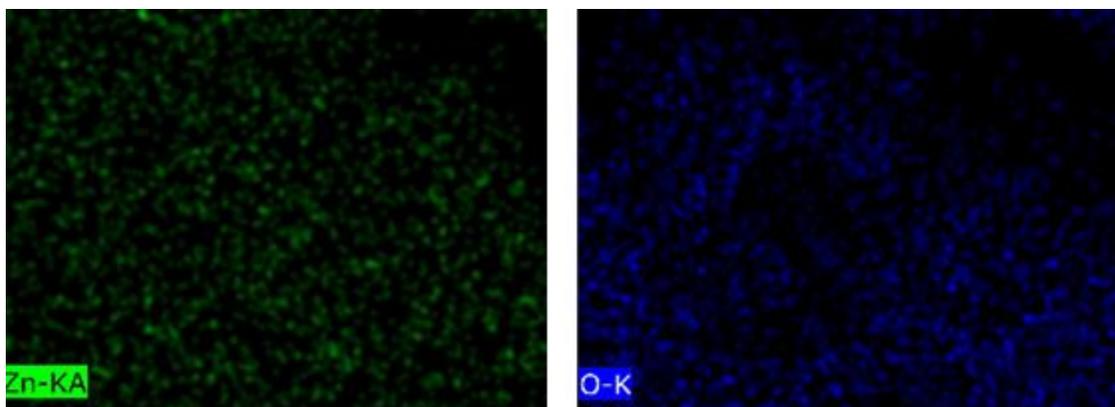
Elemento	Series	Concentración atómica (atm%)
<b>Oxígeno</b>	K	59.86
<b>Zinc</b>	K	40.14

En el análisis que se realizó al óxido de zinc sintetizado en agua, ZnO<sub>(a)</sub>, se observó en el área de estudio que se muestra en la Figura 41, una distribución uniforme de los elementos identificados, en este caso nuevamente fueron el Zn y el O los únicos elementos que estuvieron presentes en la muestra. En la Figura 42 se muestran las posiciones espaciales en donde se encuentra tanto el Zn como el O. Es posible considerar una distribución adecuada del Zn respecto al O, no se observan trazas de ningún otro elemento químico. en la Tabla 10 se condensan los valores de concentración porcentual química que se encuentra presente

en la muestra, siendo 39.73 am% para el Zn y 60.21 am%. La muestra de ZnO<sub>(a)</sub> contiene un exceso muy significativo de oxígeno, lo que posiblemente haya favorecido la formación incompleta de la fase wurtzita del ZnO. Este resultado es consistente con el obtenido del estudio de difracción de rayos X previamente discutido. Se puede asociar entonces, que la variación las intensidades de los picos que mostró el ZnO sintetizado en agua, es función del exceso de oxígeno presente en la muestra.



**Figura 41.** Área de estudio del ZnO<sub>(a)</sub>



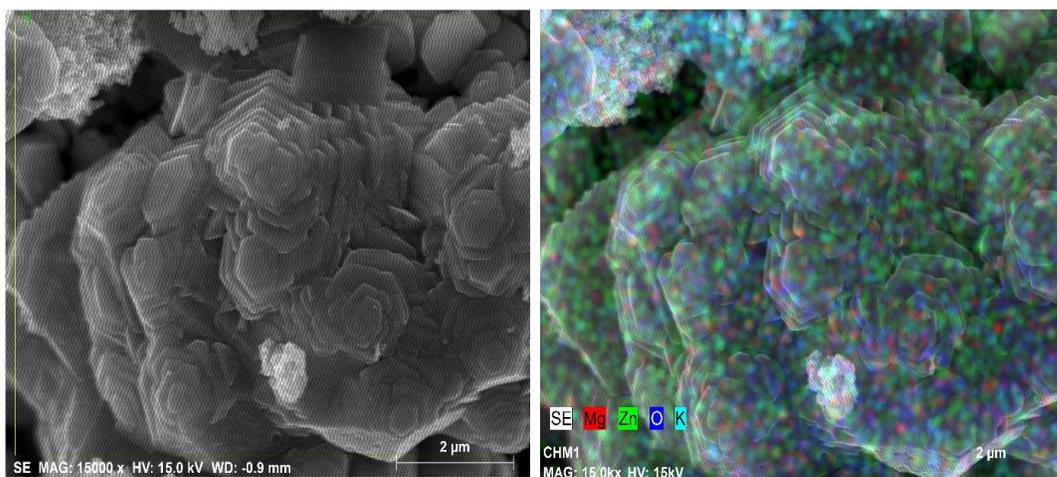
**Figura 42.** Análisis elemental para el ZnO<sub>(a)</sub> para cada elemento identificado.

**Tabla 10.** Composición química porcentual del ZnO<sub>(a)</sub>

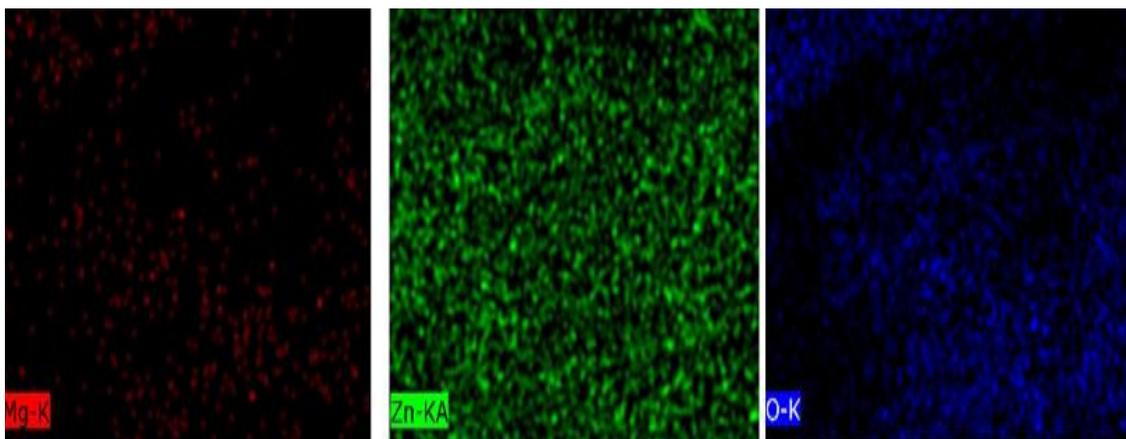
Elemento	Series	Concentración atómica (atm%)
Oxígeno	K	60.21
Zinc	K	39.73

El mismo estudio fue realizado a la muestra de óxido de zic obtenido mediante biosíntesis, ZnO<sub>(p)</sub>. En la Figura 43 se muestra el área de estudio sobre el que se realizó el análisis elemental químico mediante EDS. Se observa una morfología hexagonal con partículas de gran tamaño, muy superiores a la escala de los 2  $\mu\text{m}$ . Se obtuvo información de la presencia de Zn, O, como los elementos químicos principales, pero adicionalmente se identificaron trazas cuantificables de Mg. Cabe mencionar que se observó la presencia de una señal que indicaría la presencia de algún otro elemento, como podría ser el K, sólo que dicha señal se encontraba por debajo del valor de detección válido, por lo que no fue posible asegurar la

presencia de ningún elemento químico adicional en este caso. En la Figura 44 se muestra el mapeo elemental químico para cada componente de la muestra, en este caso Zn, O y Mg. Todos los elementos químicos fueron identificados distribuidos sobre toda la superficie del material de estudio, lo que indica que posiblemente están formando la fase considerada como ZnO:Mg. Las concentraciones porcentuales obtenidas del área de estudio se muestran en la Tabla 11, encontrando para el Oxígeno 51.18 atm%, Zinc 46.87 atm% y Magnesio es de 0.63 %. La presencia de Mg se encuentra dentro de los niveles detectables y a partir de su contenido en la muestra, es posible considerarle como una impureza del ZnO, ya que estequiométricamente se encuentra por debajo de 0.01 ppm lo que permite asegurar que existe la misma fase de ZnO impurificada con Mg (ZnO:Mg). Así mismo, el material ZnO:Mg obtenido en este trabajo, puede ser considerado un semiconductor del tipo II-VI con la base de Zn-O. Es importante hacer notar que el método de biosíntesis permitió obtener la mejor relación estequiométrica entre el Zn y el O para la formación del semiconductor, en comparación con el ZnO comercial y el que fue sintetizado en agua. Todo ello aún con la presencia de Mg en el ZnO obtenido mediante biosíntesis.



*Figura 43.* Área de estudio del ZnO<sub>(p)</sub>



**Figura 44.** Análisis elemental para el ZnO<sub>(p)</sub> para cada elemento identificado

**Tabla II** Composición química porcentual del ZnO<sub>(p)</sub>

Elemento	Series	Concentración atómica (atm%)
Oxígeno	K	51.62
Zinc	K	47.31
Magnesio	K	1.07

#### 4.4 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier

El análisis de FTIR, se realizó con el equipo FT-IR Spectrum GX de PerkinElmer, en la cual se midió en un rango de inicio de 4000 cm<sup>-1</sup> a 640 cm<sup>-1</sup> con un barrido de 15 s, el análisis del material fue en forma líquida, las muestras fueron previamente disueltas en propilenglicol.

En los resultados obtenidos del análisis de  $\text{ZnO}_{(c)}$  se muestran en la Figura 45. Se identificaron grupos funcionales en dos secciones, la primer sección la conforman los picos  $3322.85\text{ cm}^{-1}$ ,  $2963.57\text{ cm}^{-1}$ ,  $2930.46\text{ cm}^{-1}$ ,  $2873.99\text{ cm}^{-1}$ , los cuales se relacionan a los grupos vibracionales de estiramiento C-H de los grupos alcanos. Estos picos se relacionan a la presencia del propilenglicol. Por otro lado se han identificado el picos de una segunda sección, uno alrededor de  $1650\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a un estiramiento de carbonilo (C=O), además de los picos que van desde  $1459\text{ cm}^{-1}$  a  $661.85\text{ cm}^{-1}$  <sup>13,14</sup>.

Cabe hacer mención que los óxidos metálicos son identificados cuando estos se encuentran debajo de los  $1000\text{ cm}^{-1}$  <sup>13</sup>. Partiendo de esta condición se puede sugerir que los picos identificados en  $988.02\text{ cm}^{-1}$ ,  $909.16\text{ cm}^{-1}$ ,  $841.98\text{ cm}^{-1}$ ,  $747.19\text{ cm}^{-1}$  y  $661.85\text{ cm}^{-1}$ , tienen correspondencia a la existencia del óxido metálico del ZnO.

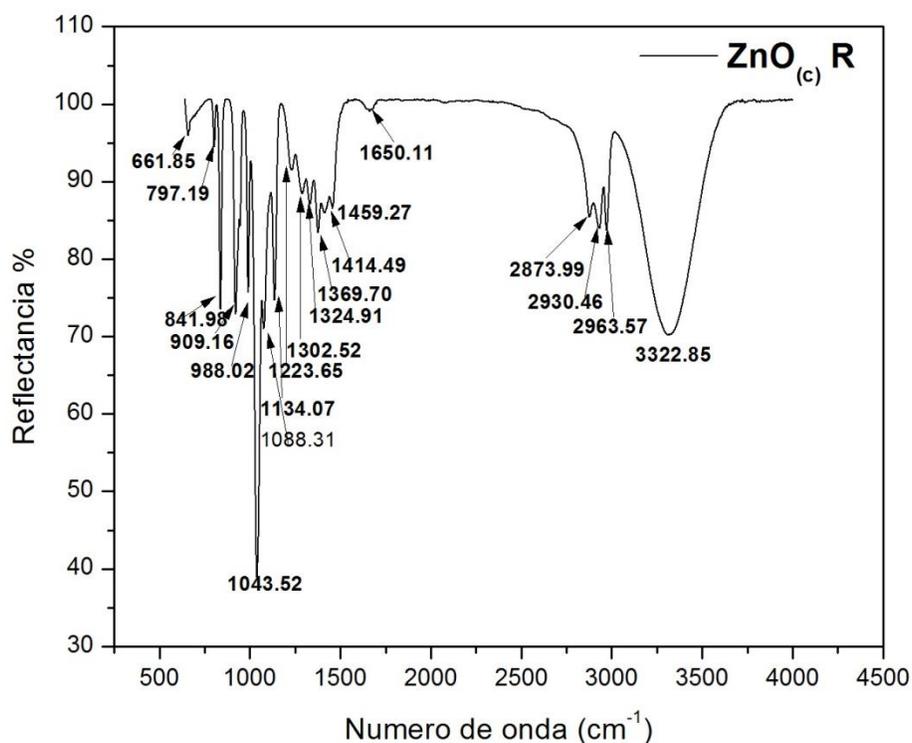
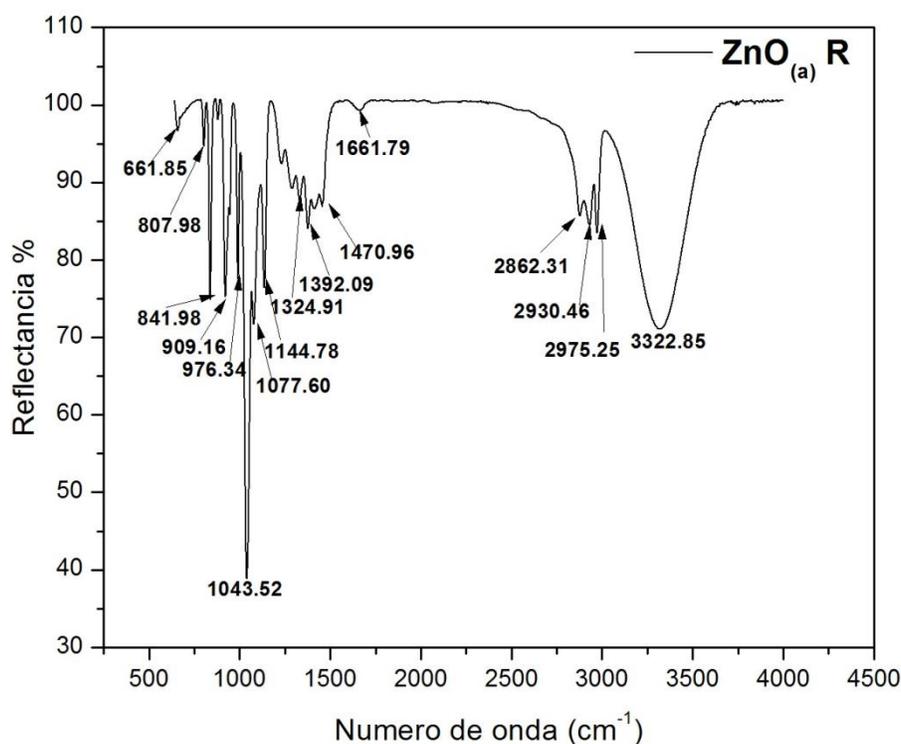


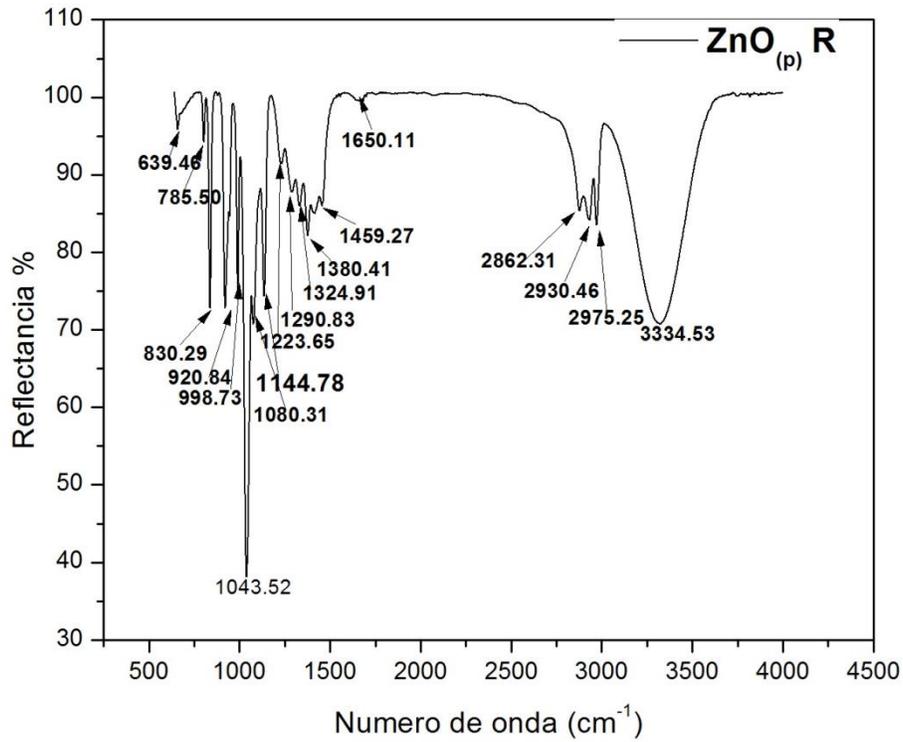
Figura 45. Espectro de FTIR del  $\text{ZnO}_{(c)}$

En el caso del espectro de FTIR del ZnO<sub>(a)</sub> que se muestra en la Figura 46, se identificaron grupos funcionales en la región de 3322.85cm<sup>-1</sup>, 2975.25 cm<sup>-1</sup>, 2930.46 cm<sup>-1</sup>, 2862.31 cm<sup>-1</sup>. Los picos identificados están relacionados a la presencia de O-H puesto que estos enlaces se encuentran en la región de 3800 cm<sup>-1</sup> a 2400 cm<sup>-1</sup>. Así mismo se identificó un pico en 1661.79 cm<sup>-1</sup> el cual se relaciona con el estiramiento carbonilo (C=O) que regularmente se identifica alrededor de 1650 cm<sup>-1</sup>. Mientras que el pico que aparece en 1043.52 cm<sup>-1</sup> se relaciona al grupo C-N siendo los grupos de aminas alifáticas<sup>15</sup>.



**Figura 46.** Espectroscopia de FTIR del ZnO<sub>(a)</sub>

El Estudio de FTIR a la muestra de ZnO<sub>(p)</sub> se muestra en la Figura 47. Se identificaron los grupos funcionales que aparecen en 3334.53 cm<sup>-1</sup>, 2975.25 cm<sup>-1</sup>, 2930.46 cm<sup>-1</sup>, 2862.31 cm<sup>-1</sup>. Estos picos se relacionan con los grupos funcionales de O-H que se encuentran en la región de 3800 cm<sup>-1</sup> a 2400 cm<sup>-1</sup><sup>15</sup>. Así mismo se identifica la presencia de CH<sub>2</sub> que se puede localizar alrededor de 2900 cm<sup>-1</sup>. En los picos 1650.11 cm<sup>-1</sup>, se relacionara al grupo carboxilo puesto que este se identifica en la región de 1609 cm<sup>-1</sup> a 1713 cm<sup>-1</sup>. Lo que se puede identificar por medio de estos grupos funcionales, es el hecho de que a medida que estos grupos tienen una ampliación en los picos identificados, serán relacionados con la presencia de impurezas como es el caso del Mg, quien puede sustituir al Zn desplazando el espectro medido<sup>16</sup>. Los picos que aparecen en 1324.91 cm<sup>-1</sup>, 1380.41 cm<sup>-1</sup> y 1459.27 cm<sup>-1</sup>, se identificaron como flexiones simétricas (Vs) y flexiones asimétricas (Vas) relacionadas al grupo funcional de los carboxilos (COOO-)<sup>17</sup>. Así mismo recordando que la obtención de este material fue por biosíntesis, parte de los picos identificados en las región de 1043.52 cm<sup>-1</sup>, se relaciona al grupo funcional de los haluros de alquilo (CH<sub>2</sub>-X) que se sitúan de 1066 cm<sup>-1</sup> a 1052 cm<sup>-1</sup><sup>18</sup>, estos grupos funcionales son identificados por la sustancia orgánicas del extracto que se empleó en la síntesis. Por otro lado se tiene que a 1459.27 cm<sup>-1</sup>, el pico que aparece se relaciona al enlace de flexión de OH, con los cuales es posible la identificación de la unión de iones metálicos lo cuales tienen origen alrededor de 1490 cm<sup>-1</sup><sup>19</sup>.



*Figura 47.* Espectroscopia de FTIR de ZnO<sub>(p)</sub>.

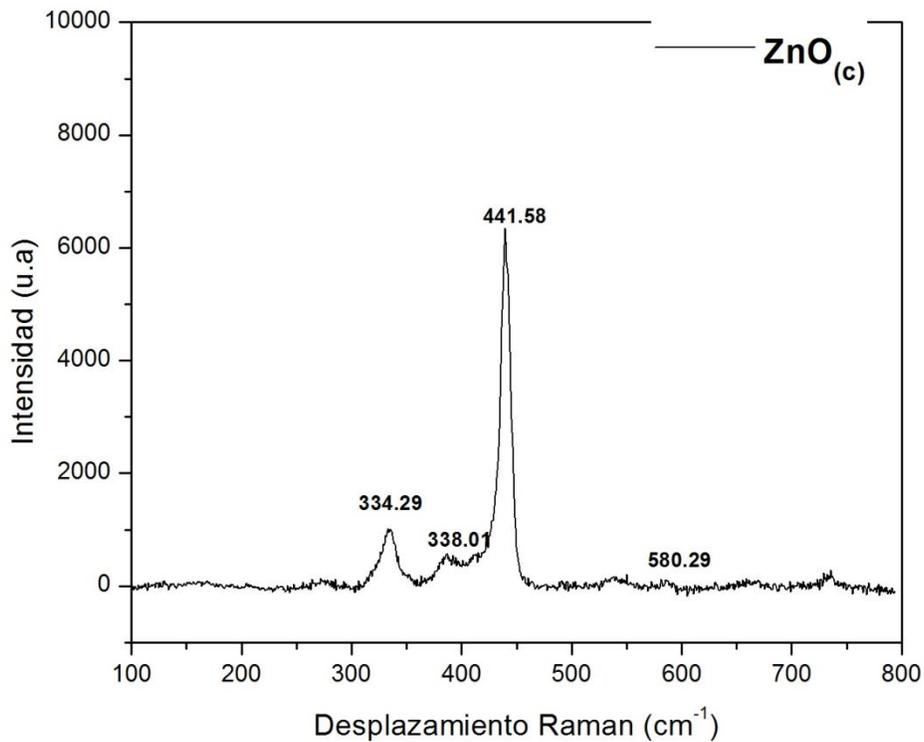
Los picos que caracterizan al ZnO hexagonal, se encuentran en el  $437\text{ cm}^{-1}$ <sup>20</sup>, sin embargo, como se mencionó al inicio de la descripción de la técnica, el rango en el que se realizó el análisis de FTIR, fue a partir de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $640\text{ cm}^{-1}$ , por lo que en la espectroscopia no alcanza esos rangos, sin embargo si se pudo observar la evidencia del Mg en el rango de análisis de esta técnica de caracterización.

## 4.5 Análisis por espectro Raman

La medición de Raman se realizó en el microRaman modular, con una fuente de láser de 515 nm con 50 mW de potencia; objetivo de microscopio de 60X, espectrofotómetro Horiba iHR550 con rejilla de difracción de 1800 l/mm, CCD Synapse.

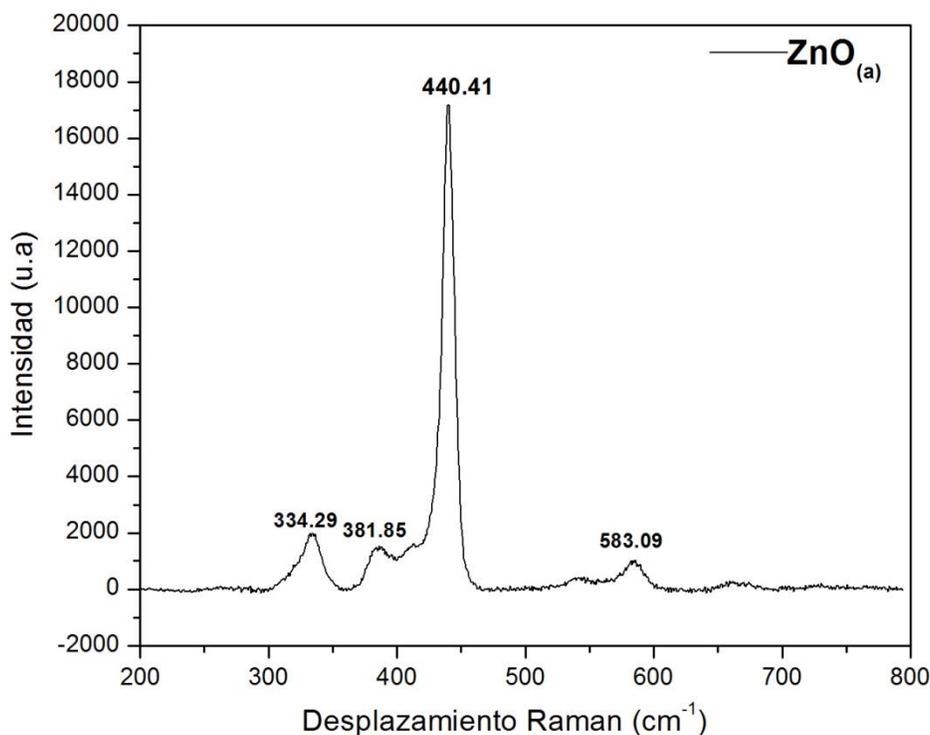
La caracterización de los materiales fue en forma de polvo. El sistema fue calibrado antes de la medición con una oblea de Silicio monocristalino ( $521\text{ cm}^{-1}$ ).

El espectro Raman del ZnO comercial es mostrado en la Figura 48, en donde se pueden apreciar 4 picos de los cuales destacan a  $334.29\text{ cm}^{-1}$ ,  $338.01\text{ cm}^{-1}$ ,  $441.58\text{ cm}^{-1}$  y  $580.29\text{ cm}^{-1}$ , que son los característicos del ZnO. De acuerdo a la literatura se sabe que las vibraciones que se relacionan a un fonón óptico armónico simétrico en A<sub>1</sub>, se identifican alrededor de  $203\text{ cm}^{-1}$  y  $331\text{ cm}^{-1}$ <sup>21</sup> y de acuerdo a los picos del espectrómetro Raman este corresponderá al  $334.29\text{ cm}^{-1}$  y  $338.01\text{ cm}^{-1}$  con menor intensidad. Para el pico  $441.58\text{ cm}^{-1}$  que presenta una mayor intensidad, se relaciona a una vibración E<sub>2(alta)</sub> que se identifican cerca de los  $437\text{ cm}^{-1}$ , siendo para el pico  $580.29\text{ cm}^{-1}$  que se identifica con muy poca intensidad y que se relaciona a la vibración E<sub>1(LO)</sub>, el cual se identifica alrededor de  $583\text{ cm}^{-1}$ <sup>22</sup>. En esta caso, todos los picos coinciden con la referencia debido a que la muestra analizada es una fase estable y única de ZnO.



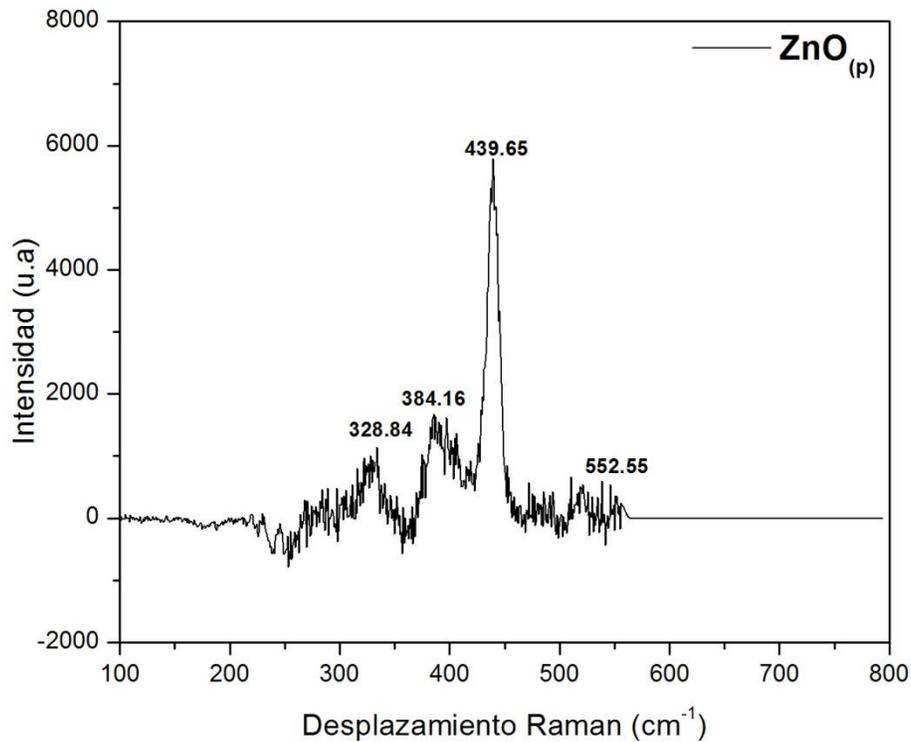
**Figura 48.** Espectro Raman del ZnO<sub>(c)</sub>

Para el espectrómetro ZnO<sub>(a)</sub> que se muestra en la Figura 49, se identifican dos picos en 334.29 cm<sup>-1</sup> y 385.85 cm<sup>-1</sup>, dichos picos corresponderán a vibraciones del tipo de A<sub>1</sub> de un fonón óptico armónico simétrico, A<sub>1</sub> (TO). El pico que se observa en 440.41 cm<sup>-1</sup> con mayor intensidad, se relaciona con la vibración E<sub>2</sub>(alta), por último se identifica el pico en 583.09 cm<sup>-1</sup>, el cual se relaciona con una vibración E<sub>1</sub>(LO)<sup>23</sup>.



**Figura 49.** Espectrómetro Raman de ZnO<sub>(a)</sub>

En el espectrómetro ZnO<sub>(p)</sub> mostrado en la Figura 50, se pueden observar 4 de los picos característicos del ZnO. El pico que se presenta a los 328.84 cm<sup>-1</sup> corresponde a la señal de un fonón óptico armónico A<sub>1</sub><sup>24</sup>. También se pudo identificar la vibración A<sub>1</sub>(TO)<sup>25</sup> en 384.16 cm<sup>-1</sup>, siendo un pico con mayor intensidad localizado en la región 439.65 cm<sup>-1</sup>. De acuerdo a la literatura, este pico corresponde a una vibración E<sub>2</sub>(alta), pero al mismo tiempo se observa en esta región en donde está presente la señal que corresponde a la incorporación de Mg, esto es a los 439 cm<sup>-1</sup> <sup>25,23</sup>. Se observa una pérdida de señal en el espectrómetro a partir de los 600 cm<sup>-1</sup>, lo que indica que existen impurezas asociados a los enlaces principales, lo que como resultado permite asegurar que existe efectivamente Mg incorporado a la matriz de ZnO formando ZnO:Mg.



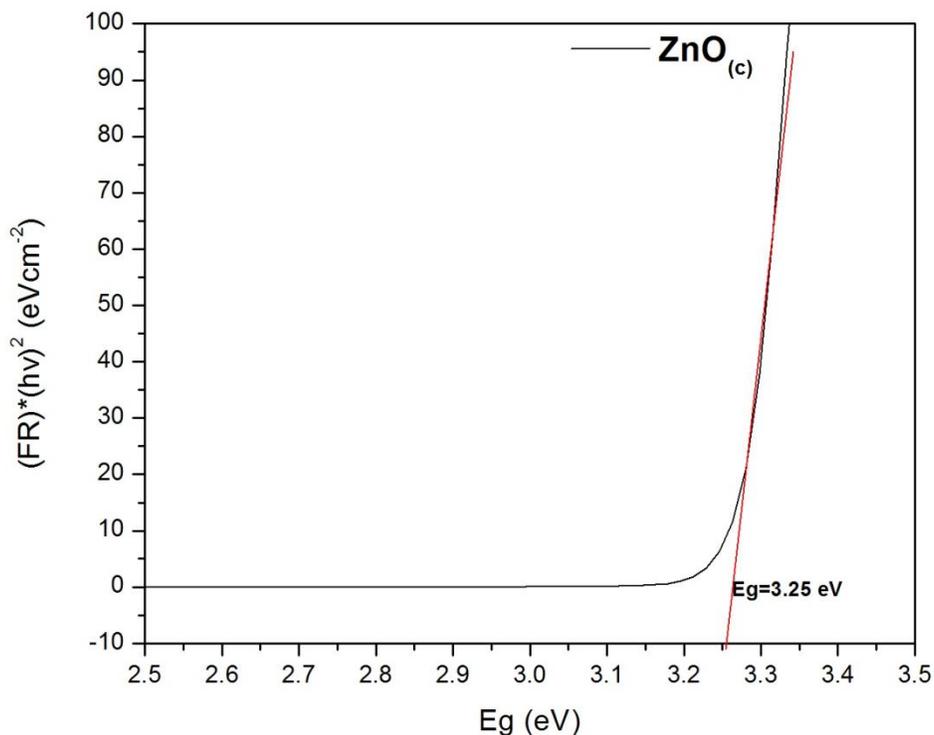
*Figura 50.* Espectrómetro de ZnO<sub>(p)</sub>

#### 4.6 Brecha de energía por Reflectancia Difusa

El estudio de Reflectancia difusa se llevó a cabo cuando los materiales bajo estudio se encontraban en forma de polvos. Para ello se utilizó el equipo UV-3600 SHIMADZU UV-VIS-NIR SPECTROMETER, en el cual se emplearon longitudes de onda de 250nm a 3000nm, y de esta forma poder calcular la brecha de energía.

Siguiendo la metodología propuesta por la técnica de estudio y utilizando la ecuación (16) de Kubelka-Mubk, descrita en el Capítulo 2 de esta tesis, se calcularon las brechas de energía para los tres materiales ZnO<sub>(c)</sub>, ZnO<sub>(a)</sub> y ZnO<sub>(p)</sub>. Las brechas de banda calculadas para los tres semiconductores fueron para el ZnO<sub>(c)</sub> se obtuvo una brecha de 3.25eV

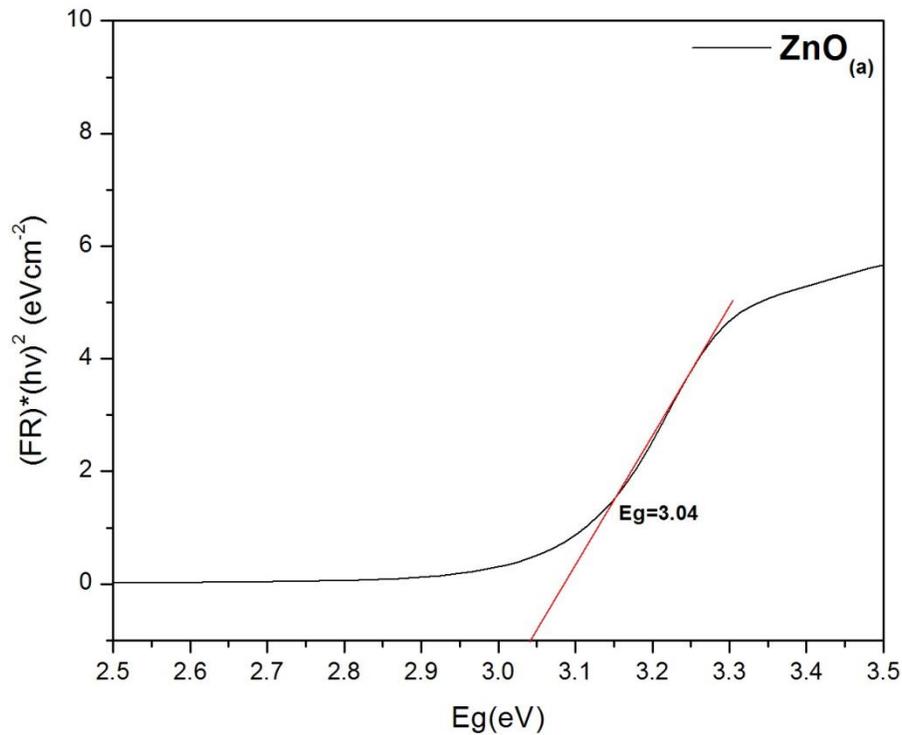
(Figura 51). Este valor de brecha de energía se encuentra dentro de los valores reportados para el ZnO de 3.37eV a 3.43eV<sup>26,27,28</sup>. Correspondiendo a las longitudes de onda que se encuentran entre 4178.8 nm y 4253.2 nm que se encuentra en la región del azul visible.



**Figura 51.** Brecha de energía para el ZnO<sub>(c)</sub>

Mientras que para el ZnO<sub>(a)</sub> se obtuvo una brecha 3.04 eV mostrada en la Figura 52, en donde el valor calculado es menor a todos los reportados para el ZnO. Esto nos permite sugerir que la muestra es una fase incompleta de Zn-O. La disminución significativa de la brecha de banda sugiere inclusive que pudiera ser considerado como la estequiometría Zn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>,  $(x,y) \neq 1$ . Ello debido a que la alta presencia de oxígeno en la muestra permite

asociar este resultado al efecto de absorción de iones de oxígeno en el material<sup>29</sup>, debido a la incompleta reacción de formación del ZnO.

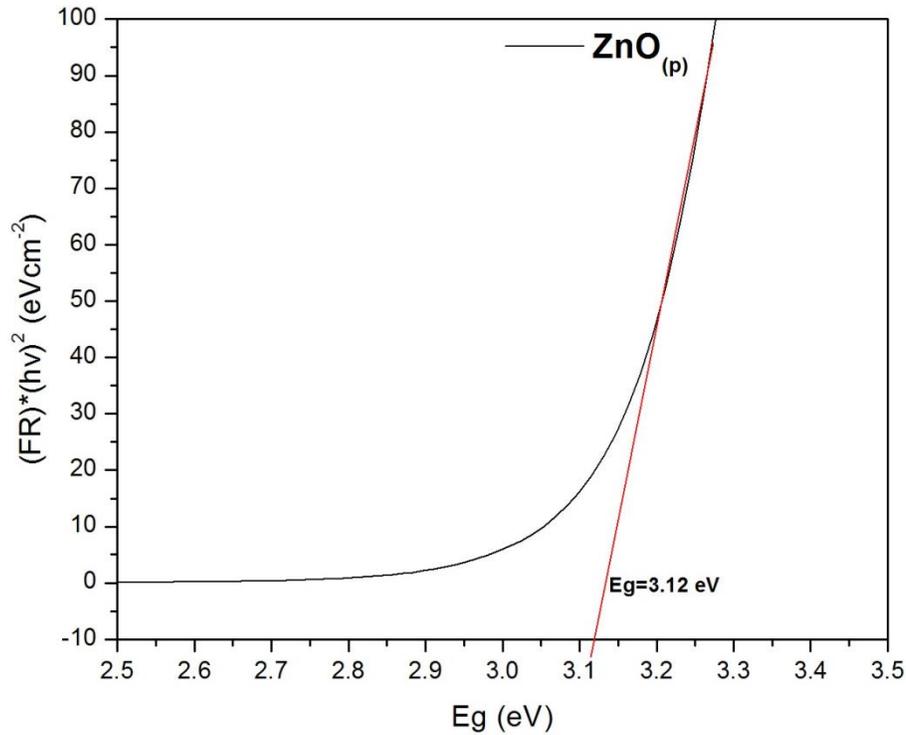


*Figura 52.* Brecha de energía del  $\text{ZnO}_{(a)}$

Del mismo modo se calculó la brecha de energía para el  $\text{ZnO}_{(p)}$  (mostrado en la Figura 53), la cual correspondió a 3.12 eV. Este valor se puede considerar una estequiometría  $\text{Zn}_1\text{O}_1$  con la presencia de impurezas. Como se mencionó en el estudio de composición elemental, la única impureza detectada es el Mg. De acuerdo a la literatura, los valores de la brecha de energía del ZnO tendrán una mejora. Cuando a este material se le agreguen impurezas, en el caso de las impurezas sean Mg, las brechas de energía en  $\text{ZnO}:\text{Mg}$ , pueden disminuir de

acuerdo a la impurezas que se estén incorporando. Es recomendable tener un porcentaje bajo en Mg en relación al ZnO, y con ello se observa una reducción en su brecha de energía. En el caso de que la concentración de impurezas, llámese Mg alcancen un valor alto en relación a la presencia de ZnO, se observará un aumento en la brecha de energía del ZnO<sup>30</sup>.

En el caso de los semiconductores con fase wurtzita, se considera que la existencia de concentraciones pequeñas de impurezas del orden de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  o 0.01 ppm dentro de un material, pueden ya afectar significativamente sus propiedades ópticas y eléctricas de estos materiales<sup>31</sup>. En el caso del ZnO<sub>(p)</sub> cuenta con pequeñas cantidades de Mg, y el cambio se ve observado como una mejora en el valor de brecha de energía, es decir, la brecha de energía tiene hacia un valor menor, 3.12 eV, el cual es un valor menor a los reportados típicamente para el ZnO y además permite considerar al óxido de zinc obtenido mediante biosíntesis como un material útil para ser utilizado en aplicaciones optoelectrónicas<sup>32</sup>.



*Figura 53.* Brecha de energía del ZnO<sub>(p)</sub>

#### 4.7 Caracterización eléctrica por Foto-respuesta

El estudio de foto-respuesta se realizó en un sistema de caracterización eléctrica, que está integrada por una fuente de voltaje programable marca KEITHLEY 230, un medidor de corriente marca KEITHLEY 219, así como una lámpara de tungsteno de 50 W. La medición del material se hizo cuando éste fue depositado en forma de película sobre un sustrato Corning, así mismo se pintaron dos pequeños contactos.

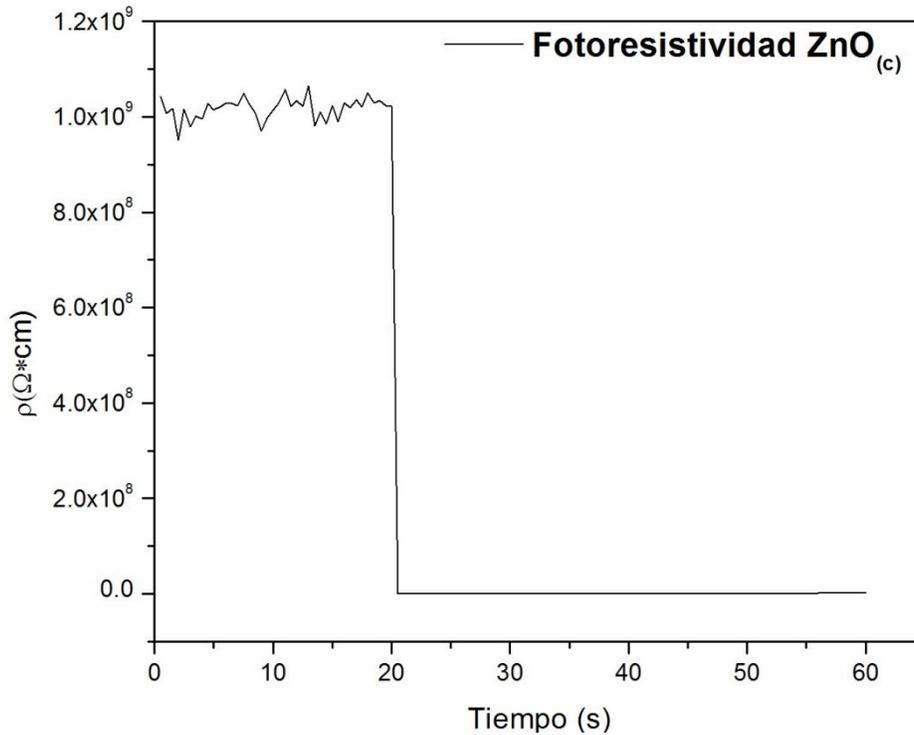
Los parámetros empleados en la medición para las muestras de ZnO<sub>(c)</sub>, ZnO<sub>(a)</sub> y ZnO<sub>(p)</sub>; fueron las siguientes: el voltaje aplicado fue de 20V, con un tiempo de oscuridad de 20s,

tiempo de iluminación de 20s en un intervalos de 0.5, la luz que se empleó en la iluminación fue de la lámpara de tungsteno de 50 W.

Como bien se sabe a base de la técnica de foto-respuesta se podrán identificar los valores de foto-resistividad y foto-conductividad del material, empleando la ecuación (21) discutida en el Capítulo 2 de esta tesis. Se midieron el valor de la resistencia en cada material depositado en forma de película. Los valores obtenidos se sustituyeron en la ecuación (22) del Capítulo 2, y se calculó la foto-resistividad. Otro punto importante a considerar fue los valores del espesor de la película. El espesor de la película fue medida mediante el uso de un perfilómetro modelo Ambios XP-200. Los resultados obtenidos del espesor fueron para el  $ZnO_{(c)}$  de  $13.287\mu m$ , para el  $ZnO_{(a)}$  de  $13.720\mu m$  y para el  $ZnO_{(p)}$  fue de  $10.726\mu m$ . Al sustituir los valores en la ecuación (22), se obtuvo la foto-resistividad.

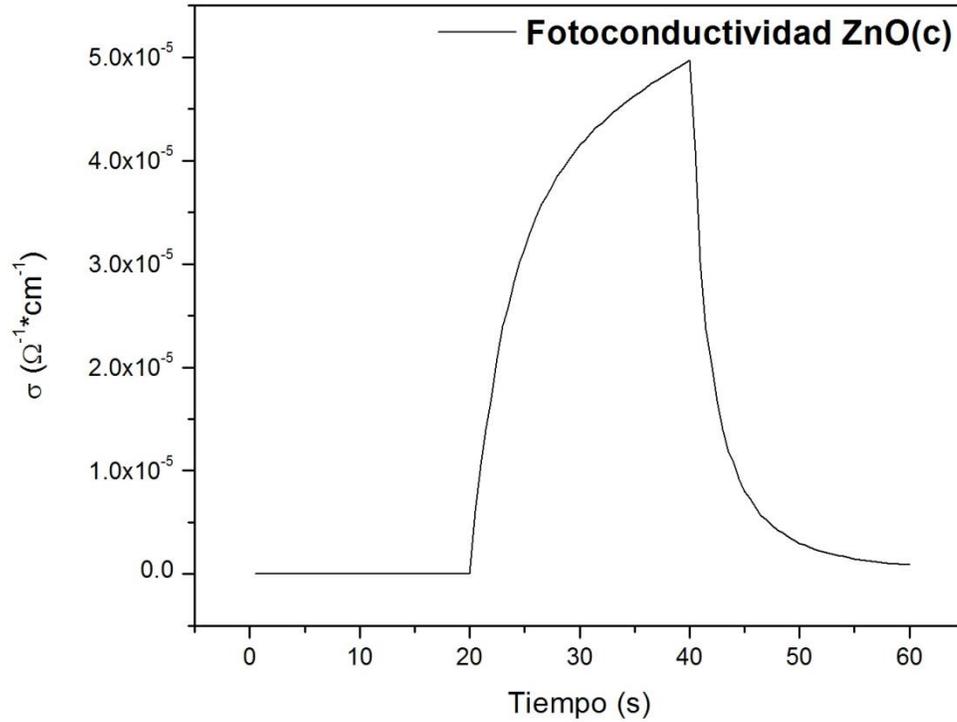
Una vez que se obtiene la foto-resistividad y aplicando la ecuación (23) discutida también en el Capítulo 2 de esta tesis, se pudo conocer la foto-resistividad y la fotoconductividad de las muestras.

En la figura 54, se puede observar la respuesta de foto-resistividad del material de  $ZnO_{(c)}$ , en el cual se observa que al momento que es aplicado el voltaje a la muestra, en el tiempo que no es iluminado el material, se obtiene una señal de resistencia del orden  $1 \times 10^9 \Omega \cdot cm$  y cuando la muestra ya es iluminado, la señal de resistencia disminuye. El cambio en disminución es rápida y el equipo de medición no tiene la sensibilidad de poder seguir esas variaciones, por lo que sólo se puede mencionar que la resistividad disminuye rápidamente en el semiconductor iluminado.



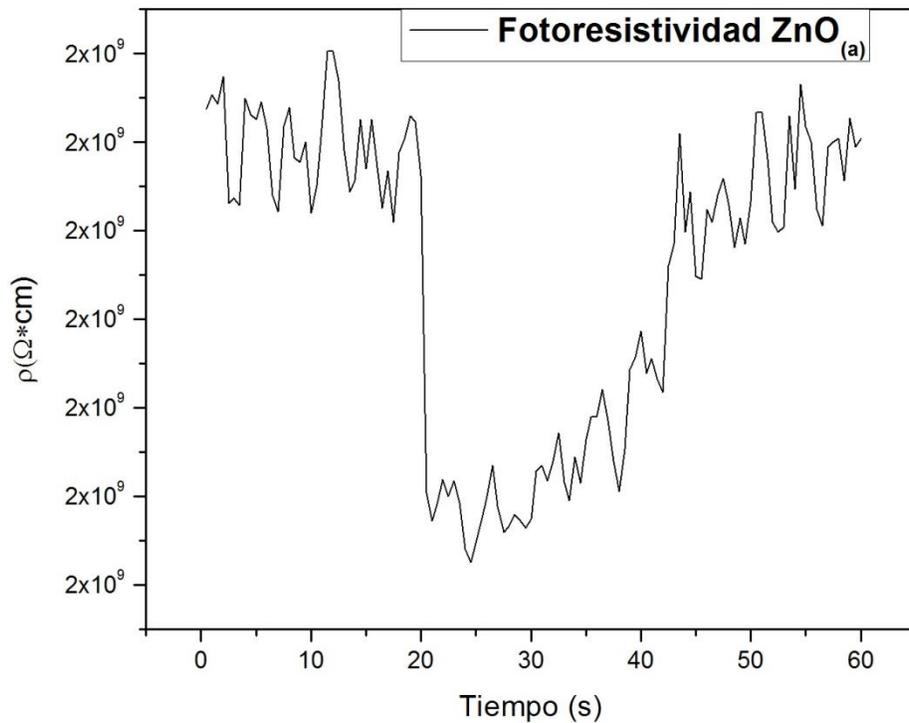
**Figura 54.** Foto-resistividad del ZnO<sub>(c)</sub>

La Figura 55, podemos observar el inverso de la foto-resistividad, de la cual apreciamos la fotoconductividad, en dicha imagen se observa que mientras el material se encuentre en oscuridad tiene baja conductividad, pero en cuanto inicia el tiempo de iluminación empieza la generación de electrones, generando una corriente eléctrica pero aún así, alcanza un bajo nivel de foto-conductividad en  $5 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , en un tiempo de 40s, y en cuanto el tiempo de iluminación termina, el efecto de recombinación es fácilmente observado en la respuesta del material.



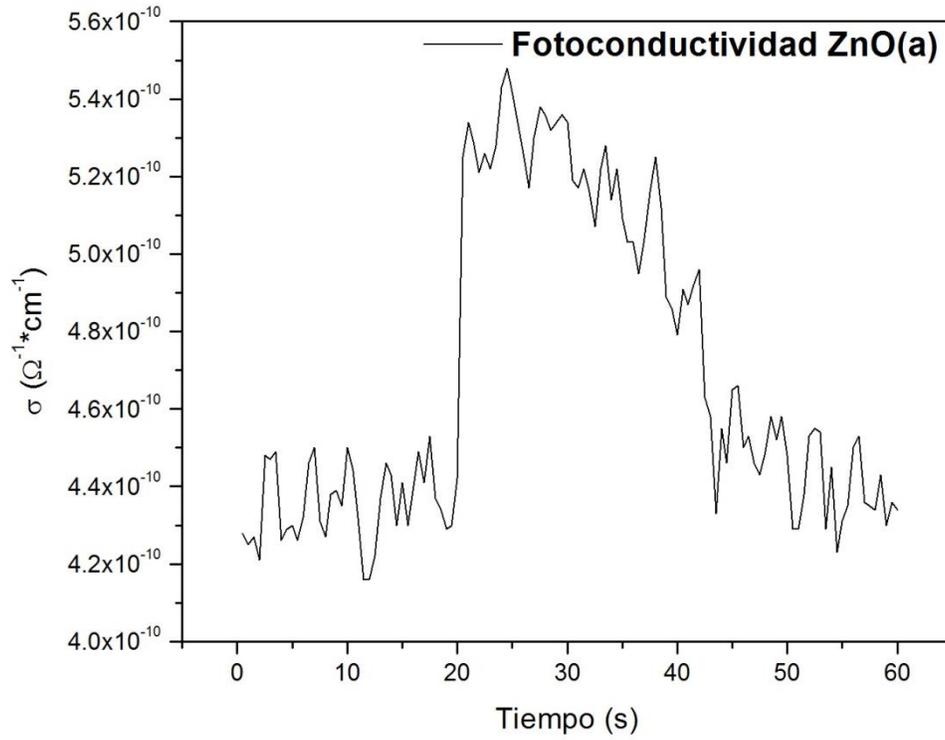
**Figura 55.** Fotoconductividad del ZnO<sub>(c)</sub>

La Figura 56 describe el comportamiento de la foto-respuesta en el material ZnO<sub>(a)</sub>, en el cual al momento que se aplicó voltaje a la muestra, en oscuridad y aún en presencia de luz, el material presentó la característica de ser altamente foto-resistivo puesto que la foto-resistividad se mantuvo casi constante en  $2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ , así mismo se observa que al momento que la muestra es iluminada no cuantifica un foto-respuesta. Este fenómeno es característico de los materiales que no poseen una fase completa o estable, como es el caso de la muestra sintetizada en agua de ZnO.



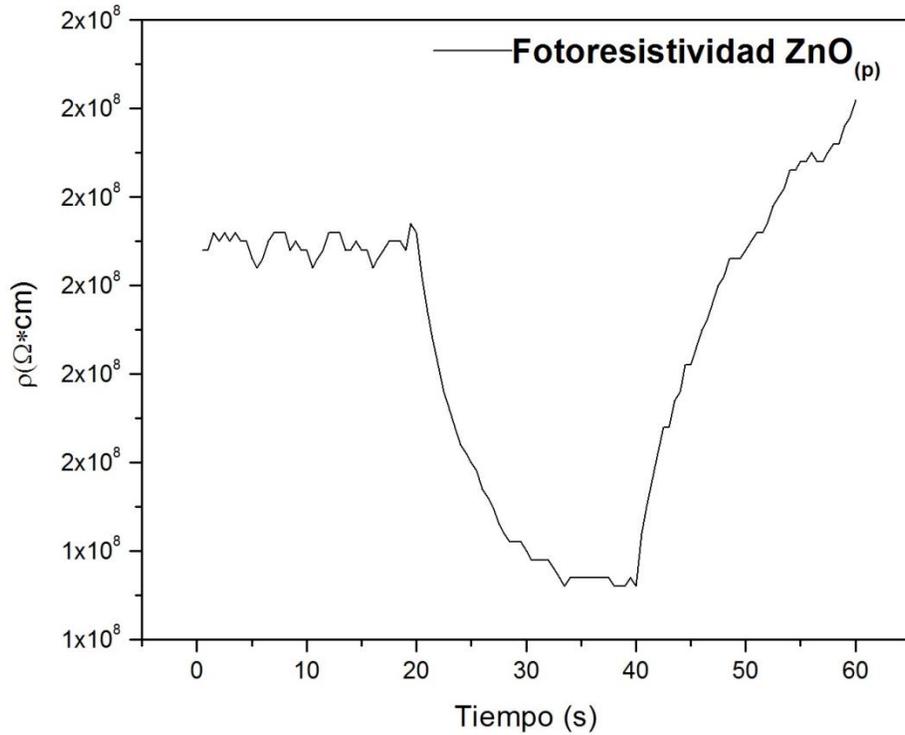
**Figura 56.** Foto-resistividad del ZnO<sub>(a)</sub>

En la figura 57 se muestra la fotoconductividad del ZnO(a) y se aprecia el comportamiento del material. En la figura se observa que al estar en oscuridad la muestra, pero con voltaje aplicado, se conductividad del orden de  $4.2 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  a  $4.4 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Cuando la muestra es iluminada, la fotoconductividad se observa en  $5.4 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , alcanzando posteriormente un pequeño incremento en  $5.6 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . La peculiaridad que se aprecia en esta imagen es que en lugar de que la curva de fotoconductividad crezca esta empieza a decaer aun cuando se encuentra iluminada la muestra. Indicando que están presentes sitios de recombinación o fronteras de grano que no permiten que la señal se estabilice. Con ello se refuerza la idea de que la síntesis de ZnO en agua, produce una fase incompleta del material semiconductor.



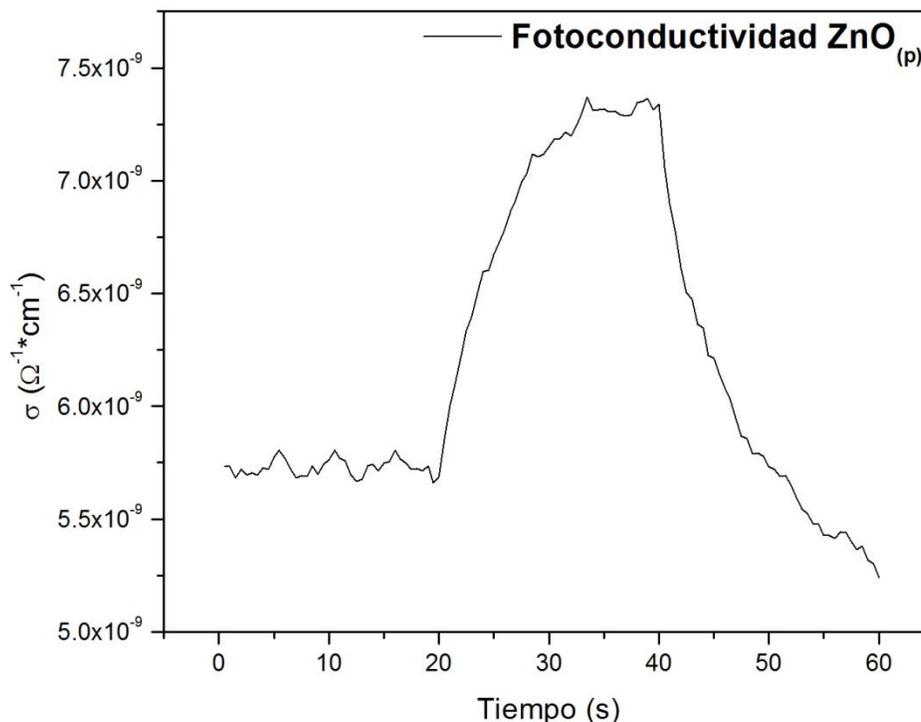
**Figura 57.** Fotoconductividad del ZnO<sub>(a)</sub>

En la Figura 58 se muestra la foto-resistividad del ZnO<sub>(p)</sub> cuyo valor se encuentra alrededor de  $2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ . Este valor de resistencia pudiera estar relacionada a la presencia de Mg, puesto que las valencias de  $\text{Zn}^+$  y  $\text{Mg}^+$  son iguales al momento que se lleva a cabo la sustitución de  $\text{Mg}^{2+}$ , es por ello que se genera una alta foto-resistencia del material<sup>33</sup>.



**Figura 58.** Foto-resistividad del ZnO<sub>(p)</sub>

En la Figura 59 se muestra la foto-conductividad del ZnO<sub>(p)</sub>, se observa que la fotoconductividad está alrededor de  $7.8 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Este valor se relaciona al dopaje con Mg, que como se ha reportado en la literatura, el material al ser dopado mejora sus propiedades eléctricas<sup>34</sup>. Esto es que cuanto se encuentra iluminado el material, la emisión de electrones mejora notoriamente como se muestra en la Figura 28, y en cuando queda en ausencia de luz, se nota cómo decae la línea de la fotoconductividad.



*Figura 59.* Fotoconductividad de ZnO<sub>(p)</sub>

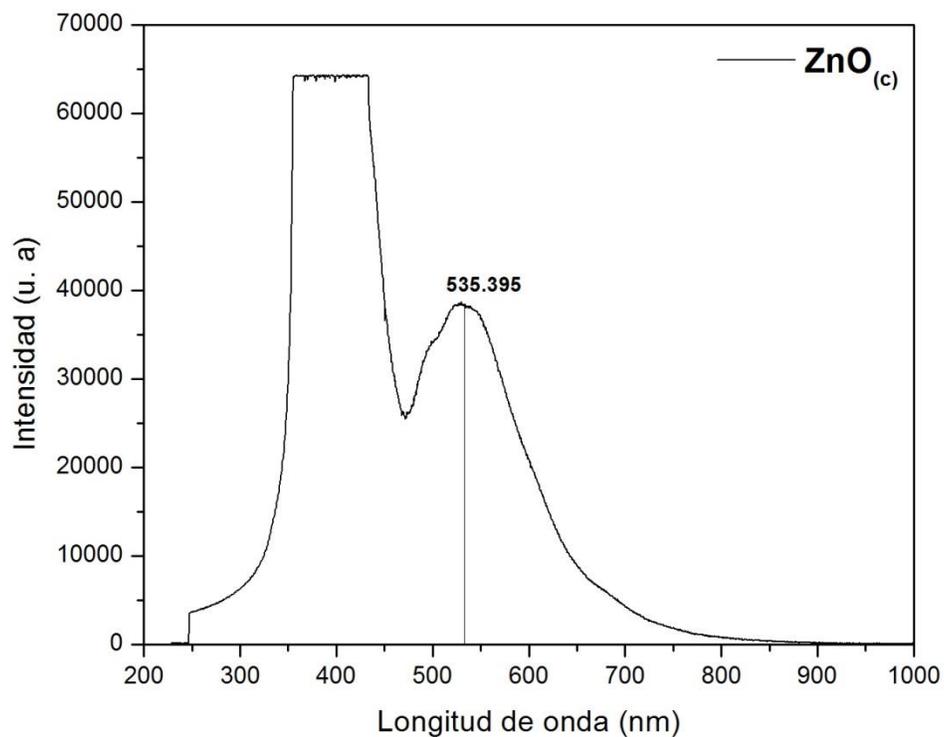
#### 4.8 Análisis por Fotoluminiscencia

La medición de fotoluminiscencia se realizó mediante el montaje óptico, el cual está integrado por: led ultravioleta LZ4-40U600, LED ENGIN, fibra óptica modelo 0.22NA UV/VIS Patchcord 1000 Micron Fiber w/ SM, connector, EDMUND OPTICS, 58-458, fuente de corriente constante ajustable modelo 6177C DC Current Source, Hewlett-Packard, espectrómetro modelo Exemplar, BWTEK.

El análisis del material fue en forma de película. Los resultados obtenidos para la muestra ZnO(c), se observan en la figura 60, en la cual se puede apreciar de la región de 350 nm a 440 nm, la posible formación de un pico, pero no se formó completamente, más bien en

esa región se presenta la saturación electrónica resultado del led. Sin embargo se puede observar como a partir de la longitud de onda de 475nm empieza un crecimiento alcanzando un máximo en 535.395nm con una intensidad cerca de los 40000 u.a., mientras que el decaimiento empieza alrededor de los 560nm.

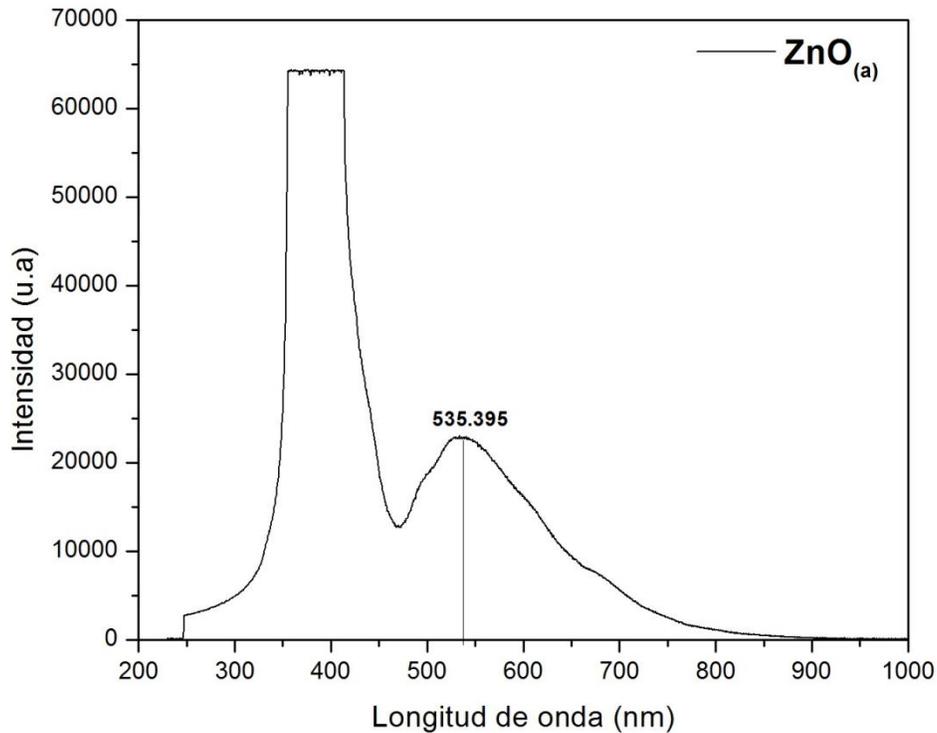
Considerando su punto máximo, en 535.395nm, lo que dicha emisión se encuentra en el verde, de acuerdo a lo reportado cuando inciden en el verde la energía comprendida se encuentra entre 2.31eV y 2.5eV<sup>35,36</sup>; mientras que la energía que se obtiene de acuerdo a pico donde se sitúa el máximo es de 2.31eV.



**Figura 60.**Fotoluminiscencia del ZnO(c)

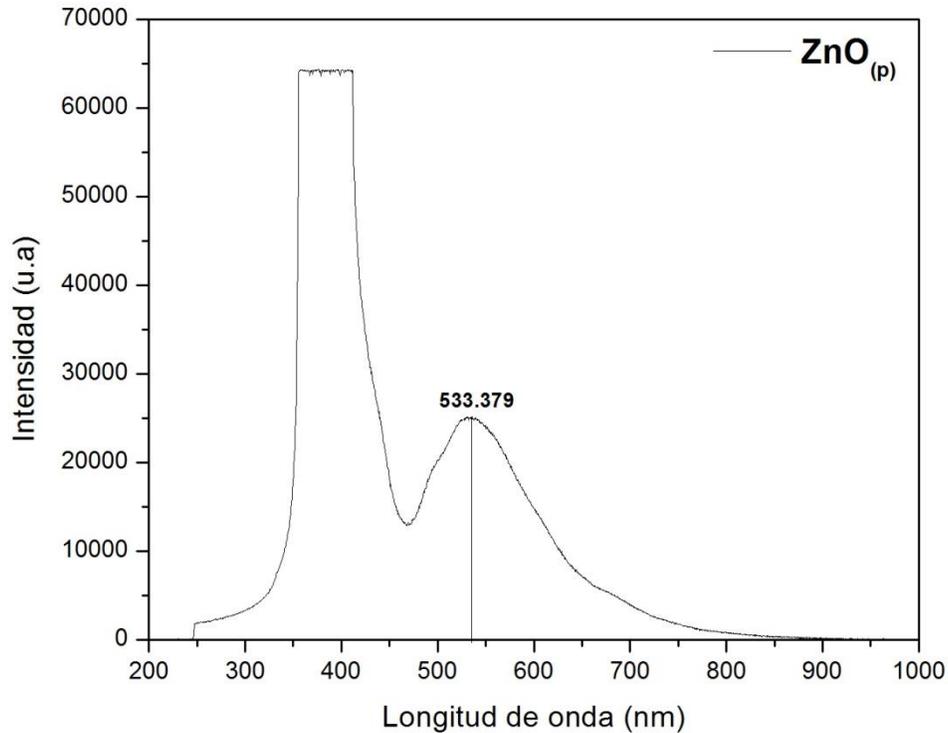
En la Figura 61 se observa la fotoluminiscencia del material ZnO(a), en la que de la misma forma que se explicó en la figura anterior, existe la región saturada del led, sin embargo el

punto máximo detectado se encontró en el 535.395nm con una intensidad cercana a los 25000 u.a., con eso se tiene una energía 2.31eV.



**Figura 61.** Fotoluminiscencia del ZnO<sub>(a)</sub>

Así mismo en la Figura 62 se aprecia la saturación del led. Se identificó en 533.379 nm, el pico máximo con una intensidad menor a los 25000u.a, por lo que está región presenta una energía de 2.32eV, por lo tanto el mismo pico de ZnO sigue situados en la región de emisión del verde.



**Figura 62.** Fotoluminiscencia del ZnO<sub>(p)</sub>

Como se observó en la figuras anteriores, las tres presentaron una saturación del led, por ello es necesario analizar primeramente, las condiciones del equipo de medición. Por otro lado se tiene que las emisiones presentadas por las tres muestras fueron en la región del visible verde que comprende de 490nm a 530nm.

Dicha detección es relacionada a defectos de la morfología del material, otro factor que es el método de síntesis empleado para la elaboración del material, puesto que genera defectos en la banda de energía prohibida como defectos intrínsecos como defectos profundos de  $V_O$ , de transiciones de los estados dadores rasantes debido a  $Zn_i$  o desde la banda de conducción a los niveles generados profundos por  $V_O$ <sup>36,37,38</sup>.

## 4.9 Tipo de conductividad por Efecto Seebeck

Para la caracterización de efecto Seebeck se realizó mediante el equipo de caracterización termoeléctrica, donde nos permitió identificar que el tipo de conductividad presenta el material para el caso de  $\text{ZnO}_{(c)}$ , el material fue tipo n, así mismo para el  $\text{ZnO}_{(a)}$  y  $\text{ZnO}_{(p)}$ , se identificó que la conductividad es tipo n. Con lo cual tiene congruencia en relación al ZnO que es normalmente bajo condiciones normales de síntesis, un semiconductor tipo n.

## Referencias

1. Gao, K. *et al.* Correlation between structure and photoluminescence of c-axis oriented nanocrystalline ZnO films and evolution of photo-generated excitons. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **96**, 117–123 (2012).
2. Khataee, A., Saadi, S. & Vahid, B. Kinetic modeling of sonocatalytic degradation of reactive orange 29 in the presence of lanthanide-doped ZnO nanoparticles. *Ultrason. Sonochem.* **34**, 98–106 (2017).
3. Das, A. *et al.* Mg and Al co-doping of ZnO thin films: Effect on ultraviolet photoconductivity. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **54**, 36–41 (2016).
4. Lee, J.-H., Ko, K.-H. & Park, B.-O. Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol–gel method. *J. Cryst. Growth* **247**, 119–125 (2003).
5. Marin, O. *et al.* Photoluminescence from c-axis oriented ZnO films synthesized by sol-gel with diethanolamine as chelating agent. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **56**, 59–65 (2016).
6. Zhang, Y. *et al.* Facile preparation of one dimension ZnO/chalcogenide semiconductor heterostructure for efficient photoelectrochemical water splitting. *J. Alloys Compd.* **685**, 581–586 (2016).
7. Agrawal, A., Dar, T. A. & Sen, P. Structural and optical studies of magnesium doped zinc oxide thin films. *J. Nano- Electron. Phys.* **5**, 2–4 (2013).

8. Kulandaisamy, A. J. *et al.* Room temperature ammonia sensing properties of ZnO thin films grown by spray pyrolysis: Effect of Mg doping. *J. Alloys Compd.* **688**, 422–429 (2016).
9. Fang, D., Yao, P. & Li, H. Influence of annealing temperature on the structural and optical properties of Mg-Al co-doped ZnO thin films prepared via sol-gel method. *Ceram. Int.* **40**, 5873–5880 (2014).
10. Kim, C. E. *et al.* Effect of carrier concentration on optical bandgap shift in ZnO:Ga thin films. *Thin Solid Films* **518**, 6304–6307 (2010).
11. Londoño, A., Jurado, J. & Vargas, C. Estudio Vibracional de Nanoestructuras de ZnO Sinterizadas por Reacción en Estado Sólido. *Rev. Colomb. Física* **44**, 71–75 (2012).
12. Znaidi, L. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **174**, 18–30 (2010).
13. Kumar, H. & Rani, R. Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route. *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.* **14**, 26–36 (2013).
14. Xiong, G., Pal, U., Serrano, J. G., Ucer, K. B. & Williams, R. T. Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: The impurity and defect perspective. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **3**, 3577–3581 (2006).
15. Ng, K. H. & Cheng, C. K. Photo-polishing of POME into CH<sub>4</sub>-lean biogas over the UV-responsive ZnO photocatalyst. *Chem. Eng. J.* **300**, 127–138 (2016).

16. Mallika, A. N., Ramachandra Reddy, A., Sowri Babu, K., Sujatha, C. & Venugopal Reddy, K. Structural and photoluminescence properties of Mg substituted ZnO nanoparticles. *Opt. Mater. (Amst)*. **36**, 879–884 (2014).
17. Hoggas, K., Nouveau, C., Djelloul, a. & Bououdina, M. Structural, microstructural, and optical properties of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O thin films grown onto glass substrate by ultrasonic spray pyrolysis. *Appl. Phys. A* **120**, 745–755 (2015).
18. Sathyabama, S. & Sankaranarayanan, S. An in-vitro biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using rich flavonoid extract from the petals of *Delonix regia* and evaluation of their antioxidant and anticancer properties. *Int. J. Pharmacogn. Phytochem. Res.* **7**, 1112–1119 (2015).
19. Sharmila, P. P. & Tharayil, N. J. Chemically synthesized nano composite (Zinc/Magnesium) Oxide for tunable band gap devices. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **73**, 012019 (2015).
20. Kaschner, A. *et al.* Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1909–1911 (2002).
21. Wang, R. P., Xu, G. & Jin, P. Size dependence of electron-phonon coupling in ZnO nanowires. *Phys. Rev. B* **69**, 113303 (2004).
22. Azzez, S. A., Hassan, Z. & Hassan, J. J. Identification and characteristics of core-shell ZnO/ZnO:Mg nanorods synthesized by hydrothermal method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**, 1–9 (2016).
23. Farhat, O. F., Halim, M. M., Abdullah, M. J., Ali, M. K. M. & Allam, N. K.

- Morphological and structural characterization of single-crystal ZnO nanorod arrays on flexible and non-flexible substrates. *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**, 720–725 (2015).
24. Zhang, R., Yin, P. G., Wang, N. & Guo, L. Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods. *Solid State Sci.* **11**, 865–869 (2009).
  25. Azzez, S. A., Hassan, Z. & Hassan, J. J. Identification and characteristics of core-shell ZnO/ZnO:Mg nanorods synthesized by hydrothermal method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**, 1–9 (2016).
  26. Look, D. C. Recent advances in ZnO materials and devices. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **80**, 383–387 (2001).
  27. Kong, Y. C., Yu, D. P., Zhang, B., Fang, W. & Feng, S. Q. Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 407–409 (2001).
  28. Talbi, A. *et al.* ZnO/quartz structure potentiality for surface acoustic wave pressure sensor. *Sensors Actuators, A Phys.* **128**, 78–83 (2006).
  29. Chebil, W. *et al.* Structural, optical and NO<sub>2</sub> gas sensing properties of ZnMgO thin films prepared by the sol gel method. *Phys. B Condens. Matter* **505**, 9–16 (2017).
  30. Wang, J. R. *et al.* ZnMgO nanorod arrays grown by metal-organic chemical vapor deposition. *Mater. Lett.* **62**, 1263–1266 (2008).
  31. Janotti, A. & Van de Walle, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports Prog. Phys.* **72**, 126501 (2009).

32. Chandrakala, C. *et al.* Synthesis, structure, vapour pressure and deposition of ZnO thin film by plasma assisted MOCVD technique using a novel precursor bis[(pentylnitrimethylidene) (pentylnitrimethylidene- $\mu$ -phenalato)]dizinc(II). *J. Mol. Struct.* **1130**, 1–9 (2017).
33. Huang, K. *et al.* Preparation and characterization of Mg-doped ZnO thin films by sol-gel method. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 3710–3713 (2012).
34. Han, J., Senos, A. M. R. & Mantas, P. Q. Varistor behaviour of Mn-doped ZnO ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 1653–1660 (2002).
35. Alvi, N. H., Ul Hasan, K., Nur, O. & Willander, M. The origin of the red emission in n-ZnO nanotubes/p-GaN white light emitting diodes. *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 130 (2011).
36. Ahn, C. H., Kim, Y. Y., Kim, D. C., Mohanta, S. K. & Cho, H. K. A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods. *J. Appl. Phys.* **105**, 1–6 (2009).
37. Manzano, C. V., Alegre, D., Caballero-Calero, O., Alén, B. & Martín-González, M. S. Synthesis and luminescence properties of electrodeposited ZnO films. *J. Appl. Phys.* **110**, (2011).
38. Kwok, W. M. *et al.* Influence of annealing on stimulated emission in ZnO nanorods. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 183112 (2006).

## Conclusiones

Fue posible obtener el semiconductor ZnO:Mg mediante la técnica de biosíntesis, utilizando únicamente extracto de perejil como agente reductor. No se generaron sub-productos de la síntesis.

El material sintetizado presentó principalmente la fase ZnO que primeramente fue identificada en el estudio de difracción de rayos X. Fue posible incorporar impurezas de Mg para formar el semiconductor ZnO:Mg. Se utilizaron técnicas analíticas de caracterización tales como SEM, EDS, FTIR y Raman, principalmente, para lograr justificar la presencia de Mg en el semiconductor de fase principal.

La morfología del material es cristalina en forma hexagonal, logrando indentificarse mediante FTIR, la presencia de enlaces que confirman la existencia de la sustancia activa del extracto, basado en una fuente de Mg. El estudio mediante espectroscopía Raman permitió identificar la presencia de los enlaces O-Mg .

La caracterización optoelectrónica permitió obtener información de las características de los materiales preparados tanto en agua como por biosíntesis. Un resultado importante que se debe destacar fue la brecha de banda del ZnO preparado mediante biosíntesis, el cual mostró una brecha de banda de energía de 3.12eV, reduciendo en un 6% el valor estándar de brecha de energía reportado para este material.

Son estos resultados se espera poder utilizar el ZnO:Mg para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.