



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“ANÁLISIS DEL EFECTO DEL CATALIZADOR EN LA OBTENCIÓN  
DE NANOALAMBRES DE ZnO POR VLS”**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**I.E JOSÉ AMAURI SERRANO LÁZARO**

**TUTOR PRINCIPAL**

**DRA. BETSABEÉ MAREL MONROY PELÁEZ (†)  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR**

**DRA. MONSERRAT BIZARRO SORDO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM**

**DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ  
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
(CCADET), UNAM**

**CIUDAD DE MÉXICO, ENERO, 2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

That day I understood that this heart scares easily. You have to trick it; however big the problem is. Tell you heart: “Aal izz well, Aal izz well”

*Ese día comprendí que, el corazón se asusta con facilidad, tienes que engañarlo. No importa cuán grande sea el problema sólo dile: Aal izz well, Aal izz well.*

Ranchoddas Shamaldas Chanchad (3 idiots)



## Producción científica

El presente proyecto de investigación se desarrolló en los laboratorios de Materiales Avanzados para Energías Renovables (MAVER) A-007 y el laboratorio de caracterización opto-eléctrica de materiales A-008, del departamento de materiales de baja dimensionalidad en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM. La dirección del mismo estuvo a cargo de la Dra. Betsabée Marel Monroy Peláez (†) y del Dr. Guillermo Santana Rodríguez.

Durante la realización de este proyecto y con los resultados obtenidos se participó en los siguientes congresos:

- EMRS Fall Meeting 2016, en la Universidad Tecnológica de Varsovia, Varsovia, Polonia. Se presentó el poster: *Zinc oxide nanowires grown by Vapor-Liquid-Solid technique: The effect of the seed layer.*
- VIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, en la ciudad de Puebla. Se presentó el poster: Optimization of aluminum-doped ZnO thin films for application as TCO in a solar cell

Se participó en los simposios internos del IIM con los siguientes posters:

- 4to Simposio de estudiantes (2016): *crecimiento de nanoalambres de ZnO mediante VLS para aplicaciones en celdas solares, Nacional.*
- 3er Simposio de estudiantes (2015): *optimización de películas delgadas de ZnO dopadas con aluminio para su uso como TCO en una celda solar.*

## Jurado asignado

Presidente	Dr. Mayo Villagrán Muniz	Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET)
Primer vocal	Dra. Monserrat Bizarro Sordo	Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM)
Segundo vocal	Dr. Mario Fidel García Sánchez	Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnología Avanzada, UPIITA, IPN.
Tercer vocal	Dr. Guillermo Santana Rodríguez	Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM)
Secretario	Dra. Alejandra López Suarez	Instituto de Física (IF)

## Dedicatoria especial

**A la Dra. Betsabeé Marel Monroy Peláez (†)**

Agradezco de todo corazón el permitirme formar parte de su grupo de trabajo y depositar su confianza en mí. Me siento muy feliz y orgulloso de haber recibido muchos consejos académicos y personales de su parte que me han hecho crecer como persona.

Usted fue una de las autoras principales de este proyecto que inició como una estancia de investigación, la realización de una tesis de licenciatura y la culminación de este proyecto de maestría. Sus conocimientos, su manera de trabajar, su persistencia, su paciencia y su motivación fueron fundamentales para sacar adelante este gran proyecto. Incluso, en los momentos más difíciles siempre siguió activa y estuvo al pendiente de todo. Digno de mucha admiración.

A su forma, fue capaz de ganarse a cada uno de los que hemos sido sus pupilos, siempre dedicando unos minutos de su valioso tiempo cuando se requería; no solo para asuntos académicos, sino también en la vida personal. Una verdadera mentora académica.

Gracias por todo Dra. Marel, la despedida fue muy pronta, pero todo lo que nos transmitió perdurará por mucho tiempo. La extrañamos mucho en el grupo.

## Dedicatorias

### **A Dios**

Por permitirme el don de la vida y por haberme permitido llegar hasta este punto. Por darme salud, conocimiento, y fortaleza para afrontar cada uno de los retos que he afrontado en la realización de mis sueños.

### **A mis padres:** José Amauri Serrano Lázaro y Orayda Lázaro Champo

Por darme la vida. Por estar ahí cuando más los he necesitado, por ayudarme a ser una persona de bien. Sobre todo, porque siempre me han apoyado y orientado en las decisiones que he tomado con el objetivo de cumplir mis sueños.

### **A mis hermanos:** Fabián, Ivon e Ivet.

Por todo el apoyo que me han brindado, por formar parte de mi vida y por ser un pilar muy importante para cumplir mis objetivos y por estar ahí siempre unidos cuando las cosas han fallado

### **A mis abuelos:** Arnulfo, Esther (QEPD), América y Nicolás.

Por ser una de las personas más importantes en mi vida. Por inculcarme valores y cuidarme desde pequeño. Por todas las enseñanzas recibidas para ayudarme a salir adelante.

## Agradecimientos

En primera instancia agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado mediante de la beca para estudios de posgrado a nivel de maestría (No. de becario 666934) y a través de los proyectos de investigación 179632 y SENER – CONACyT 151076.

Gracias también a los proyectos DGAPA PAPIIT IN108215 y IN100914 por los apoyos recibidos para la realización del proyecto de investigación.

Se agradece al Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado (PAEP) por el apoyo otorgado para la participación en el congreso EMRS-2016 Fall Meeting que tuvo lugar en la ciudad de Varsovia, Polonia.

Al Dr. Guillermo Santana Rodríguez por la confianza depositada en mí, las facilidades para el uso del laboratorio A-007 (que se encuentra a su cargo), por el apoyo académico y los consejos recibidos durante la realización de este proyecto de investigación.

Al Dr. Ateet Dutt por toda la ayuda y los comentarios recibidos para el proyecto y la escritura del artículo.

A los miembros de mi comité tutor. A la Dra. Monserrat Bizarro Sordo y a la Dra. Citlali Sánchez Aké por todo el apoyo, consejos y seguimiento de los avances académicos y durante el desarrollo del proyecto de investigación realizado.

A los miembros que componen mi comité sinodal. Al Dr. Mayo Villagrán Muniz, al Dr. Mario Fidel García Sánchez y a la Dra. Alejandra López Suarez por todos los comentarios y sugerencias proporcionadas, que enriquecieron el contenido de este escrito.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme formar parte de esta gran institución y por los apoyos brindados. Al Instituto de Investigaciones en Materiales por las facilidades en sus instalaciones que permitieron el adecuado desarrollo del proyecto.

A los técnicos académicos. A la Mtra. Adriana Tejeda por su valiosa ayuda y asesoría en las mediciones de rayos X. Al Fis. Josué Esaú Romero Ibarra por todo el



apoyo brindado durante la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Al Mtro. Carlos Ramos Vilchis, por toda la ayuda recibida en el mantenimiento de los equipos de depósito empleados.

A mis amigos incondicionales del posgrado: Carina, Elías y Silvia, por todas las sesiones de estudio y de diversión durante este periodo.

A todas las personas que integran esta hermosa familia conocida como Marelitos Crew: Asael Ortiz, Alejandro Arana, Karina Portillo, Andrés Galdámez, Aline Sánchez, Miguel Pérez, Javitt Linares, Elis Mon, Jenifer Salazar, Guillermo Alvarado, Pamela Jiménez, Ariel Dominguez, Pedro Pinzón y Juan David.

A los integrantes del equipo de futbol Marelitos por formar una gran amistad a través de esta práctica deportiva.

A mis amigos dentro del IIM: Eli, Miguel, Bere, Liliana, Pedro Ortiz, Rubén.

A mis amigos de toda la vida. A Lupita Aguilar, quien siempre ha estado ahí cuando más he necesitado de un consejo o de alguien con quien platicar. A Roxana, Belly, Mateus, Yurasi y Dulce.

A todas aquellas personas que conocí y me apoyaron en mi viaje hacia el otro lado del charco.

Y si por alguna extraña razón me olvido de alguien, a todas aquellas personas que directa o indirectamente me han apoyado; desde los cursos propedéuticos hasta este día.

## Resumen

En este escrito se detallan las actividades realizadas en el crecimiento de nanoalambres (NWs) de óxido de zinc (ZnO) mediante la técnica vapor-líquido-sólido (VLS). Se emplean películas delgadas de ZnO dopadas con aluminio (AZO) como capa semilla, catalizador de oro y sustratos de cuarzo y silicio. En las actividades realizadas, se estudia el efecto de la capa semilla de AZO depositada mediante las técnicas de rocío pirolítico ultrasónico (RPU) y magnetrón Sputtering (etapa 1), y el de un tratamiento de plasma sobre el catalizador bajo atmósfera de argón (Ar), amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y aire (etapa 2), en las propiedades estructurales, de crecimiento y ópticas de los NWs. Los resultados de la etapa 1 muestran que, la técnica empleada para el depósito de la capa semilla de AZO tiene un efecto significativo en las propiedades estructurales y de crecimiento los NWs. El difractograma correspondiente a la capa semilla depositada por RPU presenta un pico preferencial asociado al plano (101) y los picos (002) y (100) con menor intensidad; mientras que la depositada por Sputtering presenta un pico angosto en  $2\theta=33.78^\circ$ . Después del crecimiento de los NWs, se obtiene una mejora en las propiedades cristalinas de las muestras. Las imágenes obtenidas por SEM muestran que los NWs presentan un crecimiento multidireccional para la muestra depositada por RPU y vertical para la depositada por Sputtering. En la etapa 2, los resultados muestran que los tratamientos de plasma tienen un efecto en el crecimiento de los NWs; principalmente los tratamientos con  $\text{H}_2$  y aire. Los difractogramas de las muestras presentan un pico preferencial asociado al plano (103) en lugar del (002) y en las imágenes de SEM se observa el crecimiento vertical de los NWs, así como de nanoparedes. Los NWs obtenidos en ambas etapas presentan alta relación de aspecto y mediante fotoluminiscencia (PL) se observa una emisión intensa en la región del verde del espectro para las muestras en ambas etapas.

## Abstract

In this project, zinc oxide (ZnO) nanowires (NWs) were grown using Vapor-Liquid-Solid (VLS) technique employing the seed layer-induced growth variation of the mentioned technique. Aluminum-doped zinc oxide (AZO) thin films were used as seed layers, gold as catalyst, and quartz and silicon as substrates. The experimental procedure was divided into two main stages. In the first stage, AZO seed layers were deposited using ultrasonic spray pyrolysis (USP) and magnetron Sputtering. The effect of the deposition technique on the structural, growing, and optical properties of ZnO NWs was analyzed. In the second stage, a plasma treatment in argon (Ar), ammonia (NH<sub>3</sub>), hydrogen (H<sub>2</sub>), and air environments was performed on the catalyst surface in order to modify the structural, morphological, and optical properties of ZnO NWs.

Results, in stage one, showed that the technique employed to deposit the AZO seed layers has a significant effect on the structural and growth properties of the AZO layers and NWs. The XRD pattern of the USP-deposited seed layer show a principal peak in the (101) plane, and also the peaks (100) and (002), while Sputtering-deposited seed layer show a wide peak at  $2\theta=33.78^\circ$  in the XRD pattern. After NWs growth, the samples conserved some features of the sample with just AZO seed layers on them. SEM images showed that NWs grown in a multidirectional way on USP-deposited seed layers, while NWs on Sputtering-deposited seed layer showed a vertical alignment. For stage 2, results show that plasma treatment performed on the catalyst surface has also an important effect on the structural and growth of the ZnO NWs; principally for H<sub>2</sub> and air plasma treatments. XRD patterns of the samples show a preferential peak in the (103) plane instead of the (002) plane of the sample without plasma treatment. SEM images show that independently of the plasma treatment, NWs show a vertical alignment, but nanowalls-like structures were also obtained.

It must be noted that, for both stages, NWs showed high aspect ratio values ( $>10$ ). This is related to an improvement in the superficial area of the nanostructures. Also, results in optical characterization via photoluminescence (PL) spectroscopy showed an intense green emission in the region of the visible spectra of the samples in both stages.

# Contenido

Producción científica.....	III
Jurado asignado.....	IV
Dedicatoria especial.....	V
Dedicatorias.....	VI
Agradecimientos.....	VII
Resumen.....	IX
Abstract.....	X
Introducción.....	XIX
Nanociencia y nanotecnología.....	XIX
Importancia de la nanociencia y la ingeniería de materiales.....	XXI
Antecedentes.....	XXII
Justificación.....	XXV
Objetivo.....	XXVI
General.....	XXVI
Particulares.....	XXVI
Hipótesis.....	XXVI
Capítulo 1. Materiales nanoestructurados.....	1
1.1 Materiales cero dimensionales (0-D).....	2
1.2 Materiales uní-dimensionales (1-D).....	3
1.3 Materiales bi-dimensionales (2-D).....	3
1.4 Materiales tri-dimensionales (3-D).....	4
Capítulo 2. Nanoalambres.....	5
2.1 Técnicas de crecimiento.....	6
2.1.1 VLS.....	6
2.1.2 Técnicas alternativas.....	12
2.2 Mecanismos de crecimiento.....	17
Capítulo 3. Nanoalambres de ZnO.....	20

3.1 Morfologías .....	20
3.2 Propiedades cristalinas y estructurales.....	21
3.3 Propiedades eléctricas .....	22
3.4 Propiedades ópticas .....	23
3.5 Aplicaciones.....	24
3.5.1 Celdas solares .....	24
3.5.2 Sensores y biosensores .....	26
3.5.3 Optoelectrónica y fotónica .....	27
3.5.4 Fotocatálisis .....	27
Capítulo 4. Técnicas de caracterización.....	29
4.1 Caracterización morfológica y estructural .....	29
4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	29
4.1.2 Difracción de rayos X (XRD) .....	30
4.2 Caracterización óptica.....	31
4.2.1 Elipsometría de nulidad.....	31
4.2.2 Fotoluminiscencia (PL) .....	32
Capítulo 5. Desarrollo experimental.....	34
5.1 Crecimiento de nanoalambres con variación de capa semilla (etapa 1).....	34
5.1.1 Materiales.....	34
5.1.2 Preparación de los sustratos .....	35
5.1.3 Crecimiento de las capas semillas .....	37
5.1.4 Depósito del catalizador.....	40
5.1.5 Crecimiento de los nanoalambres de ZnO .....	41
5.2 Crecimiento de nanoalambres con tratamiento de plasma sobre el catalizador (etapa 2) .....	43
5.3 Caracterización de las muestras .....	45
Capítulo 6. Resultados y análisis de resultados .....	48
6.1 Crecimiento de nanoalambres con variación de capa semilla (etapa 1).....	48

6.1.1 Propiedades morfológicas y estructurales.....	48
6.1.2 Propiedades ópticas .....	57
6.2. Crecimiento de nanoalambres con tratamiento de plasma sobre el catalizador (etapa 2) .....	61
6.2.1 Propiedades morfológicas y estructurales.....	61
6.2.2 Propiedades ópticas .....	73
Capítulo 7. Conclusiones .....	77
Trabajo a futuro .....	79
Anexos .....	80
Anexo A: Caracterización de películas de AZO depositadas por RPU .....	80
Anexo B: Histogramas del diámetro y longitud de los NWs obtenidos.....	82
Anexo C: Datos obtenidos de la deconvolución de los espectros de PL (etapa 2).....	85
Referencias.....	87

## Índice de Figuras

Figura 1. Representación de las aproximaciones ascendente y descendente en la nanotecnología [6].	XX
Figura 2. Clasificación de los materiales a escala manométrica en base a sus dimensiones confinadas.	2
Figura 3. Estructuras 0-D y clasificación acorde a su tamaño [24].	2
Figura 4. Morfologías de nanoestructuras 1-D: a) nanoalambre, b) heteroestructura, c) nanotubo, d) estructura núcleo-coraza, e) nanocintas y f) estructuras jerárquicas [31].	5
Figura 5. Esquema del crecimiento de NWs basado en la hipótesis de diferencias en el coeficiente de adhesión [36].	7
Figura 6. Esquema de crecimiento de estructuras 1D mediante el mecanismo VLS: a) depósito catalizador, b) tratamiento térmico y descomposición del precursor, c) supersaturación y precipitación de los precursores y d) crecimiento de los NWs [39].	8
Figura 7. Diagrama de fases binario Au-Zn [42].	10
Figura 8. Sistema de crecimiento mediante VS [49].	12
Figura 9. a) Substratos con plantillas, b) Plantilla de alúmina anódica (AAO) [34].	13
Figura 10. Esquema de depósito PECVD.	14
Figura 11. Esquema general del crecimiento de nanoestructuras mediante SLS [57].	15
Figura 12. Representaciones de sistema de depósito mediante Sputtering: a) Fenómeno de Sputtering, b) Sputtering D y c) magnetrón Sputtering [54].	16
Figura 13. Clasificación de los mecanismos de crecimiento de NWs.	17
Figura 14. Modelos de difusión de los reactantes en el mecanismo asistido por un catalizador metálico. a) Catalizador completamente líquido (VLS), b) Catalizador líquido con núcleo sólido, c) catalizador completamente sólido e interfaz líquida con el material (VSS) [32].	18
Figura 15. Distintas morfologías de nanoestructuras de ZnO [74].	21
Figura 16. Representación de estructuras cristalinas del ZnO: a) Cúbica (sal de roca), b) cúbica zinc blenda y c) hexagonal wurzita. Átomos de zinc (esferas negras) y de oxígeno (grisáceas) [71].	22
Figura 17. a) Fotoluminiscencia del ZnO en bulto [86] y b) Fotoluminiscencia a temperatura ambiente de distintas nanoestructuras de ZnO en el rango del UV: 1) tetrápodo, 2) agujas, 3) NWs, 4) carcasas, 5) alambres altamente facetados y 6) cintas/peines [80].	24
Figura 18. Transporte electrónico en un cátodo basado en NWs y en nanopartículas [43].	25
Figura 19. a) Esquema de caracterización por SEM [101], b) esquema de señales generadas dentro de un equipo de SEM durante la caracterización de una muestra [103].	29

Figura 20. a) Esquema de configuración del sistema de caracterización mediante XRD [105], b) representación del fenómeno de difracción [99].	31
Figura 21. Esquema de un sistema de caracterización mediante elipsometría de nulidad.	32
Figura 22. Configuración de un sistema de caracterización mediante PL: Elevador (periscopio con espejos de primera superficie (1), filtro para del láser (2), lentes (3, 5 y 6), muestra (4) y fotomultiplicador (7). Laboratorio MAVER IIM-UNAM.	33
Figura 23. Sistema de rocío pirolítico ultrasónico empleado.	38
Figura 24. Equipo de Sputtering empleado para el depósito de las capas semillas.	39
Figura 25. Equipo de Sputtering DC para el depósito del catalizador.	40
Figura 26. a) Esquema de crecimiento de NWs del ZnO, b) equipo empleado para el crecimiento.	41
Figura 27. Rampa de temperaturas características del crecimiento mediante VLS en el horno HAT 1200.	42
Figura 28. Esquema de crecimiento de NWs de ZnO con tratamiento de plasma.	43
Figura 29. Equipo de PECVD empleado para la realización de los tratamientos de plasma.	44
Figura 30. Difractogramas de las capas semillas (sustratos de silicio).	49
Figura 31. Regímenes de crecimiento de películas delgadas de ZnO [110]. a) Régimen columnar o sobre el eje C (002) y b) régimen inclinado (101 y 100) [111].	49
Figura 32. Difractogramas de las muestras después del crecimiento de los NWs de ZnO (sustrato de silicio).	52
Figura 33. Imágenes de SEM (detector SEI) de las capas semillas depositadas mediante a) RPU y b) Sputtering (sustrato de silicio).	53
Figura 34. Imágenes de SEM obtenidas de las muestras con sustrato de silicio y NWs de ZnO crecidos sobre la capa semilla depositada RPU; a) barrido frontal (detector SEI), b) barrido frontal (detector LEI) y c) barrido en sección transversal (detector SEI).	54
Figura 35. Imágenes de SEM obtenidas de las muestras con sustrato de silicio y NWs de ZnO crecidos sobre la capa semilla depositada Sputtering; a) barrido frontal (detector SEI), b) barrido frontal (detector LEI) y c) barrido en sección transversal (detector SEI).	55
Figura 36. Ejemplo de un espectro de EDS obtenido durante la caracterización.	56
Figura 37. a) Espectro de PL de la capa semilla de ZnO (sin NWs) depositada por RPU (sustrato de silicio) y b) esquema de diagrama de bandas de emisiones de niveles profundos del ZnO reportado en literatura [79,113].	59
Figura 38 Espectros de PL de las muestras de RPU y Sputtering con NWs excitadas mediante un láser de He-Cd a temperatura ambiente (sustrato de silicio) y con una lámpara UV (sustrato de cuarzo).	60



Figura 39. Difractogramas de las capas semillas de ZnO (etiquetadas con el gas del tratamiento de plasma) a potencias de a) 20 W y b) 30 W (sustrato de silicio).....	62
Figura 40. Difractogramas de las muestras con NWs, tratamiento de plasma de 20 y 30 W (sustrato de silicio). .....	63
Figura 41. Imágenes de SEM de la superficie del catalizador sin tratamiento y con tratamiento de plasma a distintas atmósferas (sustrato de silicio). .....	66
Figura 42. Imágenes de SEM de las muestras con NWs de ZnO cuyo catalizador fue tratado mediante plasma (a distintas atmósferas) a una potencia de 20W (sustrato de silicio). ..	68
Figura 43. Imágenes de SEM de las muestras con NWs de ZnO cuyo catalizador fue tratado mediante plasma (a distintas atmósferas) a una potencia de 30W (sustrato de silicio). ..	69
Figura 44. Diámetro promedio de los NWs sin tratamiento de plasma (Sin TP) y con tratamiento de plasma sobre el catalizador de Au. ....	70
Figura 45. Longitud promedio de los NWs sin tratamiento de plasma (sin TP) y con tratamientos de plasma sobre el catalizador de Au. ....	71
Figura 46. Relación de aspecto de los NWs sin tratamiento de plasma (sin TP) y con tratamientos de plasma sobre el catalizador de Au. ....	72
Figura 47. Espectros de PL de las muestras tratadas con plasma a 20 W. a) centro y b) borde. ....	74
Figura 48. Espectros de PL de las muestras tratadas con plasma a 30 W. a) centro, y b) borde. ....	75
Figura 49. Difractogramas de las muestras de AZO depositadas mediante RPU a distintas concentraciones de aluminio.....	80
Figura 50. Espectros de transmitancia de las películas de AZO depositadas mediante a) RPU con variación en la concentración de aluminio y b) magnetron Sputtering.....	81
Figura 51. Graficas de las propiedades eléctricas de las películas de AZO obtenidas mediante cuatro puntas: a) resistencia laminar y b) resistividad.....	81
Figura 52. Histogramas del diámetro de los NWs de las muestras con capas semillas a distintas técnicas. ....	82
Figura 53. Histogramas de la longitud de los NWs de las muestras con capas semillas a distintas técnicas. ....	82
Figura 54. Histogramas del diámetro de los NWs con tratamientos de plasma a 20 W. ....	83
Figura 55. Histograma del diámetro de los NWs con tratamientos de plasma a 30 W.....	83
Figura 56. Histogramas de la longitud de los NWs con tratamiento de plasma a 20 W.....	84
Figura 57. Histogramas de la longitud de los NWs con tratamiento de plasma a 30 W.....	84
Figura 58. Ejemplo de deconvolución de un espectro de PL tratado con el software Fityk 0.9.8.....	85

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de las propiedades de materiales nanométricos con su similar en bulto [22].	1
Tabla 2. Resumen de materiales nanoestructurados y sus características [29].	4
Tabla 3. Técnicas convencionales de síntesis de nanoestructuras [33].	6
Tabla 4. Resumen de las ventajas y desventajas de algunas técnicas de crecimiento de NWs [35].	17
Tabla 5. Comparación de propiedades físicas de los principales compuestos semiconductores [72].	20
Tabla 6. Colores del espectro visible y su rango espectral.	32
Tabla 7. Proceso de limpieza de sustratos de silicio.	36
Tabla 8. Proceso de limpieza de sustratos de cuarzo.	36
Tabla 9. Parámetros de depósito de películas de ZnO:Al mediante RPU [20].	37
Tabla 10. Parámetros de depósito de capas semillas de AZO mediante magnetron Sputtering.	40
Tabla 11. Parámetros de crecimiento de los NWs de ZnO mediante VLS.	41
Tabla 12. Condiciones utilizadas para la realización de tratamientos de plasma.	44
Tabla 13. Caracterización mediante SEM realizada sobre las muestras.	46
Tabla 14. Tamaño de grano y coeficiente de textura de las capas semillas.	51
Tabla 15. Relación de aspecto de los NWs obtenidos mediante VLS.	56
Tabla 16. Resultados de la caracterización de las muestras mediante EDS (sustrato de silicio).	57
Tabla 17. Índice de refracción y espesor (por elipsometría y comparación con SEM) de las capas semillas de AZO depositadas mediante RPU y Sputtering (sustrato de silicio).	58
Tabla 18. Datos obtenidos de la deconvolución de cada espectro.	60
Tabla 19. EDS de las muestras con NWs de ZnO y tratamientos de plasma a distintas atmósferas a 20W (sustrato de silicio).	73
Tabla 20. EDS de las muestras con NWs de ZnO y tratamientos de plasma a distintas atmósferas a 30W (sustrato de silicio).	73
Tabla 21. Emisión de las muestras excitadas con una lámpara UV (sustrato de cuarzo).	76
Tabla 22. Deconvolución de los espectros de PL (centro) de las muestras con tratamiento de plasma a 20 W.	85
Tabla 23. Deconvolución de los espectros de PL (centro) de las muestras con tratamiento de plasma a 30 W.	86
Tabla 24. Deconvolución de los espectros de PL (borde) de las muestras con tratamiento de plasma a 20 W.	86

Tabla 25. Deconvolución de los espectros de PL (borde) de las muestras con tratamiento de plasma a 30 W.....	86
--	----

# Introducción

## Nanociencia y nanotecnología

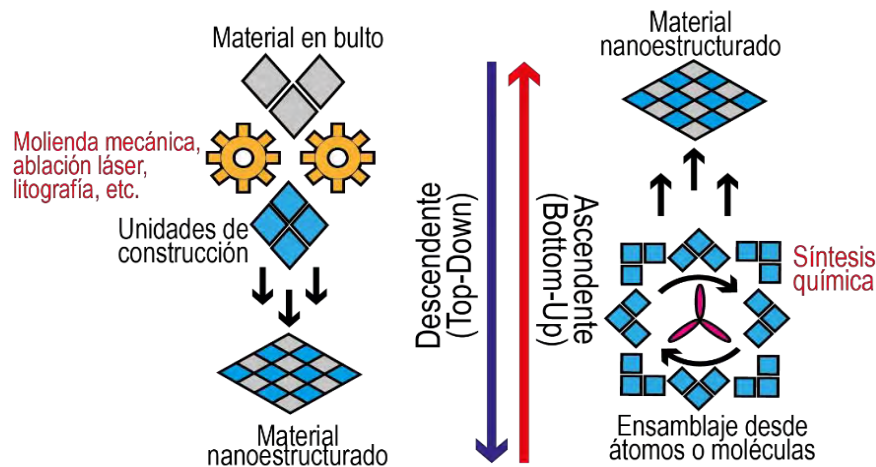
La nanociencia es considerada como la rama del saber que estudia los fenómenos, propiedades y manipulación de la materia a escala nanométrica, generalmente comprendida en el rango de 1-100 nm ( $1\text{nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ ). Su estudio se enfoca en el comportamiento y manipulación de átomos, moléculas y macromoléculas que manifiestan propiedades diferentes a la de sus similares en bulto. Esta área abarca otras ciencias como la física y química cuántica, la ciencia de los materiales y la biología molecular; por ende es una ciencia interdisciplinaria [1]. A partir del trabajo en conjunto desarrollado por cada una de las áreas mencionadas surge la denominada nanotecnología.

Un primer intento de definir a la nanotecnología, fue propuesta por Richard P. Feynman en su lectura “There’s a plenty of room at the bottom” en 1959. Desde entonces, el concepto de nanotecnología ha sido adaptado a distintas áreas tales como la física, química y biología en las cuales las ideas presentadas por Feynman de manipular la materia a una pequeña escala (a niveles atómicos y moleculares) dio origen a la denominada nanoescala [2]. De manera general, se puede definir la nanotecnología como la fabricación de materiales, estructuras, dispositivos y sistemas funcionales mediante el control y ensamblado de la materia en la escala nanométrica. Asimismo, se ocupa de la aplicación de las propiedades (físicas, químicas, biológicas, eléctricas, etc.) que surgen del proceso de miniaturización de la materia [3].

Las metodologías empleadas en las tecnologías actuales tienen un símil en la actividad de lo que hace un escultor quien, a partir de un bloque de material y con sus herramientas, obtiene un objeto con una forma específica de menor tamaño. Para cumplir el objetivo de obtener una fabricación más precisa requerirá de herramientas más precisas, esta metodología es conocida como *top-down*. Por el contrario, se ha pensado que mediante técnicas que empleen unidades esenciales se pueda obtener el mismo resultado, similar al trabajo de un constructor, ha dado lugar a otra metodología conocida como *bottom-up* [3,4]. Es por ello que la nanotecnología abarca dos metodologías o aproximaciones principales (figura 1):

- **La aproximación descendente o “Top-Down” (figura 1-a)**  
También conocida como miniaturización, en esta aproximación las estructuras a escalas mayores o en bulto son reducidas en tamaño hasta alcanzar la nanoescala. Se mantienen las propiedades originales sin tener un control en el nivel atómico o la desconstrucción de estructuras más grandes en sus componentes esenciales de menor orden.
- **Aproximación ascendente o “Bottom-up” (figura 1-b)**  
También llamada “nanotecnología molecular” o “manufacturación molecular”, esta aproximación se basa en el diseño de materiales a partir de átomos o componentes moleculares a través de procesos de autoensamblado de pequeñas “unidades esenciales”.

Aunque la mayoría de las tecnologías actuales se basan en la aproximación descendente, la nanotecnología molecular ha cobrado gran interés y mantiene un desarrollo prometedor hacia la obtención de nuevos descubrimientos en materia de manufactura, medicina, electrónica, energía, biotecnología y tecnologías de la información [5,6]. Sin embargo, tales avances han sido un poco lento. La explotación de esta área, en la escala comercial, ha arrojado algunos resultados satisfactorios, pero la generación de productos comercializables y con producción en masa aún se encuentra limitada.



**Figura 1.** Representación de las aproximaciones ascendente y descendente en la nanotecnología [6].

## Importancia de la nanociencia y la ingeniería de materiales

Como se mencionó con anterioridad, la ciencia de la nanoescala, la ingeniería y la tecnología se interesan en la manipulación de la materia en la escala de longitud nanométrica. Aunque la nanociencia puede ser vista como un progreso necesario y natural de la ingeniería de microescala que ha ayudado en la microelectrónica y la industria de la computación en la miniaturización de la materia, su interés radica en el comportamiento innovador de las propiedades físicas, químicas y biológicas de la materia que ocurren a escala nanométrica y que hacen a la nanociencia un área interesante y tecnológicamente relevante de investigación.

La característica de la nanociencia que la distingue de otras áreas es que, en lugar de tratar con un sólido infinitamente extendido o átomos y moléculas individuales, se preocupa por las propiedades, interacciones y procesamiento de “unidades” que contienen un número contable de átomos. Estas unidades, sea cual sea su forma (clusters de átomos o puntos cuánticos, fullerenos, nanotubos de carbón o biomoléculas), tienen propiedades electrónicas, ópticas y químicas innovadoras debido a las dimensiones nanométricas. Además, mediante la variación del tamaño de estas unidades y del control de las interacciones entre estas unidades, las propiedades del material nanoestructurado pueden ser modificadas a partir de estas unidades de construcción (*bottom-up*) [7].

## Antecedentes

El ZnO ha sido empleado en innumerables aplicaciones a lo largo de la historia. Diversas son las técnicas empleadas para el crecimiento de nanoestructuras basadas en ZnO: desde sol-gel, electro spinning, VLS, ablación por láser pulsado, epitaxia de haces moleculares, entre otros. Las características de las nanoestructuras obtenidas dependen de la técnica empleada.

En el laboratorio de materiales fotocatalíticos (LC-203), dirigido por la Dra. Monserrat Bizarro Sordo y perteneciente al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM, se ha estudiado el uso del ZnO para aplicaciones en fotocatalisis. La Dra. Bizarro y su grupo de trabajo han realizado investigaciones con gran detalle sobre el potencial del ZnO en procesos de degradación de colorantes orgánicos (p. ej. Naranja de metilo) con el objetivo de emplearlo en procesos de remediación ambiental como la remoción de contaminantes en el agua [8]. La investigación del grupo de trabajo incluye el estudio de distintas nanoestructuras del ZnO como son: películas delgadas de ZnO intrínseco y dopado con aluminio (AZO) [8,9], nanohojuelas [10] y nanovarillas [10], depositados mediante la técnica de rocío pirolítico neumático (RPN). Los resultados obtenidos por la Dra. Bizarro y su grupo demuestran el potencial en la aplicación del ZnO debido a su buena actividad fotocatalítica en procesos de degradación de colorantes. Mediante modificaciones a las nanoestructuras de ZnO (dopaje con átomos de plata (Ag)) [11] y al sistema de caracterización (empleo de distintas fuentes de iluminación como UV y luz solar) se ha logrado ampliar el rango de absorción de las nanoestructuras empleadas. La mejora en las tasas de degradación de colorantes conlleva a mejorar la eficiencia de procesos fotocatalíticos basados en nanoestructuras de ZnO, suceso que se ha llevado a cabo con éxito en el grupo de la Dra. Bizarro.

I. González y colaboradores [12] han hecho estudios del uso de NWs de ZnO para su aplicación en celdas solares. Para ellos, el uso de NWs con una alta alineación vertical es de gran importancia. Esto se debe a que con esta configuración se asegura la correcta incorporación de materiales externos, como colorantes o tintes orgánicos, a la superficie de los NWs. Esto conlleva a que se mejoren las propiedades de transporte de carga a

través los NWs. Por otra parte, Q. Zhang y colaboradores [13] han estudiado las propiedades de nanoestructuras de ZnO en celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC) para demostrar las ventajas del ZnO como fotoelectrodo por la amplia área superficial que estas nanoestructuras ofrecen en comparación con su similar en bulto. Recientemente J. Anta y colaboradores [14] han verificado los beneficios de emplear ZnO en un dispositivo DSSC, y de esta forma otorgar información sobre su integración, a futuro, en dispositivos mejorados.

Por otra parte, el área de sensado (de gases y biológico) basado en el uso de nanoestructuras, es una de las áreas de mayor interés en la actualidad. Nanoestructuras de tipo varillas, alambre, puntos cuánticos y películas delgadas, son las más empleadas en esta área [15]. B. Aini y colaboradores, han realizado con éxito pruebas de detección de glucosa mediante el uso de nanopartículas de ZnO con alta sensibilidad en dicha detección [16]. Por otra parte, A. Tereshchenko y colaboradores [15], analizan y describen las propiedades, piezoeléctricas y de transporte de cargas, del ZnO en distintas configuraciones (NWs, nanovarillas, nanopartículas, etc.). Esto con el objetivo de crear sistemas que, mediante la correcta funcionalización con biomoléculas, funcionen en la detección de ciertas proteínas inmersas en virus o de compuestos bioquímicos, precursores de enfermedades. G. Oza y colaboradores [17], han realizado pruebas sobre películas delgadas de ZnO como agente de detección del ADN del virus del dengue a través de las propiedades ópticas de dichas películas. De esta forma el Dr. Oza ha generado un preámbulo en la detección de este virus y se busca que otros virus (transmitidos a través del piquete de moscos) también puedan ser detectados mediante estos dispositivos basados en nanoestructuras de ZnO. Y de forma reciente, se han realizado estudios para la detección de ciertas proteínas, salmonela, colesterol e incluso células cancerígenas con el uso de ZnO [15,16].

El área de la electrónica también es una de las beneficiadas por las propiedades que presenta el ZnO [18]. Transistores de emisión de campo (FETs) han empleado nanoalambres de ZnO para aplicación en la electrónica y como dispositivo fotónico. La preparación de los NWs es de crucial importancia, ya que las propiedades conductoras se verán reflejadas en el funcionamiento de estos dispositivos basados en ZnO.



En el grupo de trabajo de Materiales avanzados para energías renovables (MAVER) del IIM-UNAM, la línea de investigación en películas delgadas y nanoestructuras basadas en ZnO y/o AZO se encuentra en desarrollo. Se han depositado películas de AZO mediante RPU para su uso como óxido transparente conductor (TCO, por sus siglas en inglés) en forma de electrodo transparente y/o capa anti-reflejante en una celda solar de películas delgadas [19,20], los resultados obtenidos muestran alta transparencias (mayor a 80%) y baja resistencia ( $90 \Omega/\text{cuadro}$ ). Sin embargo, actualmente se trabaja en el crecimiento de nanoestructuras de ZnO (especialmente NWs) cuyo crecimiento es inducido por una película delgada (o capa semilla) de AZO. Un avance en esta línea de investigación fue realizado por el M. C. Alejandro Arana [21], quien realizó crecimientos de NWs de ZnO sobre capas semillas de AZO depositadas por RPU. El M. Arana estudió la influencia en la variación de la relación ZnO/grafito sobre las propiedades morfológicas, estructurales, de crecimiento y ópticas de dichos NWs, y de esta forma proporcionar detalles sobre el crecimiento de estas nanoestructuras basadas en ZnO. La contribución de este proyecto, en la línea de investigación anteriormente mencionada, se centra en llevar a cabo el crecimiento de los NWs de ZnO sobre capas semillas depositadas mediante dos técnicas distintas (RPU y Sputtering) manteniendo la relación ZnO/grafito constante. Asimismo, se propone realizar un tratamiento de plasma sobre el catalizador con el objetivo de modificar los centros de nucleación (catalizador) y con ello poder controlar el diámetro y longitud de los NWs.

## Justificación

En la actualidad, la nanotecnología se ha convertido en un área de gran interés debido a que ha dado solución a problemas que afectan la calidad de vida; desde el combate de enfermedades, desarrollo de tecnologías amigables con el ambiente hasta la reducción de contaminantes en el suelo, agua y aire. La búsqueda de materiales con características particulares y/o especiales ha encontrado en la miniaturización de la materia una ruta hacia el desarrollo de tecnologías emergentes y, debido a ello, incursionar en el mundo nanoscópico. Los materiales nanoestructurados (p. ej. Películas delgadas, nanotubos, NWs, etc.) forman parte de ésta área de investigación. Comúnmente, estos materiales presentan propiedades estructurales, químicas y ópticas mejoradas (en esta escala) en comparación con las propiedades encontradas en su similar en bulto. Además, estos materiales llegan a exhibir propiedades que no se encuentran en su forma en bulto.

La justificación de este proyecto de investigación radica en el empleo de un tratamiento de plasma como modificador de la superficie del catalizador empleado en el crecimiento de NWs de ZnO mediante la técnica de VLS. Debido a sus propiedades estructurales y/o morfológicas, estas nanoestructuras de ZnO cuentan con las características apropiadas para su uso en áreas de aplicación como son: fotocatalisis, optoelectrónica, celdas solares, sensores y biosensores. Estas áreas requieren que los NWs tengan, como característica principal, alta área superficial (asociada al parámetro relación de aspecto; longitud/diámetro) debido a la gran actividad que tiene lugar en esa zona de la nanoestructura. La obtención de NWs de ZnO con altas relaciones de aspecto, mediante la modificación de la superficie del catalizador, puede mejorar el desempeño de los NWs en las áreas de aplicación debido al área superficial aumentada. Además, se presenta una línea de investigación alternativa en el control de las características de crecimiento (diámetro y longitud) de los NWs mediante la modificación de la superficie del catalizador a través de un tratamiento de plasma. También, debido a la mínima cantidad de trabajos existentes sobre el uso de tratamiento de plasma para el crecimiento de los NWs, se proporciona una primera aproximación del uso de esta herramienta para futuros trabajos y con ello obtener mejoras en las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de los mismos.

## Objetivo

### General

Analizar el efecto de la capa semilla de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) y de un tratamiento de plasma en la morfología del catalizador, así como la morfología, propiedades estructurales, ópticas y de crecimiento de nanoalambres (NWs) de óxido de zinc (ZnO) mediante la técnica Vapor-Líquido-Sólido (VLS).

### Particulares

- I. Estudiar la capa semilla depositada mediante magnetrón Sputtering.
- II. Hacer un análisis comparativo con NWs crecidos sobre capas semillas depositadas mediante rocío pirolítico ultrasónico (*RPU*).
- III. Analizar el efecto del plasma sobre la capa de catalizador de oro y en el crecimiento de los NWs de ZnO.
- IV. Estudiar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de los NWs crecidos mediante VLS.

## Hipótesis

- I. Las propiedades de crecimiento de NWs de ZnO son influenciadas ya sea por el sustrato empleado o debido a las propiedades de una capa base. Es por ello que, emplear capas semillas de AZO depositadas mediante RPU y magnetrón Sputtering modificará las características de crecimiento de los NWs de ZnO (diámetro, longitud, orientación, etc.).
- II. Modificar la superficie del catalizador mediante un tratamiento de plasma, a distintas atmósferas, permitirá la obtención de cambios morfológicos del catalizador que, asimismo, dará lugar a cambios en el crecimiento de los NWs.
- III. Obtener cambios en el catalizador (empleado como centro de nucleación) permitirá la obtención de una alta densidad y alineación vertical de los NWs.

---

## Capítulo 1. Materiales nanoestructurados

---

Los materiales nanoestructurados se definen como aquellos materiales cuyos elementos estructurales –clusters, cristales o moléculas– tienen dimensiones en el intervalo de 1 a 100 nm. El amplio interés en estos materiales, en la industria y en la investigación, surge de variaciones significativas en sus propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas (tabla 1) como resultado de un proceso miniaturización, es decir, pasar de un sólido “infinitamente extendido” a una unidad consistente de un número contable de átomos o unidades de construcción (*block units*) [7].

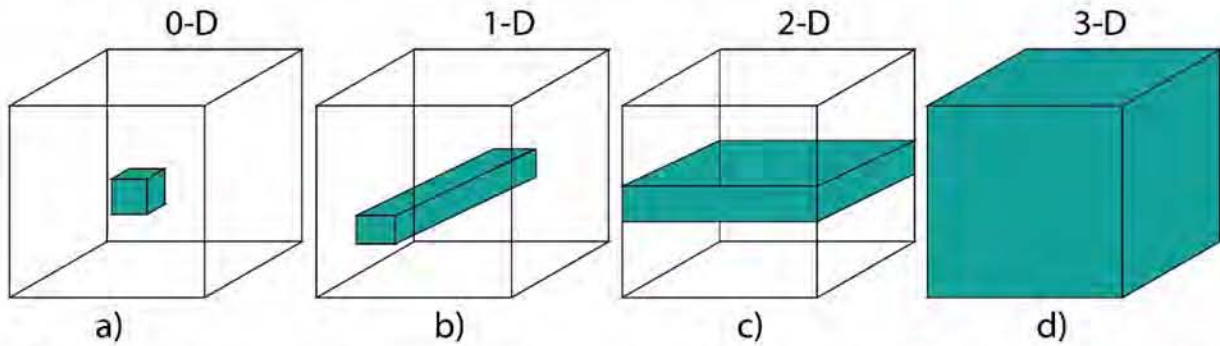
Tabla 1. Comparación de las propiedades de materiales nanométricos con su similar en bulto [22].

Propiedad	Cambio en comparación con el bulto
Dureza	Incrementa hasta 5 veces
Resistencia eléctrica	Incrementa de 3-10 veces
Resistencia al desgaste	Incrementa hasta 170 veces
Coefficiente de adhesión	Se reduce a la mitad
Resistencia a la corrosión	Disminuye corrosión reducida o localizada
Propiedades eléctricas	Resistividad incrementada en 3 veces
Difusión de hidrógeno	Mayor
Propiedades electrocatalíticas	Actividades electrocatalíticas mejoradas para el desprendimiento de hidrógeno.

Una de las principales cuestiones en esta área es ¿Por qué son tan especiales los nanomateriales? A diferencia de sus similares en bulto, los materiales en escala nanométrica tienen alta proporción área superficial/volumen. Esto es, con el decrecimiento del tamaño un alto porcentaje de átomos reside en la superficie, traduciéndose en una alta reactividad de la misma con sus alrededores; lo que es ideal para aplicaciones fotocatalíticas y en el área de sensores.

Al igual que los nanomateriales, los sistemas biológicos presentan organización sistemática en la escala nanométrica (p. ej. el tamaño de las proteínas es de 1 a 20 nm y el diámetro del ADN es de 2.5 nm) por lo que fabricar materiales en este régimen de tamaño mantiene la posibilidad de crear componentes dentro de las células para

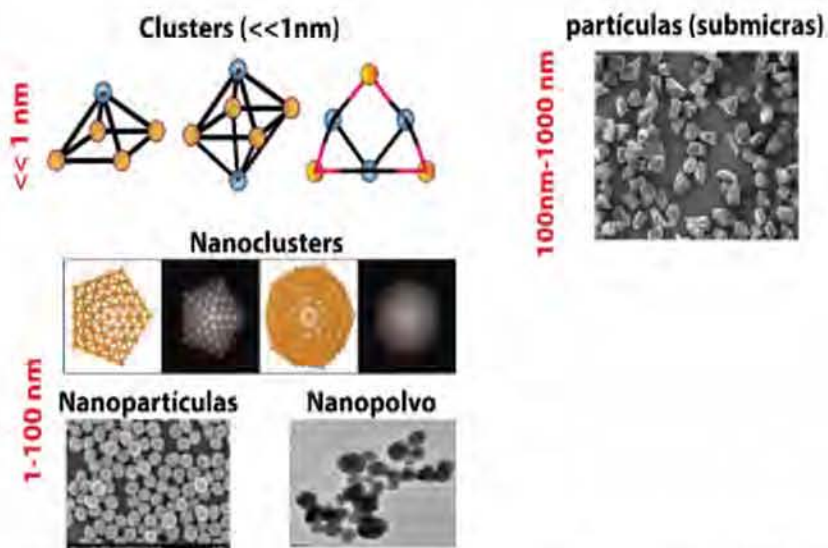
diagnosticar y combatir enfermedades, virus y otros problemas biológicos. Existen distintas clasificaciones de materiales nanoestructurados, pero una de las importantes se basa en su dimensionalidad, es decir, el número de ejes que tiene confinado dicho material (X, Y o Z menores a 100nm). En la figura 2 se muestra una representación gráfica de la clasificación en cuanto a la característica anteriormente mencionada.



**Figura 2.** Clasificación de los materiales a escala nanométrica en base a sus dimensiones confinadas.

### 1.1 Materiales cero dimensionales (0-D)

Las nanoestructuras de dimensión cero son sistemas con unidades de construcción más simples que existen en el diseño de nanomateriales (figura 2a). Hacen referencia a conjuntos de partículas o átomos con forma esférica y diámetros de algunas decenas de átomos (y menores a 100 nm). Entre las cuales están: nanopartículas, nanoclusters, nanopolvos y nanocristales (figura 3) [23].



**Figura 3.** Estructuras 0-D y clasificación acorde a su tamaño [24].

Las nanopartículas son estructuras amorfas o semicristalinas 0-D, con tamaños mayores a 10 nm, y dispersión de tamaño relativamente grande (mayor a 15%). Para estructuras amorfas/semicristalinas con tamaño aún menor (1-10 nm) y distribución de tamaño estrecha, el término nanocluster es más apropiado. Por otra parte, la aglomeración de subunidades nanoestructurales no cristalinas es conocida como nanopolvo. Aunque los nanopolvos llegan a tener dimensiones mucho mayores a 100 nm, exhiben una gran área superficial específica, característica de un nanomaterial [24].

## 1.2 Materiales uni-dimensionales (1-D)

Los materiales 1-D tienen un diámetro que debe estar en el rango de 1-100 nm, mientras que su longitud se encuentra en el régimen de micras (ver tabla 2) [24]. Estas estructuras proveen una ruta directa para el transporte eficiente de carga a lo largo del único eje no confinado o axial con magnitud en la microescala y dos ejes confinados con las propiedades de los materiales 0-D (figura 2-b) [23]. Entre las principales estructuras 1-D se encuentran nanoalambres, nanovarillas, nanofibras y nanotubos. Estas estructuras tienen un núcleo sólido a lo largo de su arquitectura, con excepción de los *nanotubos*, que son estructuras conocidas por tener un núcleo hueco. Una *nanofibra* es una estructura amorfa (regularmente no conductora) en su mayoría polímeros. En contraste, los llamados nanoalambres (*NWs*) son estructuras cristalinas con propiedades eléctricas; ya sea de un metal o de un semiconductor. Por su parte, una nanovarilla (*nanorod*) es una estructura cristalina con una longitud pequeña (comparable a su anchura o diámetro). Las estructuras 1-D tienen como propiedad el poder apilarse hasta crear arreglos 2-D y 3-D con propiedades de gran interés [24].

## 1.3 Materiales bi-dimensionales (2-D)

En la actualidad, materiales 2-D son una nueva clase de materiales que, principalmente, están formados de una sola capa de átomos o moléculas. Los nanomateriales 2-D con frecuencia se refieren a nanohojas, nanopelículas, nanoprismas, estructuras ramificadas, nanoplatos, nanoparedes y nanodiscos [25]. El principal exponente en esta clase de materiales es el *grafeno*, se trata de una forma alótropa del carbono cuyas características principales son ser más fuerte que el acero, más duro que

el diamante, flexible, transparente y un conductor eléctrico ultrarrápido. Otros materiales que aún están siendo estudiados son: borofeno (boro), siliceno (silicio) y fosforeno (fósforo)[23]. Y actualmente materiales del tipo  $MS_2$  y  $MSe_2$  ( $S_{2-}$  sulfuros,  $Se_{2-}$  seleniuros,  $M= Mo, W, etc.$ ) han cobrado interés debido a su característica de semiconductor y por tener propiedades electrónicas, ópticas y químicas mejoradas en comparación al grafeno. Estos materiales tienen un bandgap menor a 2 eV, lo que restringe sus propiedades optoelectrónicas en la región del azul y el ultravioleta [26–28].

### 1.4 Materiales tri-dimensionales (3-D)

Se trata de materiales en los cuales su dimensión (X, Y y Z) es mayor a 100 nm. Se sabe que el comportamiento de los nanomateriales depende en gran medida del tamaño, la forma, dimensionalidad y morfología [23]. En las propiedades de materiales 3-D, como la alta área superficial, proveen suficientes sitios de absorción para todas las moléculas involucradas en un pequeño espacio; excelentes para aplicaciones en el área de catálisis, materiales magnéticos y electrodos. Actualmente, los materiales 3-D porosos han sido investigados por el buen transporte de moléculas que presentan. Entre las principales estructuras 3-D se encuentran nanobolas (estructuras dendríticas), nanobobinas, nanoconos, nanoflores, entre otras [25].

**Tabla 2.** Resumen de materiales nanoestructurados y sus características [29].

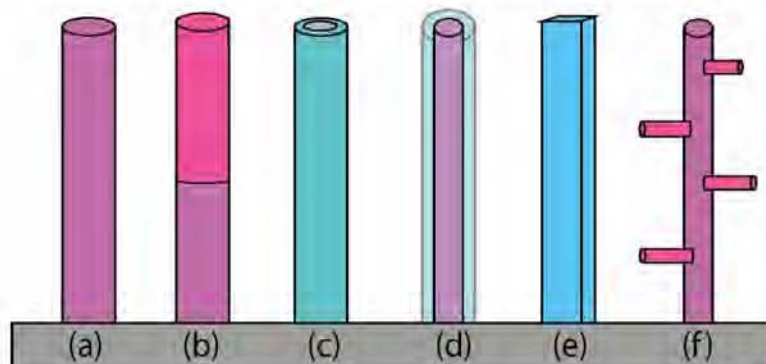
Dimensión	Característica	Nanoestructuras
0-D	Existe un confinamiento de los electrones en las tres dimensiones, es decir, son menores a 100 nm.	Nanopartículas, fullerenos, puntos cuánticos (Qdots), nanoclusters, virus y proteínas.
1-D	Se tienen dos ejes confinados y un eje no confinado cuya dimensión es mayor a 100 nm.	Nanoalambres, nanotubos, Nanofibras, nanovarillas y fibras poliméricas.
2-D	Electrones están confinados en una sola dirección, es decir, se tienen dos direcciones con magnitud mayor a 100 nm.	Monocapas, nanorecubiertos, películas poliméricas y películas multicapas.
3-D	Ninguna dirección se encuentra confinada, por lo que los electrones pueden moverse libremente.	Nanoconos, nanoflores, nanobolas, policristales y nanoarreglos.

---

## Capítulo 2. Nanoalambres

---

Los nanoalambres (NWs) son nanoestructuras categorizadas como 1-D. El interés sobre estos materiales radica en la versatilidad de su uso en diversas áreas, en especial aquellas relacionadas con la nanociencia. Estas nanoestructuras, a diferencia de otros sistemas de baja dimensionalidad, tienen dos direcciones confinadas cuánticamente pero poseen una dirección no confinada y distintas morfologías pueden ser obtenidas (figura 4) [30]. Las propiedades de transporte eléctrico mostradas por los NWs, debido al confinamiento lateral de los electrones en las nanoestructuras, permite ocupar niveles de energía discretos y que son distintos de las bandas de energía de materiales en bulto. Es por ello que, los NWs son de gran importancia en aplicaciones donde la conducción eléctrica es primordial. Asimismo, los NWs proporcionan una infraestructura prometedora (de la aproximación bottom-up) en el diseño de estructuras para la investigación en nanociencia y su aplicación en la nanotecnología.



**Figura 4.** Morfologías de nanoestructuras 1-D: a) nanoalambre, b) heteroestructura, c) nanotubo, d) estructura núcleo-coraza, e) nanocintas y f) estructuras jerárquicas [31].

Actualmente, la litografía es la técnica más usada en la fabricación de nanoestructuras con tamaños característicos en el rango de 100 nm. Esta técnica involucra ataques químicos o de iones y procesos de pasivación que llevan a un daño significativo en la superficie de la estructura. Esto es de suma importancia ya que las propiedades de las nanoestructuras son muy sensibles a estados en la superficie o impurezas introducidas en los procesos de fabricación. Debido a esto, se necesitan nanoestructuras formadas “naturalmente” sin la ayuda de procesos *ex situ* como los



mencionados anteriormente (aproximación *top-down*). El desarrollo de técnicas novedosas de crecimiento, con enfoque en procesos *bottom-up*, ha permitido reducción de daños superficiales ocasionados por procesos de preparación externos al crecimiento de las estructuras y con ello avanzar el en desarrollo de la tecnología de NWs [32].

## 2.1 Técnicas de crecimiento

Anteriormente se ha hablado de las aproximaciones existentes en la fabricación de nanoestructuras: *top-down* y *bottom-up* (tabla 3). La primera ha dado lugar a la denominada microelectrónica, mientras que la segunda lo ha hecho con la nanofísica. Aunque ambas aproximaciones tengan en común un objetivo, la miniaturización de la materia, el camino utilizado es totalmente diferente. Es por ello que, actualmente, se busca la creación de técnicas que permitan la producción en masa y altos niveles de resolución en los procesos de fabricación de nanoestructuras.

**Tabla 3.** Técnicas convencionales de síntesis de nanoestructuras [33].

Técnicas <i>top-down</i>	Técnicas <i>bottom-up</i>
Litografía de alta resolución	Técnicas de auto-ensamblaje
Nano implantación	Síntesis por VLS
Nano modulación	Síntesis por matrices porosas

A continuación, se presenta una descripción de algunas de las técnicas más importantes en el crecimiento de NWs (p. ej. de ZnO), haciendo mención de técnicas con aproximación *bottom-up*.

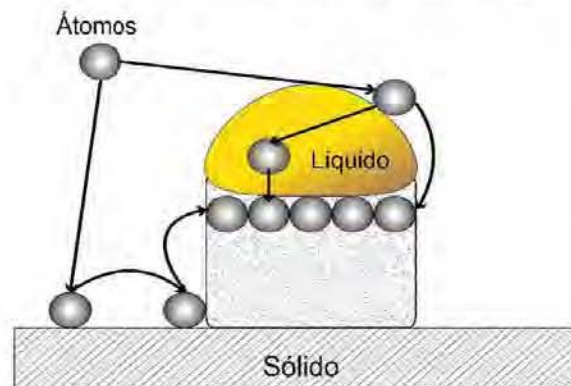
### 2.1.1 VLS

La técnica de Vapor-Líquido-Sólido (VLS, por sus siglas en inglés) fue propuesta en 1964 por Wager y Ellis; ellos emplearon partículas de oro (Au) como catalizador para crecer alambres semiconductores cristalinos de silicio a partir de fuentes en fase vapor como  $\text{SiCl}_4$  o  $\text{SiH}_4$  [34]. Las nanoestructuras obtenidas mediante VLS crecen en áreas sembradas con un catalizador metálico. Los principales catalizadores empleados son: Oro (Au), plata (Ag), platino (Pt), cobre (Cu) y estaño (Sn); regularmente en forma de nanopartículas o como películas delgadas [35,36]. La técnica de VLS se ha convertido en una técnica ampliamente usada para la fabricación de una gran variedad

de materiales 1-D que incluyen semiconductores elementales (Si, Ge, B), semiconductores II-VI (ZnS, ZnSe, CdS, CdSe), semiconductores III-V (GaN, GaAs, GaP, InP, InAs), óxidos (ZnO, MgO, SiO<sub>2</sub>), nitruros y carburos [37].

- **Fundamentos**

El crecimiento tiene lugar en la superficie de un sustrato limpio y libre de defectos como: obleas semiconductoras (ej. de silicio) y materiales como zafiro, cuarzo o algunos vidrios. Las nanopartículas (con diámetros menores a 100 nm) se depositan sobre la superficie del sustrato para iniciar el crecimiento del nanoalambre (vía Sputtering, ablación láser, etc.). La muestra preparada (sustrato y catalizador) es colocada en un tubo dentro de una cámara que será calentada hasta que el catalizador forme gotas líquidas y se asegure un contacto con el sustrato para un crecimiento epitaxial [38]. Se emplean diagramas de fase binarios entre el metal y el material del NW para la elección de la temperatura (en el rango de 300-1100 °C). Una hipótesis que respalda el mecanismo VLS establece que: la superficie del líquido tiene un mayor coeficiente de adhesión (sticking coefficient) en comparación con la del sustrato sólido, los átomos del material precursor prefieren depositarse sobre la superficie del líquido y formar una aleación. Lo anterior implica una mayor probabilidad de absorción de los átomos en la partícula líquida y el desvanecimiento en cualquier otro lugar (figura 5) [36].

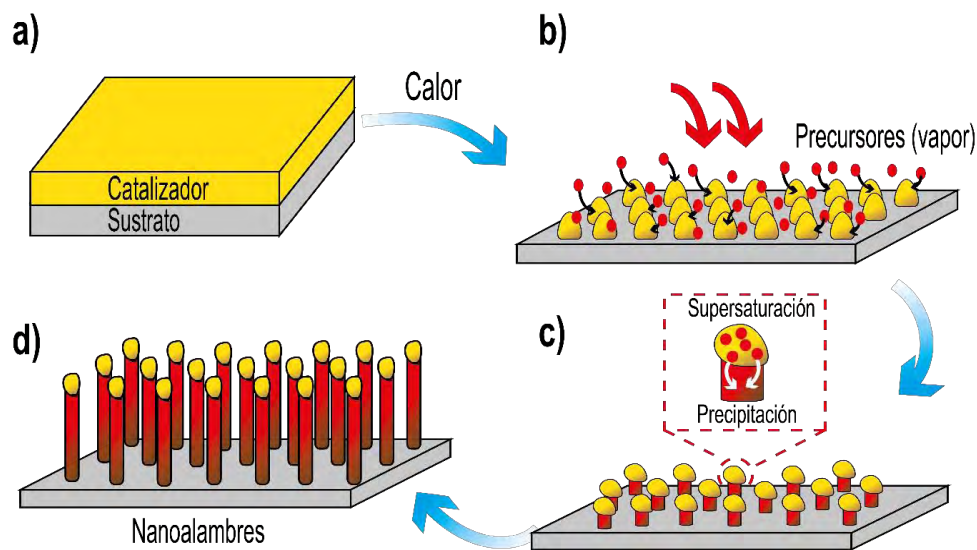


**Figura 5.** Esquema del crecimiento de NWs basado en la hipótesis de diferencias en el coeficiente de adhesión [36].

La continua incorporación de los átomos precursores en la gota líquida conlleva a una supersaturación del componente semiconductor. En consecuencia, el crecimiento cristalino ocurre en la interface sólido-líquido por precipitación y da lugar al crecimiento

de los NWs. Este proceso continuará mientras el suministro de átomos del material precursor continúe o la temperatura no sea reducida por debajo de un punto crítico.

La temperatura juega uno de los papeles más importantes en numerosos procesos del crecimiento, por ejemplo, la difusión en bulto a través de la partícula catalizadora, la estabilidad termodinámica de ciertas fases y la difusión de átomos metálicos [36]. Debido a que la fase vapor (portador de los componentes sólidos), la fase líquida (aleación del catalizador) y la fase sólida (estructuras 1-D precipitadas) están involucradas, este mecanismo lleva el nombre de *vapor-líquido-sólido* o VLS (figura 6) [39]. Las características del NW (diámetro y longitud) están determinadas por el diámetro de la partícula catalizadora, es decir, mediante el correcto control de este parámetro se pueden modificar el diámetro y longitud de los NWs obteniendo tamaños uniformes mediante esta técnica [34,37].



**Figura 6.** Esquema de crecimiento de estructuras 1D mediante el mecanismo VLS: a) depósito catalizador, b) tratamiento térmico y descomposición del precursor, c) supersaturación y precipitación de los precursores y d) crecimiento de los NWs [39].

- **Requerimientos para el crecimiento**

- **Catalizador**

El crecimiento por VLS requiere el uso de un catalizador metálico (p. ej. Au). Éste puede ser preparado mediante el depósito de una película delgada mediante Sputtering, evaporación térmica o métodos basados en solución, sobre un sustrato [34].

Dicho catalizador se somete a tratamiento térmico para que la película delgada tome la forma de gotas; incluso puede llevarse a cabo sin el tratamiento previo al crecimiento [32]. Cabe destacar que no todos los metales funcionan para este proceso. Es por ello que el metal empleado como catalizador debe cumplir con ciertos requerimientos para ser empleado en tal función. Entre dichos criterios destacan los siguientes:

- I. Debe formar una disolución líquida con un componente de la fase sólida
- II. El límite de solubilidad del componente catalizador en la fase líquida debe ser mucho mayor que el de la fase sólida.
- III. Debe ser inerte a reacciones químicas
- IV. No debe formar un sólido intermedio [39].

Además del potencial de actividad catalítica, la función del catalizador consiste en la precipitación y/o cristalización de los átomos del material base. Sin embargo, lo que puede ser considerado en realidad el papel principal del catalizador es el de disminuir la energía de activación de la nucleación en la interfaz de crecimiento axial; esto determina que los NWs crezcan solamente sobre el catalizador [36,40].

### ➤ Diagrama de fases

Los procesos de absorción, disolución, mezcla, difusión y precipitación en la fase líquida son procesos termodinámicos que llevan a un equilibrio y pueden controlarse de mejor forma mediante un diagrama de fases. Como se mencionó anteriormente, la selección del catalizador apropiado (quien intercede en la transferencia de masa de la fase vapor del precursor al crecimiento del NW) para el crecimiento VLS de NWs debe de cumplir ciertos requerimientos, uno de ellos es la capacidad del mismo para formar una aleación eutéctica con el material del NW [39]. El crecimiento mediante VLS de NWs de ZnO puede entenderse con el uso del diagrama de fase binario del Au y el Zn (figura 7). En él se observa que la temperatura eutéctica de la fase Au-Zn es 954.81 K (~683 °C) [41]. Cabe destacar que, los diagramas de fase disponibles son construidos para sistemas de materiales en bulto siendo buena aproximación a las propiedades termodinámicas de un nanosistema.

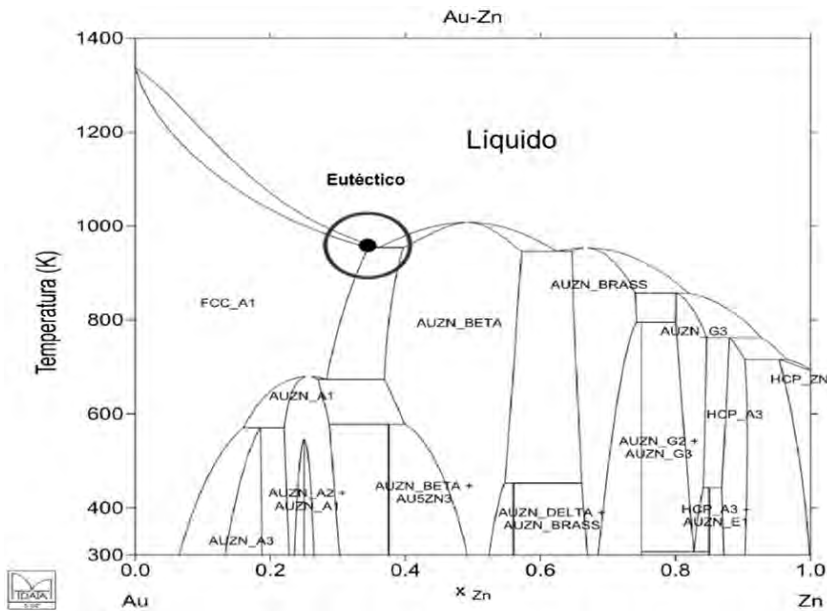


Figura 7. Diagrama de fases binario Au-Zn [42].

- **Tamaño del metal catalizador**

Debido a que los NWs son crecidos mediante un catalizador metálico nanométrico, el diámetro de una estructura 1-D es confinada por el tamaño del catalizador. Termodinámicamente, el radio mínimo de una gota metálica líquida está dado por:

$$R_m = \frac{2 V_1}{R T \ln(s)} \sigma_{1v} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $V_1$  es el volumen molar de la gota,  $\sigma_{1v}$  es la energía de superficie líquido-vapor,  $s$  es el grado de supersaturación del vapor,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $T$  la temperatura.

Acorde a esta ecuación, y con el uso de un catalizador más pequeño requiere mayor grado de supersaturación. Sin embargo, el potencial químico del componente en el catalizador metal-aleación se vuelve alto conforme el tamaño del catalizador disminuye debido al efecto Gibbs-Thomson (ecuación 2):

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{Ecuación 2}$$

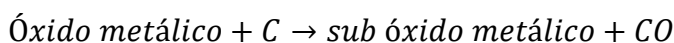
Aquí  $\Delta\mu$  es el cambio en el potencial químico de las especies componentes en la gota líquida,  $\gamma$  es la energía de la superficie y  $r$  es el radio de curvatura de la gota.

El mecanismo VLS es muy exitoso en la generación de grandes cantidades de estructuras 1-D (NWs individuales y NWs heteroestructurados) con estructuras cristalinas uniformes. Una de las desventajas de esta técnica es la contaminación causada por el uso necesario de una partícula metálica como catalizador, lo que puede resultar en cambios en las propiedades del NW.

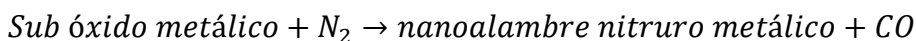
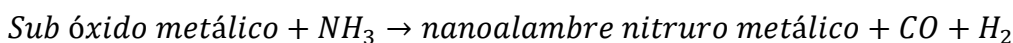
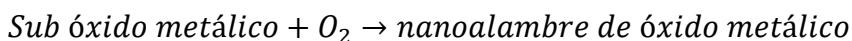
- **Reducción carbotérmica**

Gran parte de los NWs, en especial los crecidos mediante VLS, involucran reacciones carbotérmicas en su crecimiento. Por ejemplo, el carbón (en su forma de grafito o nanotubos) en una mezcla con óxidos produce especies sub-oxídicas, las cuales reaccionan con C, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> o NH<sub>3</sub>, para producir los NWs del material deseado. Esto a través del calentamiento de la mezcla en un ambiente inerte (Ar) o reactivo (N<sub>2</sub> o NH<sub>3</sub>) [34]. Las reacciones carbotérmicas generalmente involucran los siguientes pasos:

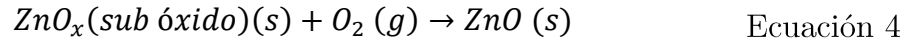
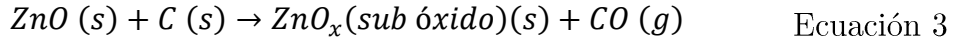
**Paso 1:**



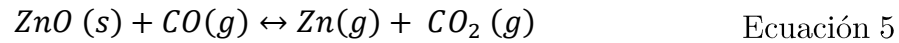
**Paso 2:**



El paso 1 involucra la formación de un sub óxido metálico mediante la reacción del óxido metálico con el carbón. Dependiendo del producto deseado, el sub óxido es calentado en la presencia de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> o NH<sub>3</sub> o C para la obtención de NWs mediante VLS [34]. Una de las principales fuentes de materia (y usada con frecuencia) en el crecimiento de NWs de ZnO, es ZnO en polvo. El ZnO en polvo tiene una alta temperatura de sublimación (~1300°C), lo que conlleva al uso de equipos más sofisticados para llevar el crecimiento [43]. Para solucionar esto, se adopta la reducción carbotérmica como alternativa de crecimiento, es decir, el polvo de ZnO es mezclado con grafito para reducir la temperatura de sublimación a ~900 °C [44,45]. La reacción global (reducción carbotérmica) del ZnO puede representarse de la siguiente forma [43,46]:



Las principales reacciones intermediarias que pueden tomar lugar son:



El Zn puede ser completa o parcialmente oxidado en la atmósfera de crecimiento para dar lugar a la formación de ZnO estequiométrico o subóxidos ( $\text{ZnO}_x$ ,  $x < 1$ ). Tanto el ZnO como el  $\text{ZnO}_x$  son volátiles y después de ser transportados por un gas inerte alcanzan el sustrato. Dado que la reacción es reversible a algunas temperaturas menores que la temperatura de reducción carbotérmica, los vapores se fusionan en la gota catalizadora y reaccionan para formar ZnO [43].

### 2.1.2 Técnicas alternativas

- **Vapor-Sólido (VS)**

La técnica de vapor-sólido se basa en la condensación directa de un material base, a partir su fase vapor, sin el uso de un catalizador metálico [47]. El crecimiento se lleva a cabo, en condiciones de vacío (al menos  $10^{-3}$  Torr), en un horno horizontal (figura 8) donde el material base es evaporado y los átomos del mismo alcanzan la superficie del sustrato para formar agregados. Estos agregados se supersaturan y la parte líquida de los mismos reacciona con los átomos del vapor (de la misma forma que un catalizador) para formar centros de nucleación en la interface. Estos centros crecen individualmente en la dirección superior en forma de NWs [38,48].

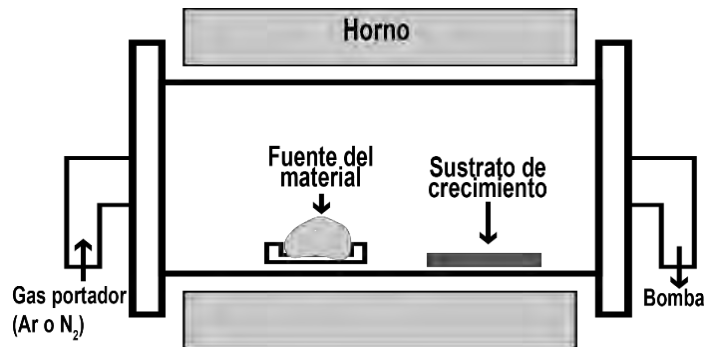
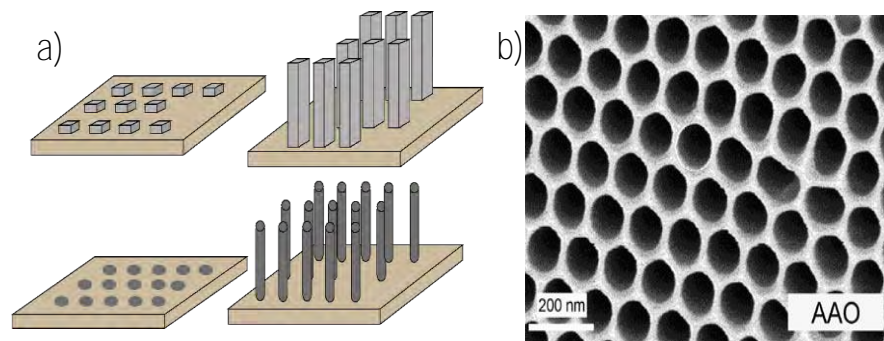


Figura 8. Sistema de crecimiento mediante VS [49].

Polvos del material base del NW son colocados en el centro de un tubo de alúmina o cuarzo insertado en el horno donde los parámetros como temperatura, presión y evaporación son controlados con facilidad. La ausencia de un catalizador hace que, en comparación con VLS, la tasa de crecimiento sea baja. Durante la síntesis, el vapor se transporta mediante un gas de arrastre a través del tubo que da lugar al crecimiento sobre un sustrato o en la pared interna del tubo de alúmina o de cuarzo [49].

- **Crecimiento asistido por plantillas**

El crecimiento de NWs asistidos por plantillas o patrones es uno de los métodos conceptualmente más simples en la fabricación de nanoestructuras. Estas plantillas contienen poros cilíndricos o huecos dentro del material sustrato (figura 9-a), los cuales rigen el crecimiento del NW [33]. La estabilidad química y propiedades mecánicas de la plantilla, así como el diámetro, uniformidad y densidad de los poros son características importantes a considerar [50]. La alúmina anódica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es uno de los materiales que funge como plantilla (figura 9-b) [50,51], así como vidrios con arreglos de nanocanales, micas, policarbonatos, materiales mesoporosos y el silicio poroso [34,52]. Actualmente ha tomado importancia el uso de bioplantillas, las cuales se basan en el uso de objetos biológicos compatibles (en dimensión) con las nanoestructuras [30].



**Figura 9.** a) Sustratos con plantillas, b) Plantilla de alúmina anódica (AAO) [34].

- **Depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD)**

El PECVD es una técnica empleada para depositar películas delgadas de distintos materiales sobre sustratos a temperaturas menores que las técnicas habituales de tipo CVD [53]. Una cámara es llenada con los gases precursores para la obtención de productos específicos y mediante un plasma creado por radio frecuencias (RF), a



temperatura ambiente, se induce la radicalización de las especies gaseosas introducidas en la cámara y de esta forma incrementar la tasa de depósito debido a la ausencia de bombardeo iónico en la zona de depósito [54]. Se emplea una configuración basada en dos electrodos paralelos (uno aterrizado y el otro energizado mediante RF). La configuración de electrodos y el sistema de RF inducen reacciones químicas a través los gases precursores, que resulta en el depósito del producto deseado sobre un sustrato (figura 10) [55]. El PECVD se utiliza para distintas etapas en el crecimiento de NWs, desde el depósito de una capa semilla, hasta el mecanismo para llevar a cabo el crecimiento a de las nanoestructuras. Incluso, el plasma empleado en este proceso es empleado como un método de limpieza y/o activación de la superficie de un sustrato [56].

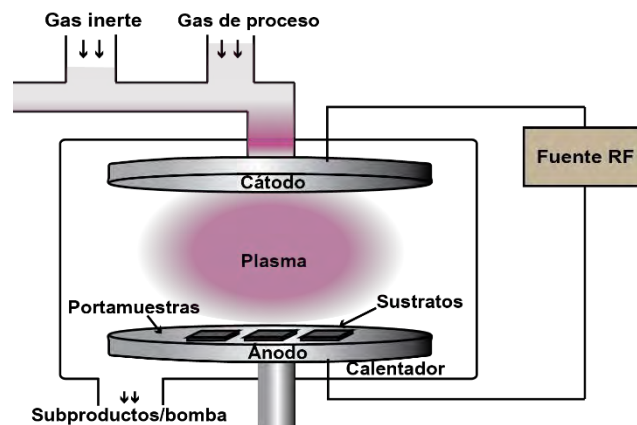
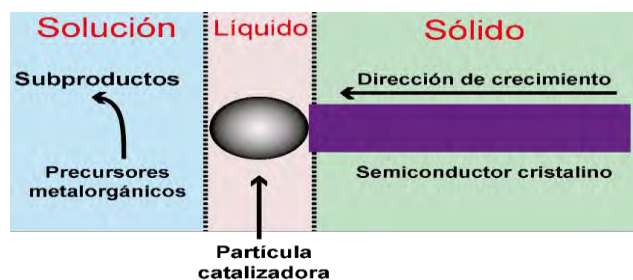


Figura 10. Esquema de depósito PECVD.

- **Crecimiento por Solución-Líquido-Sólido (SLS)**

El crecimiento SLS se considera como el proceso análogo (en fase líquida) del crecimiento VLS. Este método emplea nanopartículas fundidas de metales para solubilizar elementos derivados de la termólisis de precursores moleculares [38]. La nucleación de los semiconductores ocurre dentro de las nanopartículas “catalizadoras” cuando se supersaturan. Eventualmente se llega a una autosegregación del semiconductor en la interface gota/solvente, esto da inicio al crecimiento de los NWs a través de una “semilla” (figura 11) [34,52]. El control del diámetro de los NWs se establece con la elección del tamaño de la nanopartícula. En consecuencia, mientras menor sea el diámetro de la nanopartícula más delgados son los NWs. De la misma

forma, el crecimiento radial fuera de régimen de la partícula es controlado mediante el uso de surfactantes en disolución que se adhieren a la superficie expuesta de los NWs.

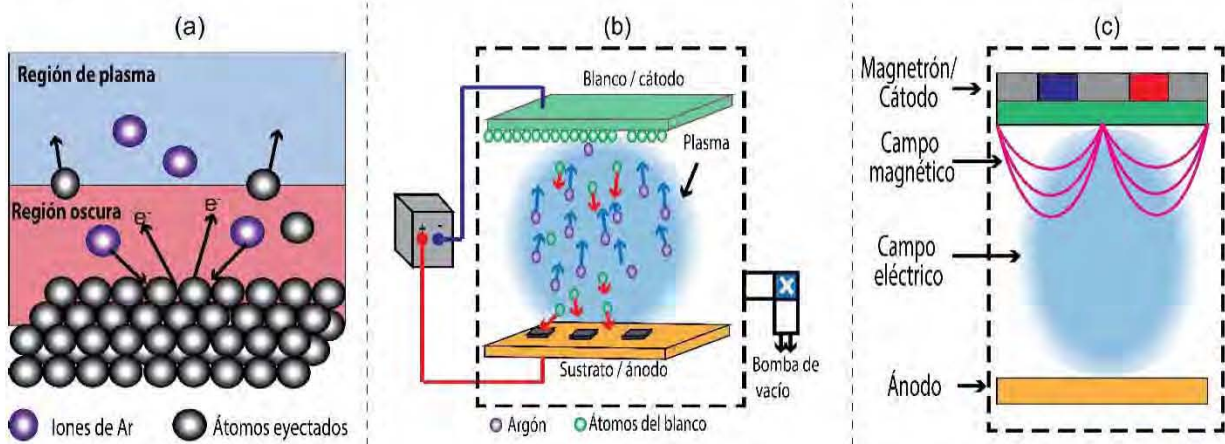


**Figura 11.** Esquema general del crecimiento de nanoestructuras mediante SLS [57].

- **Sputtering**

Se trata de una técnica donde el Sputtering o *espurreo* es el principal fenómeno involucrado. Se trata de la eyección de átomos mediante el bombardeo de un blanco sólido con partículas energéticas; en su mayoría iones de un gas como el argón que se generan por arriba del blanco [35,58–60]. La interacción entre los iones del gas y la superficie del blanco genera múltiples colisiones que expulsan (o *espurrean*) átomos de la superficie a una fase gaseosa. Los átomos expulsados son dirigidos a un sustrato para formar una película delgada (figura 12-a). DC Sputtering (figura 12-b) es una de las variantes de esta técnica. Consta de un ánodo y un cátodo dentro de un sistema de vacío y, mediante la aplicación de un voltaje a través ellos y una suficiente presión de gas, el gas se descompone en un plasma. Los iones presentes en el plasma son acelerados a través de este potencial hasta alcanzar la superficie del cátodo donde reside el blanco y de esta forma dar lugar al proceso de espurreo y a la eyección de electrones secundarios[59]. Estos electrones son acelerados a través del plasma, dándoles la suficiente energía para ionizar más átomos del gas de espurreo y así mantener el plasma activo [61]. Por otra parte, para magnetron Sputtering pueden ser empleados campos magnéticos en la región del plasma para mejorar el funcionamiento del espurreo. Esta nueva configuración permite contener el movimiento de los electrones secundarios en la vecindad del blanco. Los imanes (o magnetos) empleados están ordenados de tal forma que un polo es posicionado en el eje central del blanco y el segundo está formado por un anillo de magnetos alrededor del borde del blanco (figura 12-c) [59,61]. Confinar los electrones de esta forma incrementa sustancialmente la probabilidad de que el proceso

de ionización electrón-átomo ocurra incrementado así la eficiencia de ionización. El resultado se ve reflejado en un incremento en la tasa de depósito y homogeneidad del depósito [54,60].



**Figura 12.** Representaciones de sistema de depósito mediante Sputtering: a) Fenómeno de Sputtering, b) Sputtering D y c) magnetrón Sputtering [54].

Otras técnicas como la *epitaxia de haces moleculares* (MBE) y *ablación por láser pulsado* (PLD) también pueden ser empleados para llevar a cabo el crecimiento de las nanoestructuras. Mediante MBE se obtienen productos de alta calidad, debido a los procesos de vacío efectuados previo al crecimiento y el calentamiento de los sustratos durante el crecimiento pero con baja tasa de crecimiento [32,62]. Este crecimiento puede ser monitoreado de forma *in situ* mediante difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED) y espectroscopía de electrones Auger [58,63]. En cambio, en PLD la calidad de los productos obtenidos está determinada por la selección de la longitud de onda del láser y el tipo de láser empleado (Nd:YAG, láseres de femto segundos o un láser de excímero), la composición del blanco, su composición y el tipo de sustrato empleado (cristalino o amorfo) [63–65].

Las técnicas anteriormente descritas son las más empleadas en el crecimiento de los NWs, algunas de ellas empleadas en conjunto con el objetivo de modificar y mejorar las propiedades finales de las estructuras obtenidas; a través de las ventajas individuales que cada una ofrece. Un resumen de ventajas y desventajas de las técnicas de crecimiento se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Resumen de las ventajas y desventajas de algunas técnicas de crecimiento de NWs [35].

Técnica de crecimiento	Ventajas	Desventajas
VLS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja energía de activación</li> <li>• Sistema de crecimiento simple</li> <li>• Crecimiento controlado</li> <li>• Crecimiento unidireccional</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contaminación debido al metal catalizador</li> <li>• Temperaturas altas de crecimiento</li> </ul>
PECVD	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperaturas bajas de operación</li> <li>• Opera a bajas presiones</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto costo</li> <li>• Bajos tiempos de crecimiento</li> </ul>
Sputtering	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Depósito de metales, aislantes, aleaciones y compuestos</li> <li>• Replicación de la composición del blanco en las películas depositadas.</li> <li>• Mayor calidad de película obtenida</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Altas energías de ionización y posible daño al sustrato por el bombardeo iónico.</li> <li>• Altas presiones</li> <li>• Baja tasa de depósito</li> </ul>

## 2.2 Mecanismos de crecimiento

Una de las características importantes en el crecimiento de estructuras 1-D, además de la técnica empleada, es el mecanismo que dirige el crecimiento de las estructuras. A través de estudios detallados sobre el crecimiento de estructuras 1-D se han propuestos diversos mecanismos basados en las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de los productos finales en cada método de crecimiento. En la figura 13 se muestra un esquema general de los mecanismos de crecimiento más conocidos en el área de nanoestructuras 1-D y posterior a él una breve explicación de los mismos.

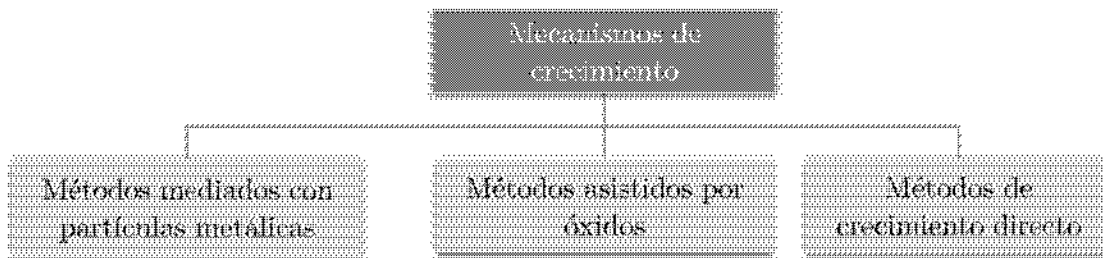
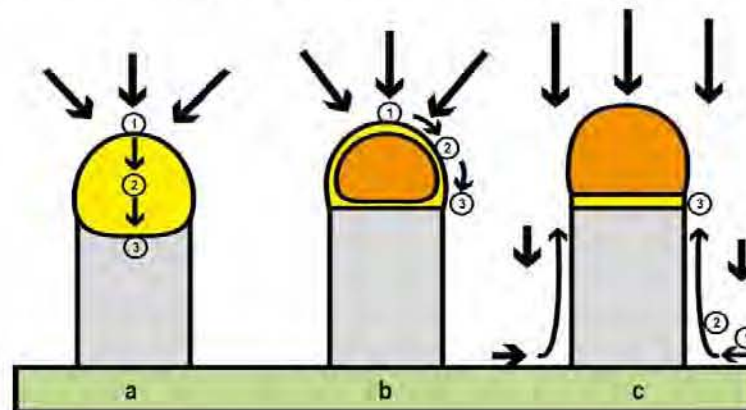


Figura 13. Clasificación de los mecanismos de crecimiento de NWs.

- **Crecimiento mediado por un metal catalizador**

Gran parte de los métodos de crecimiento se rigen por el mecanismo Vapor-Líquido-Sólido (teniendo origen en la técnica VLS). Como se mencionó con anterioridad, el mecanismo VLS emplea un catalizador metálico (en forma de partículas) para formar una aleación (eutéctica) líquida con el material del NW deseado. Los reactantes gaseosos se disuelven dentro de la gota lo que conlleva a un sistema de disolución supersaturada que facilita la nucleación de los reactantes y, por consiguiente, el crecimiento de las nanoestructuras (figura 14-a) [43,66]. Por otra parte, cuando la nanopartícula no adquiere la fase líquida, un mecanismo distinto tiene lugar. Este mecanismo alternativo es conocido como Vapor-Sólido-Sólido (VSS), la gota de la aleación (catalizador-sustrato) se encuentra en estado sólido (figura 14-c) y exhibe una probabilidad de adhesión de los átomos de la fuente, difusividad de los átomos agregados y comportamiento de transformación de fase distinta a la presentada en VLS [67].



**Figura 14.** Modelos de difusión de los reactantes en el mecanismo asistido por un catalizador metálico. a) Catalizador completamente líquido (VLS), b) Catalizador líquido con núcleo sólido, c) catalizador completamente sólido e interfaz líquida con el material (VSS) [32].

- **Crecimiento directo**

Una de las mayores preocupaciones en cuanto a los métodos mediados por un catalizador metálico es la posible contaminación de las estructuras debido al catalizador, lo que podría resultar en la modificación de las propiedades de las nanoestructuras de una forma no controlada. Es aquí donde es importante la búsqueda de métodos de depósito directos. La actual atención en estos métodos es debido a que no se requiere el uso de un catalizador metálico durante el proceso de crecimiento, lo cual es atractivo

para diversas aplicaciones, especialmente las áreas relacionadas con las propiedades eléctricas de NWs. Métodos como la epitaxia de área selecta (SAE), Vapor-Sólido (VS), crecimiento inducido por una capa semilla y crecimientos inducidos por dislocaciones de tipo tornillo, son los que actualmente destacan en el mecanismo de crecimiento directo [51].

- **Crecimiento asistido por óxidos**

A diferencia del mecanismo VLS o asistido por un catalizador metálico, el crecimiento asistido por óxido (OAG, por sus siglas en inglés), no emplea un catalizador metálico en el crecimiento de estructuras unidimensionales. Los óxidos metálicos juegan un papel importante en la inducción de la nucleación y crecimiento de los NWs [68]. El mecanismo OAG se basa en la sustitución de la partícula catalizadora metálica (Au, Cu, Pt, etc.) por un óxido metálico;  $\text{SiO}_2$  en el caso del Si. La nucleación y el crecimiento de los NWs de Si se alcanzan mediante ablación laser o evaporación térmica sobre un polvo precursor del Si en una mezcla con el  $\text{SiO}_2$ . En la etapa inicial de nucleación, el vapor de  $\text{SiO}_2$  se condensa sobre el sustrato y forma nanopartículas de Si (cuyo papel será el de centro de nucleación). A través del suministro del polvo precursor, el crecimiento tendrá lugar en la interfaz entre la partícula “catalizadora” y el sustrato, esto da origen a los NWs de Si [63,69]. Cada NW de Si tendrá un núcleo consistente de Si policristalino conteniendo una alta densidad de defectos y una carcasa del óxido de silicio. Además, este mecanismo no solo permite la alta producción de NWs sino también la obtención de NWs de alta pureza libre de impurezas de un catalizador metálico. [32,68]. Cabe destacar que, a pesar de ser un mecanismo cuyas estructuras se benefician de la adición de una especie de óxido metálico ( $\text{SiO}_2$ ), los NWs obtenidos son solamente de la especie metálica (Si) [32].

---

## Capítulo 3. Nanoalambres de ZnO

---

Semiconductores tipo II-VI tales como el ZnS, CdS y CdTe son una clase de materiales con propiedades entre aislantes y conductores. El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor, perteneciente a los materiales tipo II-VI, de gran importancia debido a sus propiedades físicas y químicas únicas (tabla 5). Este material se ha empleado en una variedad de aplicaciones; desde antisépticos hasta plásticos, cerámicas, lubricantes, pinturas y recubrimientos protectores [70,71].

**Tabla 5.** Comparación de propiedades físicas de los principales compuestos semiconductores [72].

Material	Estructura cristalina	Parámetro de red: a (Å), c (Å)	Bandgap (eV)	Energía de fusión (K)	Energía de enlace excitónico (meV)	Constante dieléctrica $\epsilon(0)$
<b>ZnO</b>	wurzita	3.25, 5.21	3.37	2248	60	8.75
<b>ZnS</b>	wurzita	3.8, 6.26	3.8	2103	30	9.6
<b>ZnSe</b>	zinc blenda	5.66	2.7	1793	20	9.1
<b>GaAs</b>	zinc-blenda	5.65	1.43	-	4.2	-
<b>GaN</b>	wurzita	3.19, 5.19	3.39	1973	21	8.9

### 3.1 Morfologías

El ZnO es un material conocido por exhibir propiedades peculiares como la piezo y piroelectricidad. Este material puede ser encontrado en una amplia variedad de nanoestructuras; nanopartículas, nanopartículas tipo núcleo-coraza, tetrápodos, estructuras jerárquicas, nanoflores, nanohojas, NWs, nanovarillas, nanotubos y estructuras con ramificaciones (figura 15) [43,72,73].

El control de las nanoestructuras provee una mejora en las propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y ópticas [12]. Cabe destacar que, dentro de todas las nanoestructuras de ZnO, las estructuras 1-D tales como NWs, nanotubos, nanocintas han sido ampliamente estudiadas debido a sus propiedades únicas y su aplicación en distintas áreas; como la electrónica y optoelectrónica [74]. Esto se debe a que los sistemas 1-D son de beneficio para el entendimiento de fenómenos en sistemas de baja dimensionalidad, así como para el desarrollo de nanodispositivos de nueva generación con alto rendimiento [71].

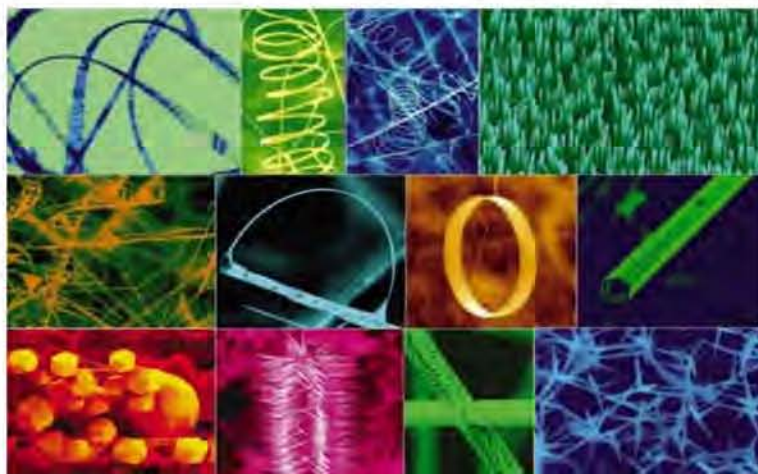


Figura 15. Distintas morfologías de nanoestructuras de ZnO [74].

### 3.2 Propiedades cristalinas y estructurales

El ZnO cristaliza en dos estructuras cristalinas principales: hexagonal wurzita y cúbica zinc blenda. La estructura wurzita (figura 16-c) es la estructura cristalina más estable del ZnO bajo condiciones ambientales; lo que explica por qué los cristales con forma hexagonal del ZnO son los más observados. La estructura zinc blenda (figura 16-b) es estable cuando su crecimiento tiene lugar sobre sustratos con red cúbica [44]. Hay una tercera estructura conocida como sal de roca o rock salt (figura 16-a), es encontrada bajo condiciones especiales; generalmente a presiones altas (mayores a 10 GPa). Tanto en la estructura wurzita como en el zinc blenda, los átomos zinc y oxígeno están dispuestos tetraédricamente, característica geométrica del Zn (II). Este arreglo tetraédrico lleva a una simetría no central que resulta en propiedades únicas del ZnO; su piezoelectricidad para la wurzita y piroelectricidad para la zinc blenda [75].

La estructura wurzita del ZnO pertenece al grupo espacial  $C6_{3mc}$  con parámetros de red  $a=0.3296$  nm,  $c=0.52065$  nm y una razón de constantes de red ( $c/a$ ) de alrededor de 1.6, la cual es cercana al valor ideal de una celda hexagonal (1.633) [76,77]. La estructura del ZnO se describe como un número de planos alternados compuesto de iones de  $Zn^{2+}$  y  $O^{2-}$  coordinados tetraédricamente [73,77]. El enlace en el ZnO es principalmente formado a través de atracción electrostática (enlace iónico) entre los iones  $Zn^{2+}$  y  $O^{2-}$ , cuyos radios son 74 pm y 140 pm respectivamente [71].



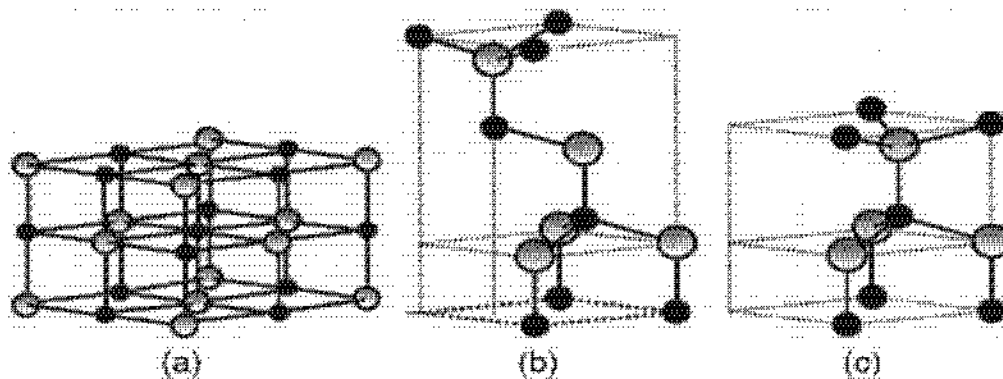


Figura 16. Representación de estructuras cristalinas del ZnO: a) Cúbica (sal de roca), b) cúbica zinc blenda y c) hexagonal wurzita. Átomos de zinc (esferas negras) y de oxígeno (grisáceas) [71].

El enlace del ZnO tiene cierto grado de polaridad (debido a la fuerte electronegatividad del oxígeno) que favorece la estructura wurzita en comparación con la estructura zinc blenda. Debido a esto, la superficie (0001) del ZnO puede tener carga positiva o negativa, dependiendo de la terminación de la superficie; ya sea por iones  $\text{Zn}^{2+}$  u  $\text{O}^{2-}$ . Durante el crecimiento de cristales de ZnO, las moléculas precursoras tienden a absorberse en superficies polares, debido a una mayor energía en dichas superficies. Dicha polaridad se alterna después de la absorción de una nueva capa de moléculas precursoras, es decir, cuando una superficie con terminación  $\text{Zn}^{2+}$  es transformada en una superficie con terminación  $\text{O}^{2-}$  o viceversa. Este proceso se repite durante la cristalización del ZnO, para dar lugar a un crecimiento rápido a lo largo de la dirección [0001], lo que explica la formación de nanoestructuras 1D de ZnO [70].

### 3.3 Propiedades eléctricas

El ZnO es un semiconductor con un bandgap directo con valor de 3.3-3.4 eV (en condiciones ambientales) [35]. La característica de un bandgap grande del ZnO lo convierte en un material con características como: bajo ruido electrónico, alto voltaje de ruptura y buena estabilidad a altas temperaturas y condiciones de campos eléctricos grandes [46,71]. En su forma natural, el ZnO es un semiconductor tipo n. Se piensa que esta conductividad se debe a la existencia de defectos no estequiométricos en la red cristalina, aunque otras teorías apuntan a la incorporación accidental de impurezas de hidrógeno. Por otra parte, el dopaje tipo p del ZnO se encuentra actualmente bajo estudio, ya que su uso en la fabricación de dispositivos aún no está disponible debido

pobre solubilidad de los dopantes tipo p (Li, Na y K del grupo I; N, P y As del grupo V)[78,79]; que funcionan como aceptores profundos en lugar de introducir un dopaje tipo p [71]. La movilidad electrónica del ZnO varía con la temperatura y alcanza un máximo de  $\sim 2000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  a  $-193.15 \text{ }^\circ\text{C}$  y su energía de enlace excitónica es  $\sim 60 \text{ meV}$  a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , características apropiadas del ZnO para aplicaciones optoelectrónicas [80].

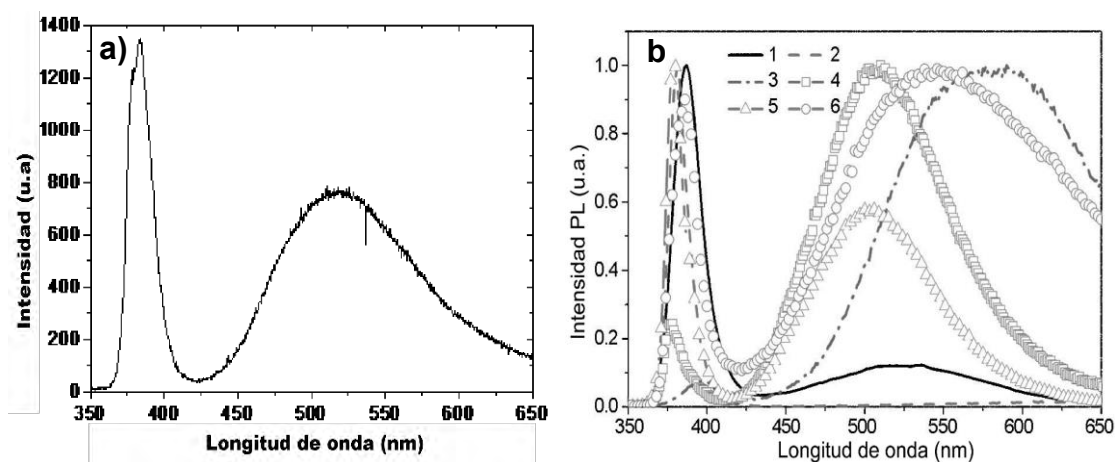
Por otra parte, la piezoelectricidad observada en cristales de ZnO se debe a la estructura no centro-simétrica del ZnO a causa del arreglo tetraédrico de los centros  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{O}^{2-}$  [70]. Debido al confinamiento cuántico de nanoestructuras 1-D, los electrones pueden viajar eficientemente en la dirección no confinada de la estructura; sin dispersión considerable en la dirección radial. Es por ello que las propiedades eléctricas (como la conductividad eléctrica) de estas nanoestructuras mejoran comparándolas con su similar en bulto. Sin embargo, estas propiedades son afectadas por defectos en los cristales como: variación del diámetro, estados superficiales y rugosidad superficial [81].

### 3.4 Propiedades ópticas

El ZnO es un excelente material para aplicaciones en áreas donde la región del azul-ultravioleta es de gran utilidad, debido a su bandgap directo (3.3-3.4 eV) y alta energía de enlace (60meV) [82]. Además, se ha demostrado que el ZnO puede ser usado como matriz huésped en la incorporación de tierras raras y dopantes magnéticos, convirtiéndolo en un material prometedor en aplicaciones optomagnéticas [70].

El estudio de la fotoluminiscencia (PL) de nanoestructuras de ZnO es un área ampliamente investigada. En general, el ZnO posee un amplio número de impurezas y complejos (clusters) de niveles profundos (intrínsecos y extrínsecos) con emisión en distintos colores como: violeta, azul, naranja y rojo; todos los constituyentes de la luz blanca [79]. Se han encontrado dos bandas principales de emisión atribuidas al ZnO y que son observadas mediante excitación por UV. Una de ellas se encuentra en la región del UV y se le conoce como emisión de borde de banda cercana (NBE, por sus siglas en inglés) causado por la colisión de excitones fotogenerados. Mientras que la otra emisión recae en la región del visible y es debida a la recombinación de electrones y huecos en niveles profundos dentro del bandgap, debido a la presencia de defectos [83]. Las características de PL del ZnO en bulto (figura 17-a) son consistentes con las

características del ZnO nanoestructurado (figura 17-b) , incluyendo la NBE a una longitud de onda de 380 nm y la banda continua de emisión del 450 a 600 nm (región verde-amarillo) causado principalmente por vacancias de oxígeno en la estructura cristalina [84]. El estudio de PL indica que las estructuras 1-D de ZnO son materiales prometedores a ser usados en aplicaciones en la región del UV-azul. El alto índice de refracción ( $n=2.0034$  [85]) y una estructura casi cilíndrica hacen a los NWs de ZnO excelentes candidatos como guías de onda ópticos. Asimismo, los NWs de ZnO con superficies polares amplias pueden crear cavidades resonantes utilizados en la mejora de láseres a temperatura ambiente.



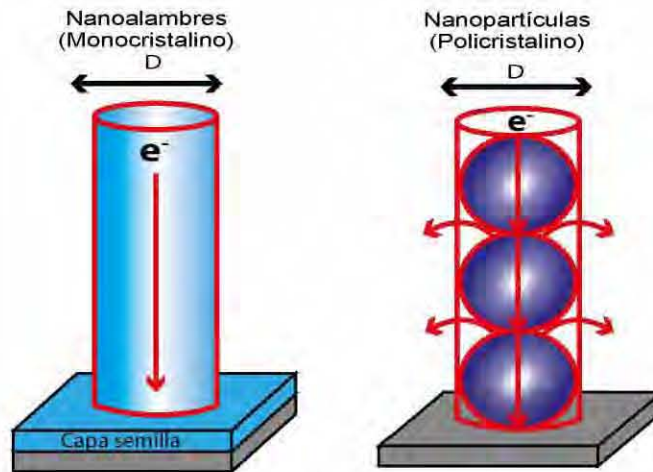
**Figura 17.** a) Fotoluminiscencia del ZnO en bulto [86] y b) Fotoluminiscencia a temperatura ambiente de distintas nanoestructuras de ZnO en el rango del UV: 1) tetrapodo, 2) agujas, 3) NWs, 4) carcasas, 5) alambres altamente facetados y 6) cintas/peines [80].

## 3.5 Aplicaciones

### 3.5.1 Celdas solares

La tecnología de celdas solares es una de las áreas más beneficiadas en el uso de nanoestructuras (como los NWs) en sus dispositivos. La introducción de arreglos de NWs (como colectores de carga y/o semiconductores tipo n) en las celdas solares de tecnología de junturas p-n ha permitido la fabricación de dispositivos de alta eficiencia [87,88]. Lo anterior se debe a la alta relación superficie-volumen de estas estructuras y a que las dimensiones de los NWs están en la misma escala que la longitud de onda de la luz visible [51]. Recientemente, el área de celdas excitónicas ha adquirido interés debido a las propiedades de los materiales empleados y resultados satisfactorios obtenidos hasta el momento [89]. Dentro de esta área se encuentran las celdas solares

sensibilizadas por colorantes (DSSC). Las DSSC se basan en la excitación óptica de un colorante orgánico, que inyecta un electrón en la banda de conducción de un material nanoestructurado con bandgap grande (ej. óxidos metálicos). La molécula del colorante oxidado se regenera a su estado base con la aceptación de un electrón de un par redox presente en un electrolito que rodea a la nanoestructura sensibilizada. La colección de luz (generación de carga) y el transporte de portadores de carga (electrones en el material tipo n y agujeros en el electrolito) están separados por una adecuada combinación de tres materiales: óxido metálico, colorantes y electrolitos [14]. Las DSSCs basadas en ZnO, alternativas a las celdas basadas en TiO<sub>2</sub>, es una tecnología innovadora debido a las propiedades mejores de transporte electrónico del ZnO en comparación con su similar de TiO<sub>2</sub>; movilidad electrónica en bulto (un orden mayor que la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>) [14]. Las DSSCs basadas en NWs de ZnO proveen una autopista a los electrones en la dirección axial de la nanoestructura comparándola con la difusión aleatoria y dispersión en celdas basadas en agregados de nanopartículas como el TiO<sub>2</sub> (figura 18)[81].



**Figura 18.** Transporte electrónico en un cátodo basado en NWs y en nanopartículas [43].

La mayor área superficial de los NWs es una de las mejoras en dispositivos solares basados en ZnO, esto involucra mayor adsorción de colorante y por ende mayor colección de luz. Con esto se logra la disminución de recombinación de carga mediante la provisión de rutas de conducción a lo largo de las nanoestructuras [90]. La geometría de los NWs provee ventajas potenciales sobre celdas solares de películas delgadas como las siguientes: mejora de la separación y colección de cargas debido al incremento en el

área de juntura, NWs altamente conductores y la capacidad de atrapar más luz (resultado de la dispersión y multireflexión de los arreglos de NWs) [51,84].

### 3.5.2 Sensores y biosensores

Dispositivos con NWs, como sonda de detección de sustancias químicas y bioquímicas, son de gran interés en el área de sensores debido a la dimensión de las nanoestructuras y mayor superficie de sensado [44]. Esto permite la obtención de dispositivos más pequeños, más sensibles, de menor demanda de potencia y rápida velocidad de detección, que alcanzan resolución espacial en la escala nanométrica. y por tanto proveer información precisa en tiempo real; no sólo con respecto a la concentración de un analito, sino también de su distribución espacial [30]. La operación de sensores con NWs se basa en cambios en las propiedades eléctricas (conductancia, conductividad o piezoresistencia) en la zona de contacto (superficie) de la nanoestructura. Esto se debe a procesos de adsorción y desorción entre complejos superficiales tales como  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $H^-$  y  $OH^-$  (especies reactivas) y las moléculas del agente a detectar [76,90]; también llevado a cabo mediante métodos mecánicos y ópticos [70]. Gases como NO,  $NO_2$ , CO,  $NH_3$ ,  $H_2$ ,  $O_2$  y etanol pueden ser detectados mediante NWs de ZnO, ideales para detección de fugas de combustibles, detectores de fuego y emisiones en procesos industriales [78,90].

Para el caso de biosensores (dispositivos para la detección selectiva de analitos), las nanoestructuras de ZnO presenta ventajas como: no toxicidad, bioseguridad, biocompatibilidad, altas tasas de transferencia electrónica y dimensiones en la misma escala que las biomoléculas [90]. El biosensor contiene una capa bioselectiva que reacciona con la biomolécula y un transductor para transformar la interacción biológica a una señal óptica, química, eléctrica o térmica [70]. El alto punto isoelectrónico (IEP) del ZnO (9-9.5) representa una buena matriz para inmovilizar proteínas ácidas con bajo IEP o ADN mediante interacciones electroestáticas [40]. Los biosensores actuales centran su atención en materiales como el ZnO y sus propiedades ópticas como la absorbancia y fotoluminiscencia. Estos dispositivos basados en estructuras 1D de ZnO han sido diseñados y desarrollados para detectar glucosa, ácido úrico, fenol y células cancerígenas [15].

### 3.5.3 Optoelectrónica y fotónica

El ZnO también ha sido empleado en la electrónica de alta temperatura debido a su alta energía de enlace excitónico, estabilidad bajo radiación y bajo costo. Estructuras de heterounión basadas en ZnO tipo n en conjunto con otros materiales tipo p (GaN, diamante, CuGaS<sub>2</sub>, CuAlO/CuSnO, SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ZnTe, y polímeros orgánicos) han sido investigadas para esta aplicación (p. ej. LEDs) [91]. Actualmente, el crecimiento de NWs de ZnO sobre sustratos de plásticos ha permitido establecer las bases para la fabricación de dispositivos flexibles [90]. Los dispositivos de detección con respuesta espectral en el UV (fotodetectores) han cobrado gran interés debido al potencial de uso en aplicaciones espectroscópicas y de sensado [90]. En estos dispositivos se requiere la detección de luz UV sin la influencia de la luz visible o infrarroja para minimizar la señal de fondo y evitar mediciones erróneas. Los fotodetectores basados en NWs de ZnO ofrecen estas ventajas sobre otras tecnologías, debido a su bandgap grande sin respuesta a la luz visible e infrarroja. Asimismo, estos fotodetectores presentan capacidad de trabajo a altas temperaturas, alta velocidad de saturación para operaciones de alto procesamiento, resistencia al daño por radiaciones y alta resolución [84,92]. El uso del ZnO en el área de láseres también se ha beneficiado de las propiedades de los NWs de ZnO. La creación de un láser basado en ZnO se basa en la recombinación radiativa de los electrones y huecos (recombinación excitónica) y cavidades tipo Fabry-Perot [92-94]. Para que un láser sea eficiente a temperatura ambiente, la energía de enlace excitónica debe ser mayor a la energía térmica (~26 meV), lo cual el ZnO cumple adecuadamente. En particular, los NWs ofrecen una opción para la creación de una cavidad ideal para atrapar luz que se propaga a lo largo de la estructura del NW induciendo emisión excitónica [68,95,96].

### 3.5.4 Fotocatálisis

Los fotocatalizadores heterogéneos son de gran interés para la degradación de contaminantes orgánicos y la producción de superficies autolimpiables y antibacteriales. La habilidad de estos materiales, especialmente el TiO<sub>2</sub> y ZnO, para degradar contaminantes tales como colorantes, pesticidas y moléculas orgánicas mediante radiación UV y energía solar, ofrece un gran potencial de su aplicación en áreas tales como purificación de agua y aire, así como la fabricación de “ventanas inteligentes” [97].

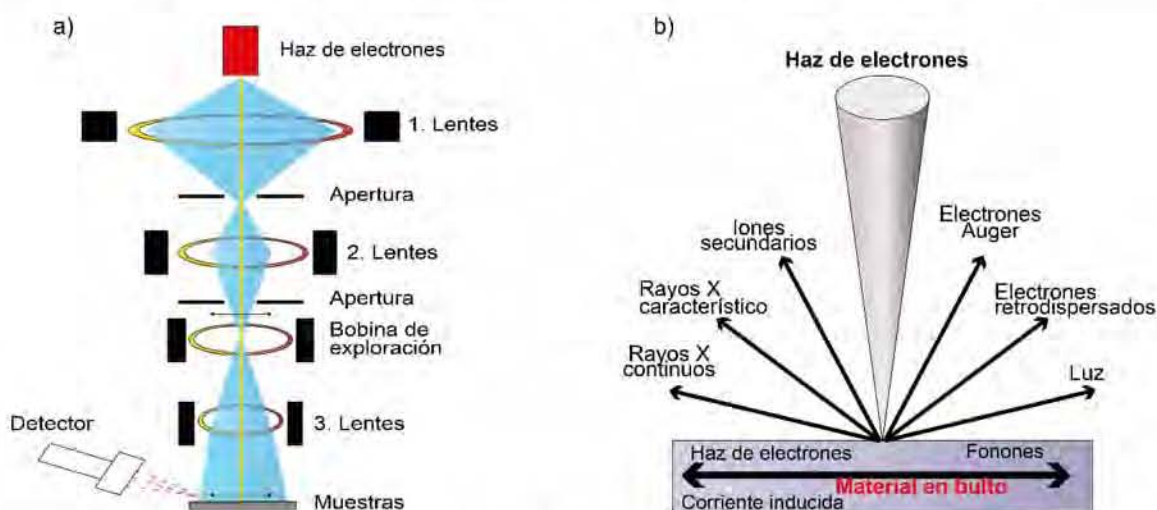
El término de fotocatalisis hace referencia a cualquier proceso químico “catalizado” por un sólido, cuya fuente de energía externa es un campo electromagnético con número de onda en la región del UV-visible-infrarrojo [98]. Los fotocatalizadores son con frecuencia semiconductores sólidos los cuales poseen características particulares como: capacidad de absorber luz en el visible y/o UV, fotoestables y química y biológicamente estables, baratos y no tóxicos [45]. Para el caso del ZnO la estructura wurzita es la fase más activa (en el régimen de nanómetros) para este efecto. Estudios han demostrado que el ZnO exhibe una mejor eficiencia que el TiO<sub>2</sub> en la degradación fotocatalítica de algunos colorantes en disolución acuosa. Desafortunadamente, existen algunas situaciones que necesitan ser controladas, una de ellas es la fotocorrosión del ZnO que ocurre con la radiación UV, así como la susceptibilidad de disolución del ZnO a valores extremos de pH [97,98]. La actividad fotocatalítica de un catalizador puede ser influenciado por diversos factores, tales como su estructura cristalina, área superficial, distribución de tamaño, porosidad, bandgap y densidad superficial del grupo hidroxil [97]. Numerosas estrategias han sido propuestas para mejorar las características de absorción de luz y extender el tiempo de vida de los portadores de catalizadores basados en Zn, reduciendo la tasa de recombinación  $e^-/h^+$  del ZnO en los procesos fotocatalíticos y también incrementar el número de cargas fotogeneradas ( $e^-$  o  $h^+$ ). Una de ellas se lleva a cabo a través del dopaje del ZnO con átomos de metales de transición, alcalinos y tierras raras. El dopaje con nitrógeno también ha sido de gran éxito en la mejora de la absorción de la luz visible, además de que este sistema exhibe importantes propiedades antimicrobianas bajo irradiación con luz visible. Y finalmente una aproximación muy empleada en la mejora del ZnO como fotocatalizador (para incrementar la eficiencia de separación de cargas) involucra el contacto del semiconductor con otro semiconductor para crear heterouniones [98].

## Capítulo 4. Técnicas de caracterización

### 4.1 Caracterización morfológica y estructural

#### 4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de SEM se basa en el uso de un cañón de electrones que es disparado hacia una muestra de la cual se requiere la captura de una imagen. La operación de esta técnica se basa en procesos que tienen lugar desde la creación de un haz de electrones hasta la captura de la imagen (figura 19-a). La fuente del haz es un filamento de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ) [99] o tungsteno (W) [100]. Los electrones generados en el filamento (cátodo), son acelerados a través de un campo eléctrico y disparados hacia la muestra a altas velocidades. Para controlar la trayectoria del haz se emplea un sistema de “lentes” magnéticas cuya función es similar a la de lentes ópticas [101]. Las lentes condensadoras y las aperturas tienen la función de agrupar el haz hasta alcanzar la muestra en donde ocurren interacciones haz-superficie. Como resultado de dichas interacciones, se liberan electrones secundarios y retrodispersados que permiten extraer información cualitativa y topográfica del material analizado (figura 19-b) [102]. En condiciones adecuadas (alto voltaje de aceleración (ejemplo 30kV), buena alineación de las aperturas, buena corrección del astigmatismo, tamaño pequeño del haz y muestras libres de carga eléctrica) se pueden alcanzar resoluciones de hasta 3 nm [103].



**Figura 19.** a) Esquema de caracterización por SEM [101], b) esquema de señales generadas dentro de un equipo de SEM durante la caracterización de una muestra [103].



Mediante equipos de SEM con fuentes de emisión de campo (FESEM) se obtienen haces más estrechos que resultan en la obtención de mejor resolución espacial y menor carga en las muestras. Debido a esto, se realizan modificaciones al sistema del cañón para lograr mejor estabilidad, permitir mayor corriente y por ende minimizar el tamaño del haz de electrones [104]. A partir de las señales obtenidas del bombardeo mediante electrones en la superficie de la muestra analizada (figura 19-b) se lleva a cabo la caracterización mediante *espectroscopía de energía dispersiva (EDS)*. Esta técnica hace uso del espectro de rayos X emitido por dicho bombardeo, donde las emisiones obtenidas tienen origen en la transición electrónica de un orbital energético de mayor energía a orbitales de menor energía. El nivel de energía caracteriza al elemento del cual son emitidos rayos X, mientras el conteo del número de rayos X con este nivel de energía es usado para caracterizar la cantidad del elemento presente en la muestra. Un espectro característico de EDS muestra las cuentas de rayos X versus el nivel de energía de dichos rayos. Aunque sistemas actuales, permiten la detección y cuantificación de elementos presentes [104].

#### 4.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos-X ( $\lambda \sim 1\text{-}10$  nm) es una técnica (de no contacto y no destructiva) utilizada para identificar fases cristalinas presentes en materiales y medir las propiedades estructurales (estados de deformación, tamaño de grano, composición de la fase, orientaciones preferenciales y defectos estructurales) de cada fase en el material analizado [104]. La interacción de los rayos X con la superficie de un material genera procesos de interacción (de tipo elásticos e inelásticos) con los átomos del material (figura 20-a). La dispersión elástica es responsable del proceso de difracción y corresponde al caso donde la energía de los fotones entrantes y salientes es igual. Un sistema de caracterización mediante XRD emplea radiación monocromática de fuentes como Cu, Cr, Mo o Ag. El Cu, en particular la línea  $K_{\alpha}$  ( $\lambda$  1.5418 Å), es la fuente de radiación más comúnmente empleada en esta técnica.

La ley de Bragg es uno de los pilares en el análisis mediante XRD, y relaciona conceptos tales como el espaciado entre planos atómicos ( $d$ ) y redes recíprocas.

Esta ley establece que: “El espaciado interplanar  $d$  puede ser determinado mediante la medición del ángulo  $2\theta$  entre las direcciones incidente y difractada de la radiación con longitud de onda  $\lambda$  en un material” (figura 20-b) [99].

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda$$

Ecuación 7

La ecuación 7, es la representación matemática de la Ley de Bragg. Los valores obtenidos de  $d$  pueden ser empleados como “huellas dactilares” en la identificación de la composición del material, así como las distintas fases del mismo [105].

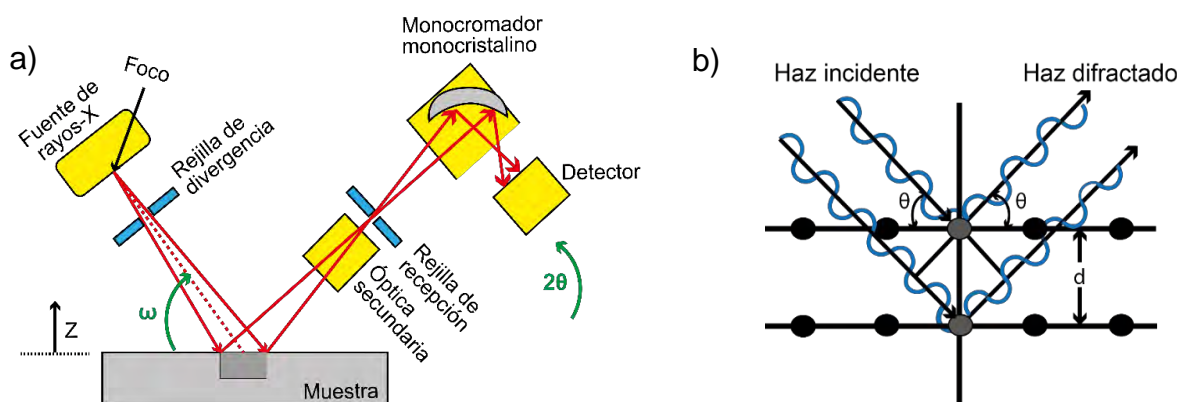


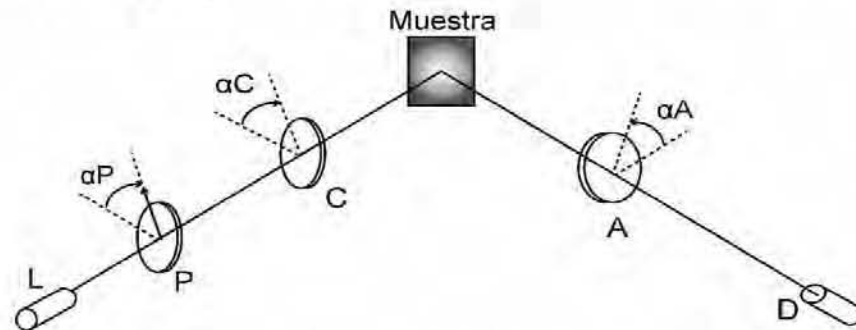
Figura 20. a) Esquema de configuración del sistema de caracterización mediante XRD [105], b) representación del fenómeno de difracción [99].

## 4.2 Caracterización óptica

### 4.2.1 Elipsometría de nulidad

La elipsometría es una metodología óptica muy sensitiva, la cual ha sido utilizada para la obtención de información sobre superficies. Se basa en el hecho que el estado de polarización de la luz puede cambiar cuando el haz de luz es reflejado en una superficie. Si la superficie está conformada por una película delgada (o apilamiento de películas), el sistema óptico total de la película y el sustrato influye el cambio en la polarización [106]. Este cambio en la luz reflejada provoca una diferencia de los coeficientes de reflexión de Fresnel. En un sistema de caracterización por elipsometría (figura 21) se emite un haz de luz desde una fuente (p. ej. Un láser)  $L$ . Esta luz pasa a través de un polarizador  $P$  que la convierte en luz linealmente polarizada para después llegar al compensador  $C$  donde las componentes del vector eléctrico son retardadas antes de que el haz se refleje en la superficie  $S$  de una muestra. Después de la reflexión, la luz,

nuevamente, pasa a través de un polarizador lineal conocido como analizador  $A$ , antes de alcanzar el detector  $D$  [107].



**Figura 21.** Esquema de un sistema de caracterización mediante elipsometría de nulidad.

Una de las variaciones a la elipsometría es la conocida como *elipsometría de nulidad*. Cuando la luz (linealmente polarizada) ha incidido en una muestra. La luz reflejada en general exhibe un estado elíptico de polarización. Mediante la colocación de un segundo polarizador, empleado como analizador, y colocándolo a un ángulo de  $90^\circ$  se puede encontrar el estado de polarización del haz reflejado, lo que da lugar a la elipsometría de nulidad. En la práctica consiste en encontrar un mínimo en la señal del fotodetector, esto es de gran importancia para la obtención de características como el espesor e índice de refracción de las películas [106].

#### 4.2.2 Fotoluminiscencia (PL)

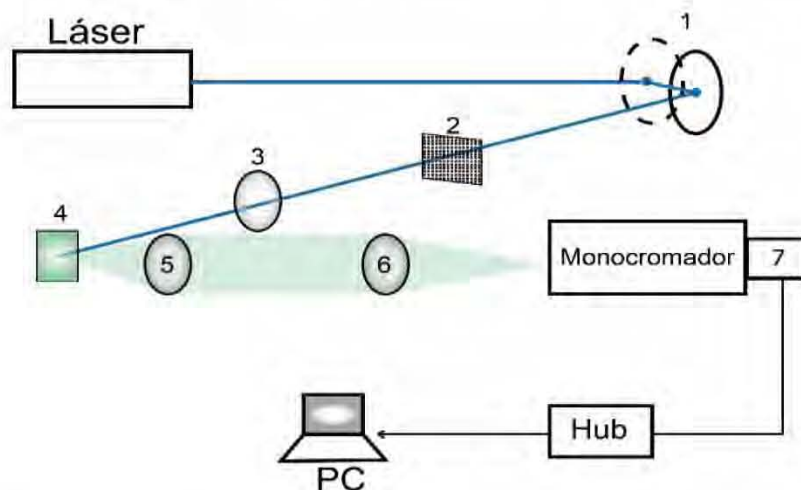
El fenómeno de fotoluminiscencia involucra la absorción de energía y la subsecuente emisión de luz. Esta emisión está descrita cuantitativamente dentro del espectro visible por la longitud de onda de la luz. Los colores del espectro están relacionados a diferentes longitudes de onda, como se muestra en la tabla 6 [108]:

**Tabla 6.** Colores del espectro visible y su rango espectral.

Color	Rango espectral
Violeta e índigo	400-450nm
Azul y aqua	450-500nm
Verde	500-570nm
Amarillo y naranja	570-610nm
Rojo	610 hasta 750nm (aproxinadamente)

La técnica de PL, es una técnica espectroscópica no destructiva utilizada para el estudio de propiedades intrínsecas y extrínsecas de materiales en bulto y nanoestructuras. Esta técnica consiste en la radiación emitida por un sólido cristalino o amorfo, o debido a una nanoestructura como consecuencia de la excitación óptica; en particular la que se deriva de procesos de recombinación radiativa de pares electrón-hueco (e-h) fotoexcitados (figura 22). El análisis del espectro de recombinación radiativa de nanoestructuras ayuda en la caracterización de una muestra, esto provee información sobre las propiedades del material estudiado [109]. Además, la PL es empleada para la caracterización de nanoestructuras semiconductoras y para el estudio de sus propiedades electrónicas. Permite estudiar efectos intrínsecos en diversas estructuras (paredes cuánticas, NWs, nanotubos, etc.) como incrementos de energía excitónica de unión debido a localización de portadores, ampliación de la línea de recombinación excitónica, interacción portador-portador, entre otras.

La difusión de esta técnica en el campo de nanoestructuras de semiconductores ha sido amplia debido a que permite la obtención de información sobre las propiedades electrónicas; de particular interés en la calidad de la nanoestructura. El estudio mediante PL depende de parámetros externos tales como la temperatura de la muestra, energía e intensidad de la radiación de excitación y de campos aplicados (eléctricos, magnéticos), que ayudan en la obtención de información.



**Figura 22.** Configuración de un sistema de caracterización mediante PL: Elevador (periscopio con espejos de primera superficie (1), filtro para del láser (2), lentes (3, 5 y 6), muestra (4) y fotomultiplicador (7). Laboratorio MAVER IIM-UNAM.

---

## Capítulo 5. Desarrollo experimental

---

En este capítulo se detallan las actividades realizadas a lo largo del proyecto de investigación para llevar a cabo el crecimiento de NWs de ZnO mediante la técnica de crecimiento VLS; desde la preparación de los sustratos hasta la obtención de los NWs. Se proporcionan los datos más importantes para entender la metodología propuesta. La metodología experimental se divide en dos etapas principales con el fin de destacar las características generales del proyecto y la parte medular y original del mismo.

Etapla 1: crecimiento de nanoalambres con variación de capa semilla.

Etapla 2: crecimiento de nanoalambres con tratamiento de plasma sobre el catalizador.

### 5.1 Crecimiento de nanoalambres con variación de capa semilla (etapa 1)

La primera etapa del proyecto consiste en el depósito de películas delgadas de óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al o AZO) para su uso como capa semilla en el crecimiento de NWs. Se emplean las técnicas de rocío pirolítico ultrasónico (RPU) y magnetron Sputtering para el depósito de las capas semillas sobre sustratos de silicio y cuarzo; de forma simultánea. El objetivo de esta etapa radica, en primera instancia, analizar el efecto de la capa semilla depositada mediante las técnicas mencionadas en las propiedades estructurales, morfológicas, de crecimiento y ópticas de los NWs obtenidos, antes de llevar a cabo el tratamiento de plasma sobre el catalizador.

#### 5.1.1 Materiales

A continuación, se detallan los materiales que fueron empleados en el crecimiento de las capas semillas de AZO mediante las técnicas anteriormente mencionadas.

- **Rocío pirolítico ultrasónico (RPU)**

La técnica de RPU es una técnica tipo CVD (depósito químico en fase vapor), que se basa en el rociado de una disolución precursora a través de un atomizador. La disolución contiene los iones de los elementos que conformarán el producto final cuando éstos reaccionen por acción del calor. Es por ello que, la preparación de la disolución es uno de los pasos críticos en esta técnica de crecimiento.

En la preparación de la disolución precursora se emplean sales de acetato de zinc dihidratado ( $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) como precursor de los iones de  $\text{Zn}^{2+}$  y acetilacetonato de aluminio ( $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ) como precursor de los iones  $\text{Al}^{3+}$ . Para la disolución de las sales, se emplea una mezcla de metanol y agua desionizada. Además, se hace uso de ácido acético ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) para ayudar en la solubilidad de las sales, a fin de obtener una disolución lo más transparente posible, y de esta forma evitar precipitados que pudiesen afectar el depósito las capas semillas.

- **Sputtering**

En el caso de la capa semilla depositada por Sputtering, se emplea un blanco sólido como fuente de átomos del material precursor. Para este proyecto, se hace uso de un blanco de ZnO con alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) al 2 wt% de la empresa Plasmaterials®. Como gas de ionización se utiliza argón de alta pureza (99.99%) de INFRA y agua como agente refrigerante para reducir la temperatura generada en el magnetrón durante el proceso de depósito.

### **5.1.2 Preparación de los sustratos**

Antes del depósito de la capa semilla, se realiza una limpieza a los sustratos a fin de remover cualquier impureza o imperfección que pudiese afectar las propiedades del producto obtenido. En este proyecto se emplean sustratos de silicio tipo n y cuarzo con dimensiones aproximadas de 25 mm x 10 mm. Los sustratos de silicio son empleados en la caracterización estructural, morfológica y óptica, mientras que los de cuarzo se usan en la caracterización mediante espectroscopía UV-Vis de la película de AZO (anexo A), para de monitorear las propiedades de las muestras antes y después del crecimiento de los NWs.

Para los sustratos de silicio se realiza un lavado de los mismos con agua y jabón para la remoción de polvos y/o impurezas generadas en el clivaje de la oblea. Después, se hace una limpieza mediante tricloroetileno, acetona y alcohol isopropílico como principales agentes desengrasantes. Posteriormente, se emplea solución P (una mezcla de HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O en una proporción de 1:10:100) para realizar la remoción de las capas más superficiales del sustrato y con ello reducir los defectos generados en el proceso de fabricación de la oblea. Finalmente, los sustratos se conservan en alcohol isopropílico.

El proceso completo de limpieza de los sustratos de silicio empleados en el crecimiento de las capas semillas se presenta en la tabla 7.

**Tabla 7.** Proceso de limpieza de sustratos de silicio

<b>Limpieza silicio</b>			
<b>Etapa 1</b>	Agua y jabón	<b>Etapa 6</b>	Alcohol isopropílico
<b>Etapa 2</b>	Agua desionizada	<b>Etapa 7</b>	Solución P
<b>Etapa 3</b>	Tricloroetileno	<b>Etapa 8</b>	Agua desionizada
<b>Etapa 4</b>	Agua desionizada	<b>Etapa 9</b>	Alcohol isopropílico*
<b>Etapa 5</b>	Acetona	* Se conserva en este medio	

En el caso de los sustratos de cuarzo, se realizó un lavado con ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) diluido al 10% en agua desionizada. Posterior a ello, los sustratos se limpian con acetona y alcohol isopropílico. Finalmente, se realiza una limpieza final de los sustratos con agua desionizada y se colocan en agua desionizada como medio de conserva. Las etapas de limpieza de estos sustratos se presentan en la tabla 8:

**Tabla 8.** Proceso de limpieza de sustratos de cuarzo.

<b>Limpieza Cuarzo</b>	
<b>Etapa 1</b>	Ácido nítrico diluido
<b>Etapa 2</b>	Acetona
<b>Etapa 3</b>	Alcohol isopropílico
<b>Etapa 4</b>	Agua desionizada
<b>Etapa 5</b>	Agua desionizada (Conservar)

Cabe destacar que, en cada etapa de limpieza se introduce el contenedor con los sustratos y la sustancia de limpieza en un baño ultrasónico (sonicador) por cinco minutos. Después de retirar el contenedor del sonicador, los sustratos se secan con N<sub>2</sub> presurizado con el fin de retirar remanentes de cada etapa de limpieza.

### 5.1.3 Crecimiento de las capas semillas

Anteriormente se mencionó que el crecimiento de los NWs tendrá lugar mediante el mecanismo de VLS haciendo uso de la variación conocida como inducida por capa semilla. En esta variación, se lleva a cabo el depósito una capa base o semilla, sobre un sustrato rígido, del mismo material que los NWs. La metodología empleada en el crecimiento de las capas semilla, para cada técnica, se presenta a continuación.

- **Rocío pirolítico ultrasónico**

La disolución precursora, para el crecimiento de la capa semilla de AZO, se prepara a una concentración de 0.1M con el uso de sales de acetato de zinc y acetylacetonato de aluminio como fuentes de los átomos precursores. Se emplea una mezcla de etanol y agua desionizada (en agitación) en una proporción de 84.6 y 15.4 % respectivamente, para disolver las sales. Después de ello, se adiciona el ácido acético para ayudar en la disolución de las mismas. Posteriormente, la disolución se mantiene en agitación por una hora.

En la tabla 9 se presentan los parámetros empleados en el depósito de la capa semilla de AZO mediante RPU.

**Tabla 9.** Parámetros de depósito de películas de ZnO:Al mediante RPU [20].

Parámetros de depósito	
Temperatura	475°C
Tiempo de depósito	17 min
Flujos	Portador: 0.642 L/min Director: 2.564 L/min



En la figura 23 se muestra el esquema del sistema empleado para el depósito de las capas semillas mediante RPU. Los sustratos se colocan en el centro de una tina de acero 316, la cual se llena con estaño (Sn) para proporcionarle a los sustratos un buen contacto térmico y de esta forma adquirir la temperatura de depósito. Mediante un sistema de resistencias, la tina de acero se calienta hasta alcanzar la temperatura de depósito. La temperatura se controla mediante un regulador de temperatura con un relay de estado sólido.

El proceso de depósito inicia cuando la disolución precursora es llevada a una campana de nebulización; que se encuentra introducida en un nebulizador ultrasónico. El papel del nebulizador es el de crear gotas muy pequeñas de la disolución precursora conteniendo las especies precursoras del AZO. Mediante el uso de un flujo de aire comprimido (gas de arrastre o portador) regulado por un controlador de flujo, la nube (o vapor) obtenida en la nebulización se transporta hacia la campana de síntesis. Con la ayuda de otro flujo de aire comprimido (gas director), la nube se direcciona hacia la tina que contiene con el estaño líquido y los sustratos. Es en esta etapa donde tiene lugar la reacción de pirólisis que da origen al crecimiento de la capa semilla de AZO.

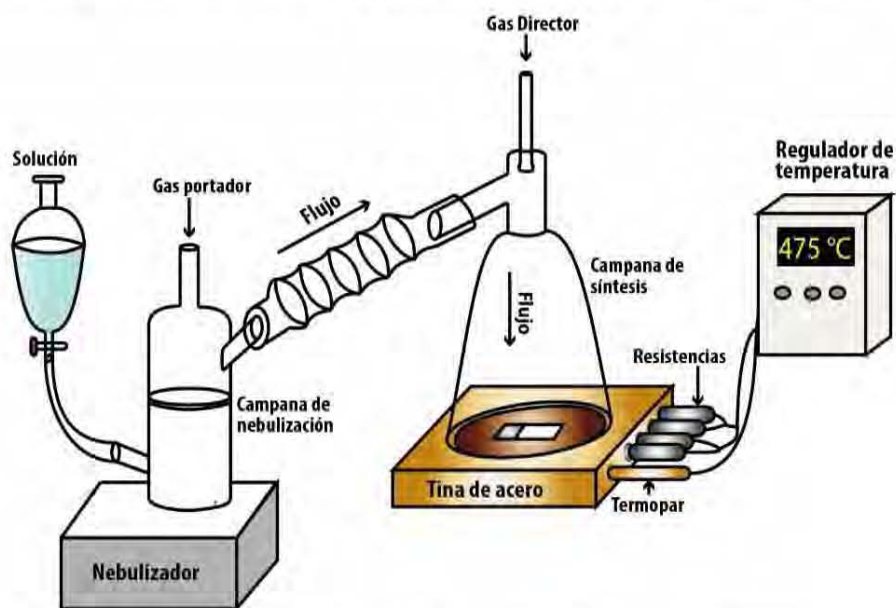


Figura 23. Sistema de rocío pirolítico ultrasónico empleado.

- **Magnetron Sputtering**

El depósito de la capa semilla de AZO mediante Sputtering tiene lugar en un equipo magnetron Sputtering Modelo H2 Intercovamex (figura 24). Se realiza una un vacío de la cámara mediante una bomba mecánica y una tubomolecular (ambas integradas en el equipo) hasta alcanzar una presión de vacío de  $\sim 10^{-5}$  Torr. Se emplean de la misma forma sustratos de cuarzo y silicio para este procedimiento.



**Figura 24.** Equipo de Sputtering empleado para el depósito de las capas semillas.

El Sputtering (o espurreo) de los átomos del blanco de ZnO con un contenido de alúmina al 2 %wt se realiza por medio de un plasma de argón, el cual es ionizado mediante una fuente de potencia. Al alcanzar una presión base de al menos  $\sim 10^{-5}$  Torr (elegida por el usuario), la cámara se llena con argón hasta obtener la llamada “presión de trabajo” (también elegida por el usuario).

El magnetron se enfría mediante el empleo de agua, debido al calentamiento del mismo durante el depósito. Cuando el plasma es activado, la potencia de la fuente de poder se incrementa gradualmente hasta alcanzar la potencia elegida para el depósito. El shutter del sistema se mantiene cerrado mientras se hace una limpieza del blanco con el plasma activado. Finalmente, se abre el shutter para dar inicio al crecimiento de la capa semilla de AZO. Los parámetros de depósito empleados en este procedimiento se muestran en la tabla 10:

Tabla 10. Parámetros de depósito de capas semillas de AZO mediante magnetron Sputtering.

Condiciones de depósito			
Distancia blanco-sustratos	4 cm	Potencia	40 W
Gas de trabajo	Argón	Tiempo de crecimiento	60 min
Temperatura	Ambiente	Presión base	$7 \times 10^{-5}$ Torr
Limpieza del blanco con plasma	5 min	Presión de trabajo	$9.5 \times 10^{-3}$ Torr

#### 5.1.4 Depósito del catalizador

Con las capas semillas depositadas mediante ambas técnicas, se prosigue a depositar una capa delgada del catalizador; para este trabajo se emplea Au como catalizador. Para ello, se utiliza un equipo de Sputtering DC (figura 25) de la marca Cressington modelo 6002-8 con un medidor de espesor también marca Cressington modelo 93004-20.

Se emplea un blanco de Au de la marca Ted Pella® con dimensiones de 57 mm diámetro y 0.1 mm de espesor. Asimismo, se emplea argón como gas de trabajo para realizar el plasma y llevar a cabo el correspondiente depósito del catalizador. En cada muestra se deposita una capa de 4nm de Au a una presión de trabajo de  $7.5 \times 10^{-2}$  Torr y una corriente de 20 mA.

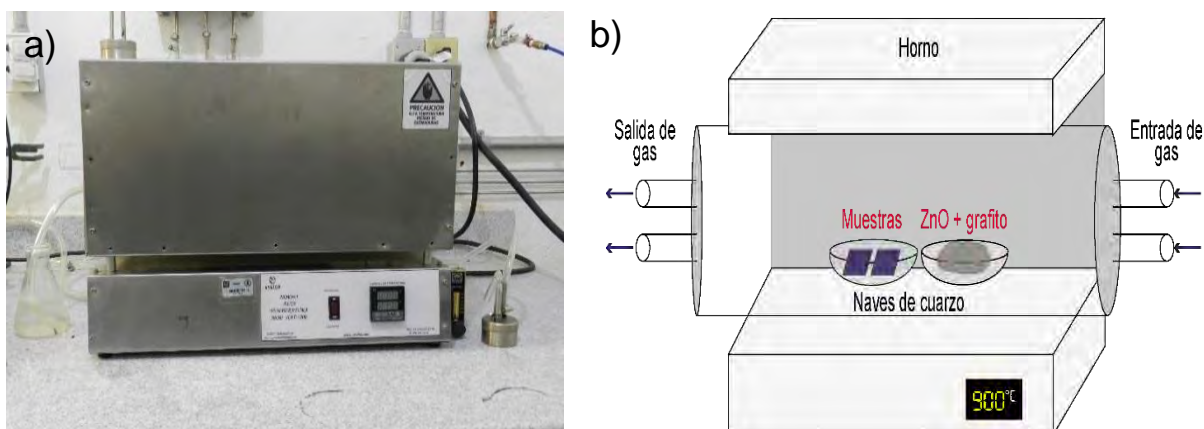


Figura 25. Equipo de Sputtering DC para el depósito del catalizador.

### 5.1.5 Crecimiento de los nanoalambres de ZnO

Finalmente, el crecimiento de los NWs tiene lugar en este paso. Se emplea un horno de alta temperatura de la marca EVELSA modelo HAT 1200 (figura 26-a), con un tubo de cuarzo dentro de él (fabricado por la misma empresa).

Dentro de dicho tubo, se colocan dos naves de cuarzo, una de ellas contiene una mezcla de polvo de ZnO (99.999%) como material fuente de átomos de Zn y grafito (polvo <math><45 \mu\text{m}</math>, 99.99%) empleado como reductor carbotérmico. Mientras que, en la otra nave se colocan los sustratos con la capa semilla y el catalizador. Cabe destacar que ambas naves son colocadas en el centro del horno, una junto a la otra, para asegurar una temperatura homogénea durante el crecimiento (figura 26-b).



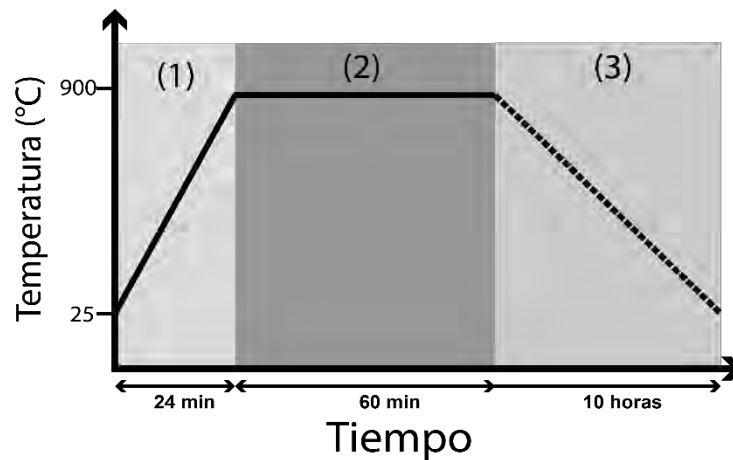
**Figura 26.** a) Esquema de crecimiento de NWs del ZnO, b) equipo empleado para el crecimiento.

Durante el crecimiento de los NWs, se emplea argón como gas de trabajo a fin de tener una atmósfera inerte y, al mismo tiempo, un medio de transporte de los átomos del material base en fase vapor de la nave con la mezcla a la nave con los sustratos. Los parámetros que se emplean en el crecimiento de los NWs se presentan en la tabla 11:

**Tabla 11.** Parámetros de crecimiento de los NWs de ZnO mediante VLS.

Parámetros de crecimiento	
Atmósfera	argón
Flujo de argón	3.33 L/min
Tiempo estabilización	23-25 min
Relación ZnO/grafito	1/1

Además, en la figura 27 se muestra un gráfico de la rampa de temperaturas durante el crecimiento. En dicho gráfico representan tres zonas, la primera de ellas (1), es la zona de estabilización, se trata del tiempo que le toma al horno en llegar a la temperatura programada, en los crecimientos realizados se observó que esta etapa le toma un tiempo promedio de 24 min ( $\pm 1.5$  min). La segunda zona (2), corresponde a aquella en la cual el horno se mantiene en la temperatura de depósito, para los crecimientos mediante VLS esta temperatura fue de 900 °C ( $\pm 3^\circ\text{C}$ ) durante 60 min. Se hace mención que la temperatura programada en el horno fue de 707 °C pero mediante un termopar se llevó a cabo la medición de la temperatura real dentro del tubo de cuarzo; esto conllevó a la realización de una calibración de la temperatura. La tercera y última zona (3), corresponde al tiempo de enfriamiento, hace referencia al tiempo que le toma al sistema en llegar a la temperatura ambiente. Este proceso toma cerca de 10 horas en alcanzar la temperatura ambiente sin la asistencia de algún medio externo.



**Figura 27.** Rampa de temperaturas características del crecimiento mediante VLS en el horno HAT 1200.

## 5.2 Crecimiento de nanoalambres con tratamiento de plasma sobre el catalizador (etapa 2)

La segunda etapa del proyecto se basa en la realización de tratamientos de plasma sobre el catalizador de Au, con el fin de modificar la superficie del mismo. Esto permitirá realizar un análisis sobre los cambios estructurales, morfológicos y ópticos de los NWs obtenidos. Debido a que, como anteriormente se especifica, el catalizador juega uno de los papeles más importantes en el crecimiento de estas estructuras 1-D se propone modificar las dimensiones y/o morfología del catalizador y analizar el efecto que tiene esta modificación en las propiedades finales de los NWs obtenidos.

Es por ello que al esquema básico del mecanismo de crecimiento (figura 6) se le hizo una modificación para llevar a cabo tales tratamientos de plasma. El nuevo esquema presentado en la figura 28, donde previo al crecimiento de los NWs se integra una etapa de tratamiento mediante plasma, a distintas atmósferas, a fin de modificar las propiedades del catalizador y con ello obtener distintas dimensiones y/o morfologías de las gotas de oro que fungen como centro de nucleación. Se hace mención que, en esta etapa solo se usaron muestras cuyas capas semillas de AZO fueron depositadas mediante Sputtering y recubiertas con el catalizador de Au, haciendo uso de las condiciones presentadas en la tabla 11; igual que en la etapa 1.

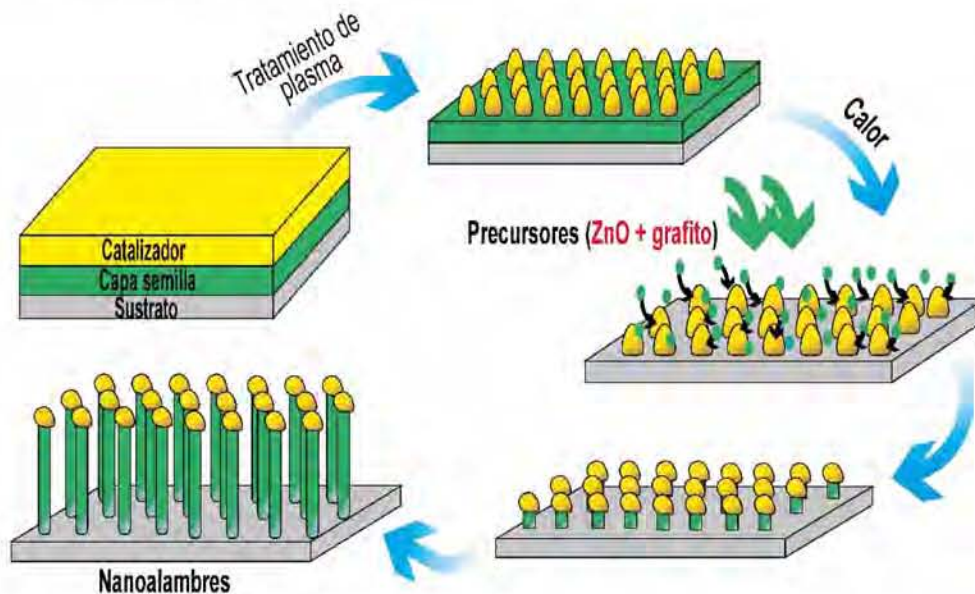


Figura 28. Esquema de crecimiento de NWs de ZnO con tratamiento de plasma.

Los tratamientos de plasma se llevan a cabo mediante en un equipo de PECVD de la compañía INTERCOVAMEX, propio del laboratorio de Materiales Avanzados para Energías Renovables (MAVER) del IIM-UNAM (figura 29). Se realizan cuatro tratamientos de plasma empleado los siguientes gases: argón (Ar), amoníaco (NH<sub>3</sub>), hidrógeno (H<sub>2</sub>) y aire. Una bomba mecánica y una bomba turbomolecular son empleadas para realizar un vacío en la cámara hasta alcanzar una presión base de al menos 10<sup>-6</sup> Torr. Después de alcanzar dicha presión de vacío, la cámara del equipo se llena con el gas del tratamiento a un flujo determinado. Además, el plato (con los sustratos sobre él) es calentado durante el tratamiento.



**Figura 29.** Equipo de PECVD empleado para la realización de los tratamientos de plasma.

En la tabla 12 se presentan los parámetros empleados en cada tratamiento que sobre las muestras con la capa semilla y el catalizador depositados sobre sustratos de cuarzo y silicio.

**Tabla 12.** Condiciones utilizadas para la realización de tratamientos de plasma.

Tratamiento	Temperatura	Flujo	Presión trabajo	Tiempo	Potencia
Ar	300 °C	20 sccm	100 mTorr	5 minutos	20 W
					30 W
NH <sub>3</sub>					20 W
					30 W
Aire					20 W
					30 W
H <sub>2</sub>	20 W				
	30 W				

Posterior a cada tratamiento se realizan las caracterizaciones correspondientes para monitorear la superficie del catalizador con cada tratamiento y con ello proceder con el crecimiento de los NWs.

### 5.3 Caracterización de las muestras

Con el fin de obtener la mayor información posible relacionada a las etapas que tienen lugar en el crecimiento de los NWs (desde la capa semilla hasta el crecimiento de los mismos) se realizan las respectivas caracterizaciones estructurales, morfológicas, de composición química y ópticas.

Para la caracterización estructural, se emplea la técnica de XRD. Esta caracterización se realiza en el equipo RIGAKU Ultima IV con un ánodo de cobre con línea  $K_{\alpha}$  de 1.5418 Å. La medición se realiza en la modalidad de haz rasante con  $\omega=2^{\circ}$ . Se emplea un intervalo  $2\theta$  de 25 a 65 grados, con paso de un grado/min. En la etapa 1, se realiza las mediciones sobre las muestras con capas semillas depositadas por RPU y Sputtering (sin NWs) sobre los sustratos de silicio. Posterior al crecimiento de los NWs sobre las muestras, también se lleva a cabo la caracterización de las mismas mediante XRD. Lo anterior con el fin de analizar los cambios estructurales de las muestras antes y después del crecimiento de los NWs. En la etapa 2, se emplea estrategia usada en la caracterización de las muestras de la etapa 1, es decir, caracterización de las muestras con sustrato de silicio con la capa semilla de AZO y de las mismas con los NWs crecidos sobre ellas. Se emplearon las hojas de datos COD 96-900-4180 para el ZnO y COD 96-901-3045 para el catalizador de Au.

La caracterización morfológica se lleva a cabo mediante SEM en un equipo JEOL JSM-7600F de emisión de campo (FESEM) del IIM. Se realizan barridos de las muestras a distintas resoluciones (100,000x, 50,000x, 25,000x y 10,000x). En la tabla 13 se presenta un resumen de la caracterización de las muestras realizada con esta técnica. Se emplea un detector de electrones secundarios y retrodispersados (SEI) para la obtención de imágenes de alta resolución de las muestras analizadas. Con el uso del software Adobe Acrobat 9 y con las imágenes obtenidas en SEM en su forma de sección transversal, se realiza un análisis estadístico del diámetro y longitud de los NWs obtenidos mediante VLS, esto con el objetivo de estudiar las modificaciones sobre estas



características a través de la capa semilla (etapa 1) o de un tratamiento de plasma sobre la superficie del catalizador previo al crecimiento de las nanoestructuras (etapa 2).

**Tabla 13.** Caracterización mediante SEM realizada sobre las muestras.

Etapa	Muestra	Capa semilla		Tratamiento de plasma		Después del crecimiento de NWs	
		Frontal	Transversal	Frontal	Transversal	Frontal	Transversal
1	RPU	X	-	-	-	X	X
	Sputtering	X	-	-	-	X	X
2	Ar (20 W)	X	-	X	-	X	X
	NH <sub>3</sub> (20 W)	X	-	X	-	X	X
	Aire (20 W)	X	-	X	-	X	X
	H <sub>2</sub> (20 W)	X	-	X	-	X	X
	Ar (30 W)	X	-	X	-	X	X
	NH <sub>3</sub> (30 W)	X	-	X	-	X	X
	Aire (30 W)	X	-	X	-	X	X
	H <sub>2</sub> (30 W)	X	-	X	-	X	X

La caracterización de la composición química de las muestras se lleva a cabo en el equipo de SEM anteriormente descrito. Se emplea un detector de energía dispersiva (EDS) de la marca INCA, con el cual se colectan los rayos X generados por la muestra y de esta forma realizar análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie de cada muestra. Cabe destacar que la caracterización mediante EDS es realizada a una resolución de 10,000x sobre las capas semillas de las muestras, así como el conjunto capa semilla y nanoalambres.

Las técnicas de elipsometría de nulidad y fotoluminiscencia (PL) son empleadas en la caracterización óptica de las muestras. La caracterización mediante elipsometría de nulidad se realiza en un elipsómetro de la marca GAETNER modelo L117. Mediante esta técnica y con el uso de los sustratos de silicio se obtiene el índice de refracción (aproximado) de las muestras (antes y después del crecimiento de los nanoalambres) basándose en las propiedades ópticas de las mismas. Además, se obtiene una lista de los posibles espesores de las muestras analizadas, esto servirá a forma de comparación con los espesores (aproximados) obtenidos en las imágenes de SEM. La caracterización mediante la técnica de PL se lleva a cabo en el laboratorio MAVER del IIM, la configuración del sistema empleado se muestra en la figura 22. Para este trabajo, se

utiliza un láser de He-Cd con longitud de onda de excitación de 325 nm y una potencia característica de 20 mW; a temperatura ambiente. Se emplea un filtro para remover posibles contribuciones del láser. Las mediciones se realizan en dos zonas de cada muestra, una en el centro y la otra cercana al borde, en el intervalo de 350-700 nm correspondiente a la región del UV-Vis, con la aplicación un voltaje de polarización del fotomultiplicador de 350 V con paso de 1nm. Los datos se colectan mediante el software SPECTRA MANAGER y un dispositivo HUB para la comunicación entre el fotomultiplicador y el equipo de cómputo. Además, a manera de confirmar los resultados obtenidos mediante PL, las muestras también son excitadas con una lámpara UV con una longitud de onda de 366 nm de Scorpion Scientific y con ello observar la emisión de las muestras.

---

## Capítulo 6. Resultados y análisis de resultados

---

### 6.1 Crecimiento de nanoalambres con variación de capa semilla (etapa 1)

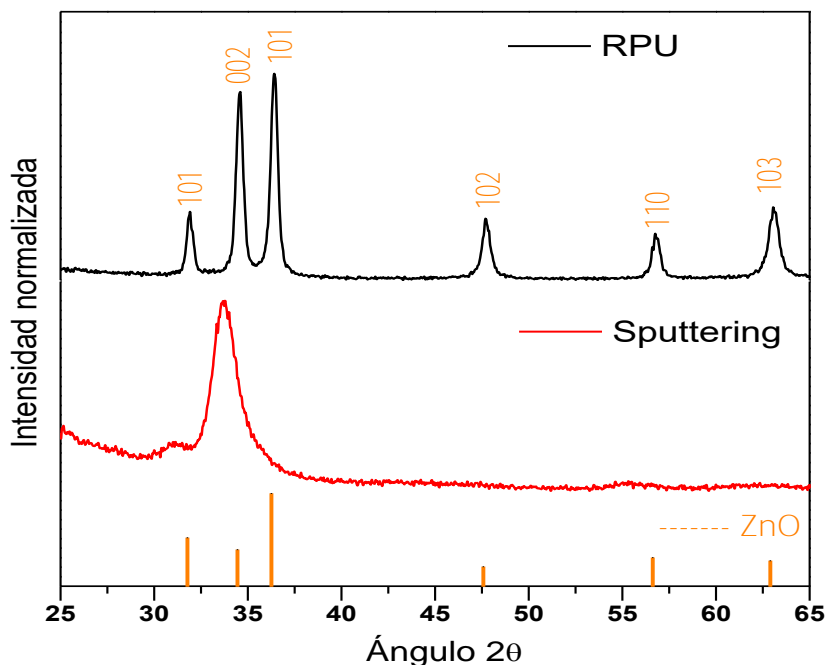
Como se establece en el capítulo anterior, la etapa 1 de este proyecto consiste en el crecimiento de NWs de ZnO mediante VLS. En esta etapa se emplean capas semillas de AZO depositadas mediante las técnicas de RPU y magnetrón Sputtering. Las muestras obtenidas son monitoreadas desde la capa semilla hasta el crecimiento de las nanoestructuras. Los resultados obtenidos de las respectivas caracterizaciones se presentan a continuación:

#### 6.1.1 Propiedades morfológicas y estructurales

- **Difracción de rayos X (XRD)**

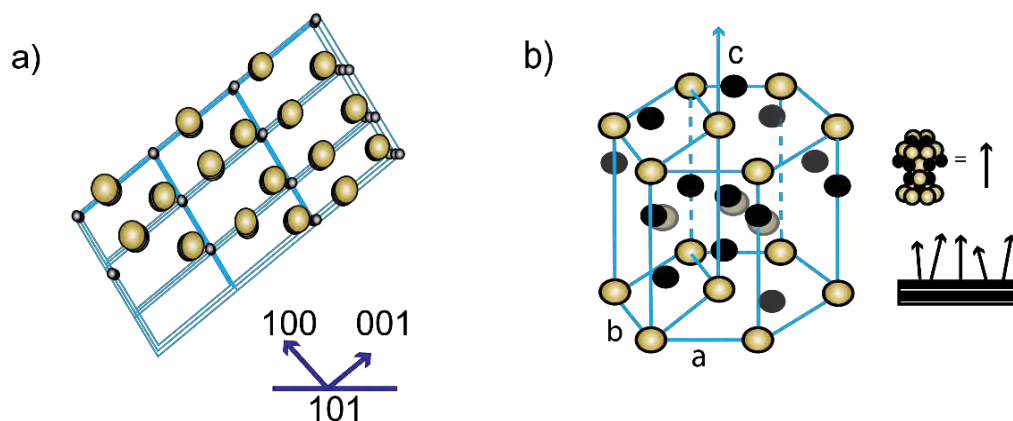
En la figura 30 se presentan los difractogramas de las muestras con las capas semillas de AZO. En dicha figura se aprecia la existencia de una diferencia significativa entre ambas capas semillas. El estudio de los difractogramas muestra que se tiene una estructura cristalina de la forma hexagonal wurzita (propia del ZnO) para la muestra depositada mediante RPU, mientras que la muestra depositada mediante Sputtering presenta una estructura menos cristalina.

La capa semilla depositada mediante RPU presenta seis picos de difracción más definidas en comparación con las depositada mediante Sputtering. Lo anterior puede ser asociado a un efecto de la temperatura debido las condiciones de depósito de la capa semilla en RPU ( $T=475^{\circ}\text{C}$ ). Se destaca que la muestra depositada mediante Sputtering no presentó la asistencia de un tratamiento térmico durante su depósito sino solo un calentamiento local generado por el plasma propio del depósito, por lo que se asume que este factor sea el responsable de la obtención de una película menos cristalina. Es de suma importancia destacar que no se detectaron posibles fases secundarias correspondientes al óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en las capas semillas. Este hecho indica que la incorporación de los átomos de aluminio en la celda de ZnO se mantiene en niveles de impureza.



**Figura 30.** Difractogramas de las capas semillas (sustratos de silicio).

La muestra depositada por RPU presenta una orientación preferencial en el plano (101) mientras que la muestra depositada por Sputtering presenta un pico ancho con centro en  $2\theta=33.78^\circ$ . Esta diferencia se atribuye a cambios en el régimen de crecimiento de las capas semillas. Las películas delgadas de AZO con orientaciones preferenciales (101) y (100) están asociadas a un crecimiento inclinado con respecto al eje C de la estructura hexagonal del ZnO (figura 31-a). De la misma forma, las películas delgadas con orientación (002) se asocia a un régimen de crecimiento columnar, es decir, en dirección del eje C de la estructura del ZnO (figura 31-b).



**Figura 31.** Regímenes de crecimiento de películas delgadas de ZnO [110]. a) Régimen columnar o sobre el eje C (002) y b) régimen inclinado (101 y 100) [111].

Una posible explicación a la tendencia del crecimiento inclinado de las capas semillas con orientación (101) se basa en las modificaciones que tienen lugar debido a la incorporación de iones  $\text{Al}^{3+}$  de la fuente de material dopante (acetil-acetonato de aluminio) en sitios intersticiales dentro de la estructura del ZnO, lo cual genera cambios en el apilamiento de los cristales donde se favorecen las orientaciones (101) y (100) por encima de la (002).

Otros datos obtenidos a partir de los difractogramas de la figura 30 son: tamaño del cristal ( $G_s$ ) y el coeficiente de textura ( $\tau_{C(hkl)}$ ). El tamaño de los cristales en las capas semillas de AZO es obtenido mediante de la ecuación de Scherer (ecuación 8)

$$G_s = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde K es el factor de forma con un valor típico de 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente de rayos X,  $\beta$  es el semiancho a media altura (en radianes),  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

Y el coeficiente de textura es calculado por medio de la ecuación 9 a partir de datos obtenidos en los patrones de difracción [112].

$$\tau_{C(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum_N (I_{(hkl)}/I_{0(hkl)})} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde  $I_{(hkl)}$  corresponde a la intensidad relativa de un plano (hkl),  $I_{0(hkl)}$  es la intensidad estándar tomada de las cartas COD 96-900-4180 y N es el número de picos de difracción usados.

Los resultados obtenidos de estos cálculos son presentados en la tabla 14. En ella se muestra que, en el caso de  $G_s$ , la capa semilla depositada mediante RPU presenta un mayor tamaño de cristal en comparación con su similar depositado mediante Sputtering. El menor tamaño de los cristales en la capa semilla de Sputtering se debe a que el semiancho a media altura ( $\beta$ ) en el patrón de difracción de la muestra es mucho mayor con respecto a la de RPU. Cabe destacar que, también es posible observar que la dispersión de los tamaños de cristal es menor en la muestra depositada mediante Sputtering.

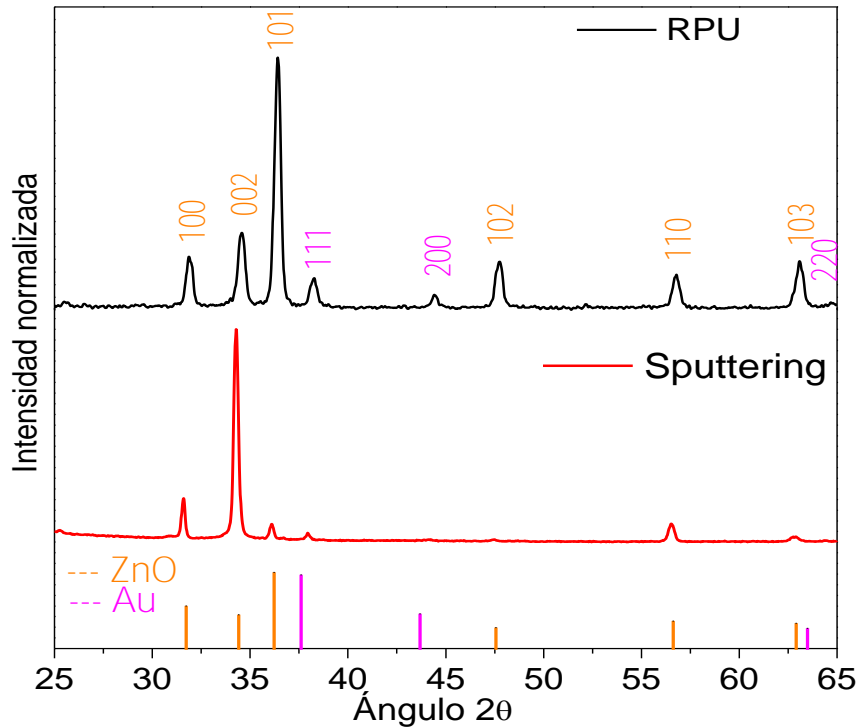
De la misma forma los valores obtenidos de  $\tau_{C(hkl)}$ , se muestran en la tabla 14. Este coeficiente representa la textura de un plano particular, y su desviación ( $\tau_{C(hkl)} > 1$ ) de una muestra estándar (hoja de datos) implica una orientación preferencial de crecimiento.

Para el caso de RPU, se aprecia que los valores son cercanos a la unidad, exceptuado a la orientación (002) la cual tiene un valor mayor a la unidad. Esto indica que los cristales en la capa semilla adquirieron esta orientación preferencial durante su crecimiento. A pesar de esto, la intensidad del pico (101) en el difractograma sigue siendo mayor que la (002). Para el caso de la muestra de Sputtering, no fue posible calcular los valores de  $\tau_{C(hkl)}$  debido a que en el difractograma solo se tiene la presencia de un solo pico.

**Tabla 14.** Tamaño de grano y coeficiente de textura de las capas semillas.

$G_s$ [nm]		$\tau_{C(hkl)}$	
RPU	Sputtering	RPU	Sputtering
		$\tau_{C(100)}=0.7$	
17.8 ( $\pm 2.7$ )	6.17 ( $\pm 0.6$ )	$\tau_{C(002)}=1.85$	-
		$\tau_{C(101)}=1.03$	

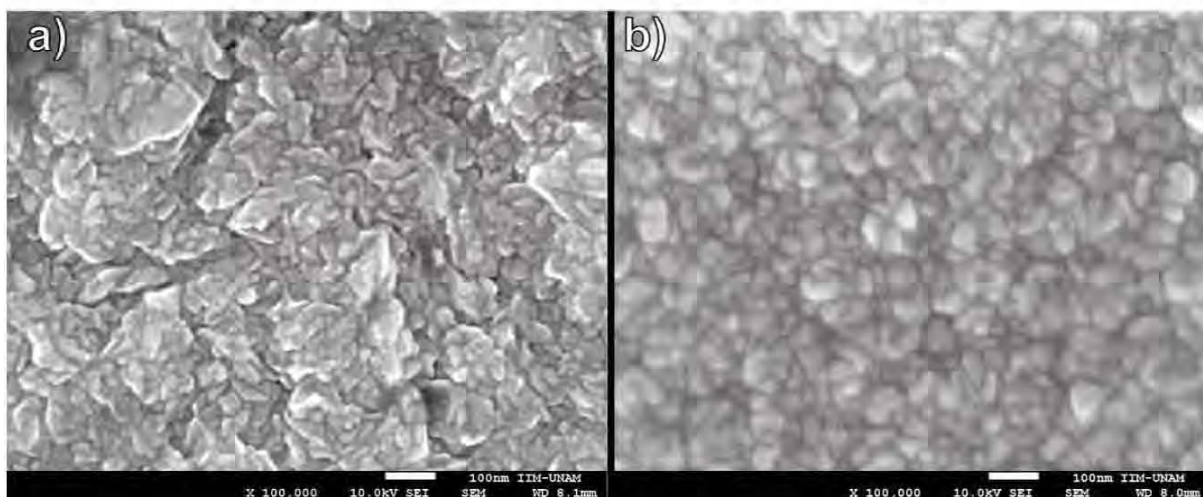
De la misma forma, se caracterizaron las muestras después del crecimiento de los NWs. Los difractogramas presentados en la figura 32 muestran que se mejoraron las propiedades cristalinas de las muestras (ahora en un sistema conjunto capa semilla + NWs). Se puede apreciar que las orientaciones preferenciales obtenidas previo al crecimiento de NWs se mantienen y se convierten en “dominantes” posterior al crecimiento de los mismos. Además, se observan picos pertenecientes al catalizador de Au, que en principio denotan la presencia de este material en las muestras con las nanoestructuras obtenidas sobre ellas. Estos resultados validan, en principio, la idea de un cambio en el régimen de crecimiento de los cristales en las capas semillas de ZnO, lo cual pudiese tener un efecto significativo en las propiedades de los NWs, especialmente en las propiedades de crecimiento de los mismos.



**Figura 32.** Difractogramas de las muestras después del crecimiento de los NWs de ZnO (sustrato de silicio).

- **Microscopía electrónica de barrido (SEM).**

En primera instancia, se analizaron las capas semillas de AZO crecidas mediante ambas técnicas. En la figura 33 se muestran las imágenes obtenidas a una resolución de 100,000x y con el detector SEI. En dichas imágenes se aprecia que la capa semilla crecida mediante RPU (figura 33-a) presenta cristales más definidos y de mayor tamaño que su similar depositado mediante Sputtering (figura 33-b). Esto se encuentra en concordancia con los resultados obtenidos mediante XRD, donde los difractogramas de RPU presentan mejores propiedades cristalinas de la capa semilla. Con base en esto, se puede corroborar que la temperatura empleada en el crecimiento de las capas semillas tiene un efecto significativo en las propiedades cristalinas y estructurales de las mismas. Este hecho, como se menciona anteriormente, puede influir en la forma de crecimiento de los nanoalambres obtenidos mediante VLS.

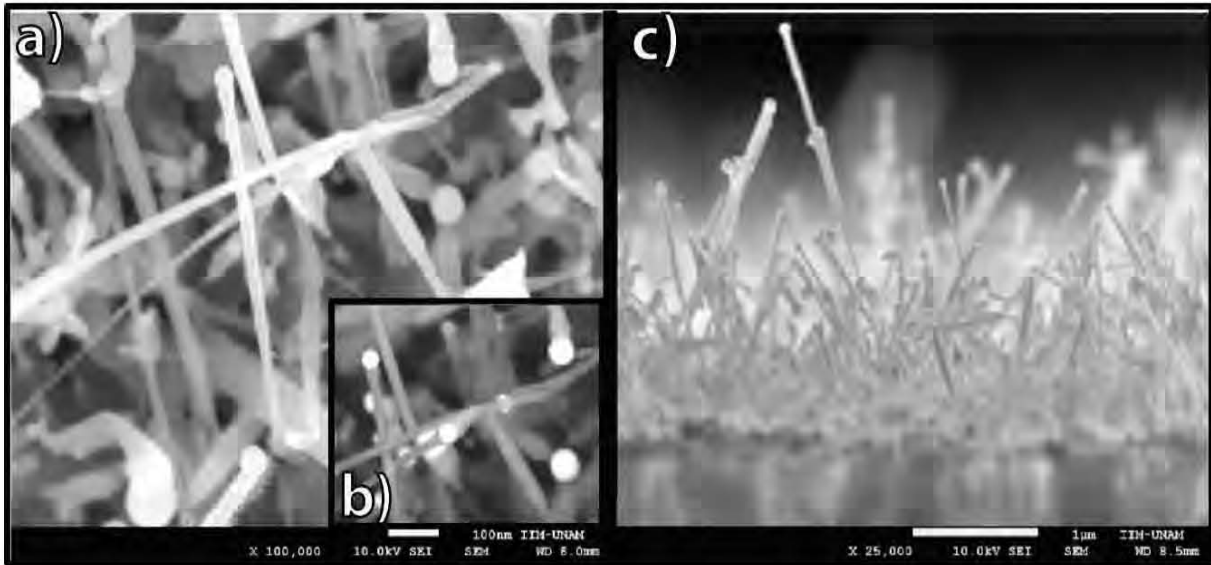


**Figura 33.** Imágenes de SEM (detector SEI) de las capas semillas depositadas mediante a) RPU y b) Sputtering (sustrato de silicio).

Se empleó el mismo procedimiento de caracterización mediante SEM para las muestras ahora con los NWs crecidos sobre ellas. Cabe mencionar que, para estas muestras, además del barrido frontal se realizó un barrido en la modalidad de sección transversal. La figura 34 exhibe las imágenes (frontal y transversal) de las muestras con NWs de ZnO. En la figura 34-a, se presenta una primera evidencia del crecimiento de estructuras alargadas y delgadas sobre la capa semilla de AZO depositada por RPU; se asume que se trata de los NWs de ZnO. En figura 34-b (obtenida con el detector LEI) se observa una diferencia significativa en el contraste de la imagen. Dada las condiciones de crecimiento y los materiales empleados, se asume que la parte más brillante y con forma esférica ubicada en la punta de la estructura hace referencia al catalizador metálico empleado (Au) y la menos brillante y con forma alargada hace referencia al NW de ZnO.

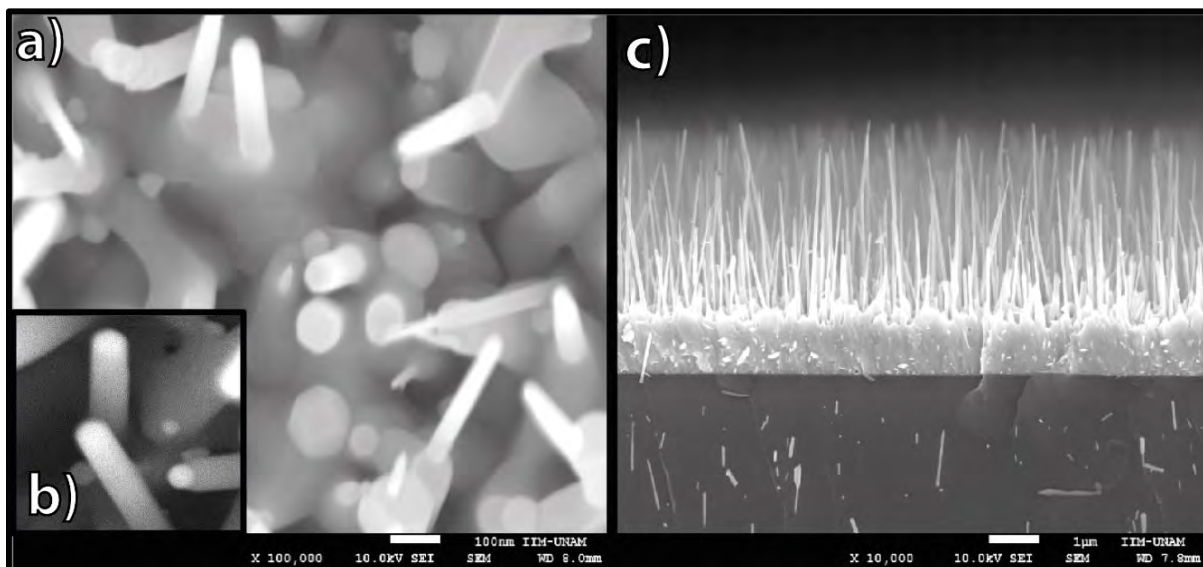
Asimismo, en la figura 34-c se muestra la evidencia del correcto crecimiento de los NWs de ZnO. Además, se observa que los NWs obtenidos mediante VLS tienen un crecimiento multidireccional (o aleatorio). Este resultado está en concordancia con lo obtenido en la caracterización mediante XRD, donde el difractograma muestra que los cristales de la capa semilla tienen distintas orientaciones preferenciales; propio de una muestra policristalina.





**Figura 34.** Imágenes de SEM obtenidas de las muestras con sustrato de silicio y NWs de ZnO crecidos sobre la capa semilla depositada RPU; a) barrido frontal (detector SEI), b) barrido frontal (detector LEI) y c) barrido en sección transversal (detector SEI).

Por otra parte, en la figura 35 se muestran las imágenes de SEM correspondientes a la muestra cuya capa semilla fue depositada mediante Sputtering. En la figura 35-a se aprecia que los NWs obtenidos en esta muestra presentan un crecimiento más ordenado, en comparación con los NWs de la figura 34. También se verifica que existen dos materiales en la estructura obtenida, por ende, se hace la misma aseveración que en la muestra anterior: la estructura esférica en la punta se trata del Au y la estructura alargada al NW de ZnO. Al observar la figura 35-c, se aprecia nuevamente el correcto crecimiento de los NWs sobre la capa semilla. Los NWs obtenidos en esta muestra presentan un crecimiento vertical (perpendicular a la capa semilla) y altamente ordenado. Este crecimiento vertical corrobora nuevamente la información obtenida en XRD. La capa semilla depositada con Sputtering tiene la orientación (002) como orientación preferencial de sus cristales, esta orientación se asocia con un crecimiento perpendicular al sustrato (sobre el eje c de la estructura hexagonal wurzita) o verticalmente alineado como se mencionó con anterioridad.



**Figura 35.** Imágenes de SEM obtenidas de las muestras con sustrato de silicio y NWs de ZnO crecidos sobre la capa semilla depositada Sputtering; a) barrido frontal (detector SEI), b) barrido frontal (detector LEI) y c) barrido en sección transversal (detector SEI).

A partir de las imágenes de obtenidas mediante SEM, se realizó un análisis estadístico de las características de los NWs: longitud y diámetro (ver anexo B). Para la muestra de RPU se tiene que el diámetro promedio de los nanoalambres es de 58.7 nm ( $\pm 13.5$  nm) y la longitud promedio de los mismos es de 1.6  $\mu\text{m}$  ( $\pm 1.0$   $\mu\text{m}$ ). En el caso de la muestra por Sputtering el diámetro promedio es de 71 nm ( $\pm 12$  nm) y la longitud promedio es de 3.1  $\mu\text{m}$  ( $\pm 0.4$   $\mu\text{m}$ ). Los resultados muestran diferencias significativas entre ambas muestras. Los NWs de la muestra de Sputtering presentan un diámetro mayor que las de RPU, pero una dispersión menor de los mismos. En el caso de la longitud se tiene la misma tendencia; mayor longitud para la muestra de Sputtering y menor dispersión en comparación con la muestra de RPU.

El parámetro de relación de aspecto (longitud/diámetro) es de importancia en la clasificación de nanoestructuras. Las nanoestructuras 1-D con relaciones de aspecto menores a 10 son consideradas como nanovarillas (nanorods), mientras aquellas con relación de aspecto  $>10$  son consideradas como NWs. Con base en la información anterior, se calcularon las relaciones de aspecto con los datos de longitud y diámetros obtenidos. En la tabla 15 se muestran los resultados obtenidos de este cálculo. Se observa que, para ambas muestras, la relación de aspecto es mayor 10, por lo que las estructuras obtenidas son consideradas como NWs. Valores altos en la relación de

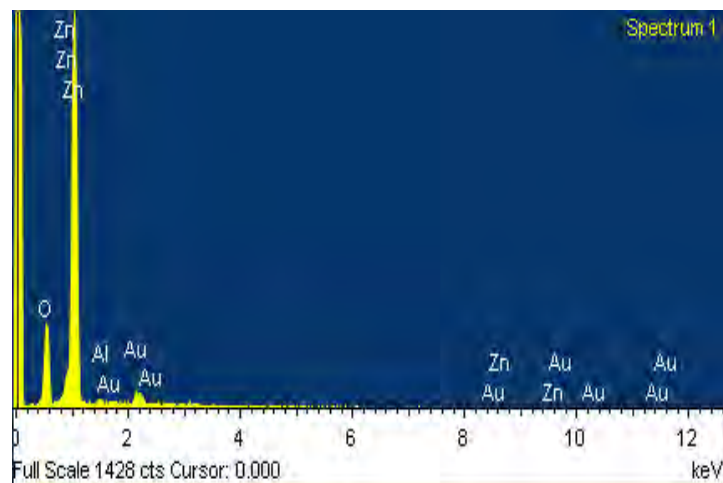
aspecto se relacionan con una mayor área efectiva en la nanoestructura. Este efecto es de gran importancia en aplicaciones como fotocatalisis y el biosensado, donde el área efectiva es un parámetro de gran importancia debido a que más procesos son llevados a cabo en la superficie de la nanoestructura.

**Tabla 15.** Relación de aspecto de los NWs obtenidos mediante VLS.

Relación de aspecto	
RPU	Sputtering
28 ( $\pm 24$ )	44 ( $\pm 13$ )

- **Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)**

Mediante la caracterización de las muestras con EDS se obtienen espectros, como el presentado en la figura 36, donde se indican los elementos detectados durante la caracterización y la colección de datos. Se buscaron los elementos esenciales en el crecimiento de los NWs de ZnO; O, Zn, Al, Au y posiblemente C debido al uso del grafito en la reducción carbotérmica.



**Figura 36.** Ejemplo de un espectro de EDS obtenido durante la caracterización.

Los resultados obtenidos mediante EDS se presentan en la tabla 16. En dicha tabla, se muestran las concentraciones (%at) de cada elemento en las muestras de RPU y Sputtering. La muestra de RPU presenta un mayor (%at) de O en comparación con la de Sputtering; 47.9 y 43.1 %at, respectivamente. Caso contrario al Zn donde se aprecia un aumento en el porcentaje atómico en la muestra de Sputtering en

comparación con la de RPU. Esto fortalece, en principio, la hipótesis sobre el efecto que tiene la capa semilla (depositada mediante dos técnicas), ahora en este caso, sobre la composición química de las muestras. Cabe mencionar que del 4.45 %at del material dopante agregado en la preparación de la disolución precursora, solo se incorpora a la muestra alrededor de 0.7 %at, es decir, aproximadamente el 15% del total agregado a la disolución. En cambio, para la muestra depositada mediante Sputtering, con el empleo de un blanco de ZnO al 2 %wt de alúmina, no se alcanza el límite de detección en la muestra, por lo que se puede hablar de una concentración a nivel de impurezas en la muestra. Lo anterior puede ser atribuido a las condiciones de depósito empleadas para el crecimiento de las capas semillas y la no existencia de un tratamiento térmico durante el crecimiento de las mismas. Además, el porcentaje atómico del material dopante agregado a la disolución precursora es mayor en comparación con la cantidad presente en el blanco empleado en Sputtering.

**Tabla 16.** Resultados de la caracterización de las muestras mediante EDS (sustrato de silicio).

Elemento (%at)	Capa Semilla		Muestra con NWS	
	RPU	Sputtering	RPU	Sputtering
O	50.6	49.6	47.1	43.9
Zn	48.3	49.7	50.6	54.1
Al	1.1	0.7	0.7	-
Au	-	-	1.6	1.8

### 6.1.2 Propiedades ópticas

- **Elipsometría de nulidad**

La elipsometría de nulidad es una técnica de importante en la caracterización de películas delgadas ya que además de la obtención del índice de refracción ( $n$ ) de las muestras analizadas, se puede obtener una aproximación del espesor de las mismas. En la tabla 17 se muestran los resultados del índice de refracción de las capas semillas de AZO depositadas por RPU y Sputtering. Se analizaron al menos 5 puntos de cada muestra con el fin de obtener un promedio de este parámetro y corroborar la homogeneidad de las capas semillas. Es posible apreciar que los valores de  $n$  para ambas muestras están cercanas al valor teórico de 2.0034 (2.00 y 1.92 para RPU y Sputtering, respectivamente). Estos resultados indican que, aunque existe una diferencia mínima en

el índice de refracción, ambas capas semillas son compactas (no porosas) ya que sus valores están cercanos al valor teórico del ZnO. Además, se puede apreciar que la dispersión de los valores de  $n$  en la muestra de Sputtering es menor en comparación con la de RPU. Esto se asocia a que la muestra de Sputtering presenta mayor homogeneidad durante el crecimiento. Asimismo, en la tabla 17 se presentan los valores (aproximados) del espesor de las capas semillas obtenidos mediante elipsometría y se hace una comparación con los valores obtenidos de las imágenes de SEM tomadas en sección transversal. Es posible observar que los valores obtenidos por ambas técnicas (elipsometría y SEM) tienen una ligera diferencia entre sí para ambas muestras. A pesar de esta diferencia, se asume que los datos arrojados presentan una buena aproximación de los valores de este parámetro.

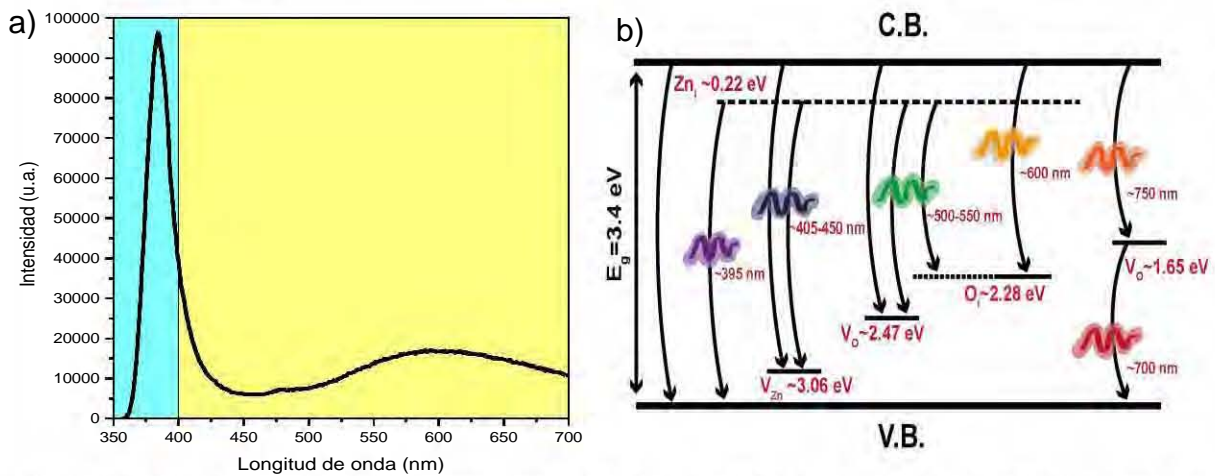
**Tabla 17.** Índice de refracción y espesor (por elipsometría y comparación con SEM) de las capas semillas de AZO depositadas mediante RPU y Sputtering (sustrato de silicio).

Parámetro	Técnica	
	RPU	Sputtering
Índice de refracción ( $n$ )	2.00 ( $\pm 0.12$ )	1.93 ( $\pm 0.04$ )
Espesor (elipsometría) [nm]	512 ( $\pm 66$ )	864 ( $\pm 40$ )
Espesor(SEM) [nm]	493 ( $\pm 86$ )	872 ( $\pm 42$ )

- **Fotoluminiscencia (PL)**

En la figura 37-a se muestra el ejemplo espectro de PL de la emisión de una capa semilla de AZO (depositada mediante RPU). Este espectro muestra una alta señal centrada en aproximadamente 384 nm ( $\sim 3.23$  eV) cercana al borde de absorción teórico del ZnO (3.37eV). Esta señal en la región del UV se asocia a la emisión del excitón del ZnO, también conocida como emisión de banda cercana (near band emission, NBE). En el intervalo que abarca la región del visible (zona amarilla, figura 37-a) se aprecia una emisión de menor intensidad de la muestra; conocida como emisión de niveles profundos (DEL, deep levels emission). Esta emisión es característica del ZnO y tiene su origen en diversos defectos cristalinos nativos del material. Estos pueden ser fallas de apilamiento y planos de corte, por mencionar a algunos ejemplos. En la literatura se reporta que la

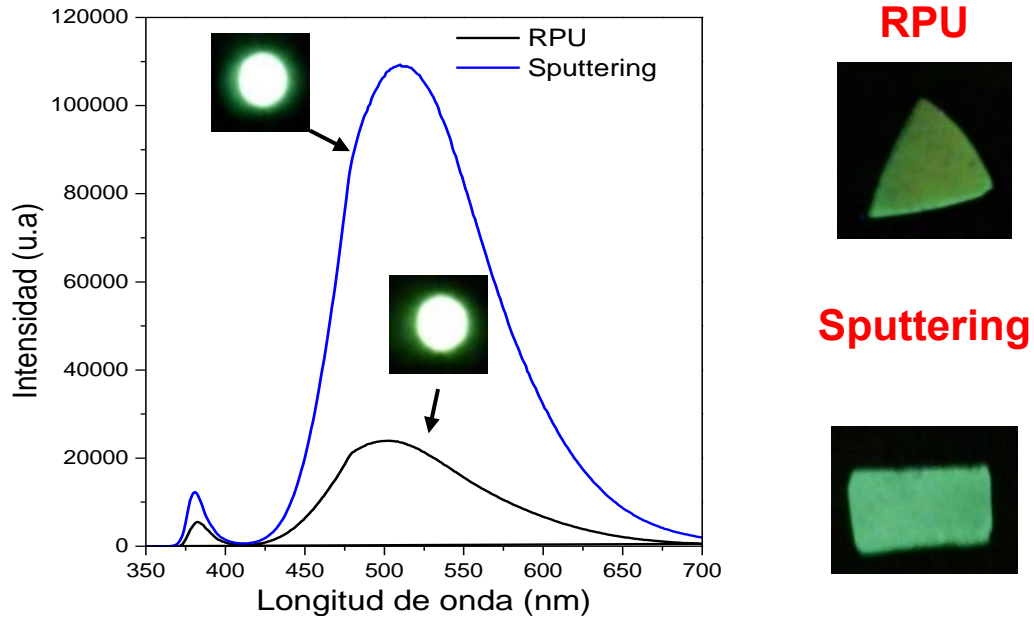
naturaleza de estos niveles profundos puede ser de tipo intrínseco o extrínseco, y que la emisión se debe a la combinación de la emisión de estos niveles profundos.



**Figura 37.** a) Espectro de PL de la capa semilla de ZnO (sin NWs) depositada por RPU (sustrato de silicio) y b) esquema de diagrama de bandas de emisiones de niveles profundos del ZnO reportado en literatura [79,113].

Algunos posibles defectos de niveles profundos nativos del ZnO son vacancias de oxígeno ( $V_o$ ), vacancias de zinc ( $V_{zn}$ ), intersticiales de oxígeno ( $O_i$ ) intersticiales de zinc ( $Zn_i$ ), antisitios de oxígeno y/o combinación de éstos (figura 37-b) [79].

En la figura 38, se muestran los espectros de PL de las muestras con los NWs de ZnO. En ellos se aprecia que la intensidad perteneciente a la banda de defectos del ZnO aumenta de forma considerable en comparación con la banda del excitón cuya intensidad disminuye (contrario al espectro de la capa semilla presentado en la figura 37-a). Esto puede indicar que existe una contribución perteneciente a los NWs de ZnO en el aumento en la intensidad de emisión de la banda de defectos. Además, en los espectros de PL se observa que la banda de defectos tiene una fuerte emisión centrada en región del verde (500-550 nm). Dicha emisión puede ser percibida a simple vista y se aprecia en las imágenes colocadas dentro de la figura 38. En la literatura [79,113], se reporta que la emisión en verde del ZnO tiene origen en defectos de niveles profundos de tipo vacancias de oxígeno ( $V_o$ ). Esto se encuentra acorde a lo presentado en la figura 37-b y en lo obtenido en la figura 38.



**Figura 38** Espectros de PL de las muestras de RPU y Sputtering con NWs excitadas mediante un láser de He-Cd a temperatura ambiente (sustrato de silicio) y con una lámpara UV (sustrato de cuarzo).

Para analizar con más detalle la información obtenida mediante PL, se realizó un proceso de deconvolución de los espectros obtenidos. Se empleó el software FITYK para llevar a cabo dicho análisis. En la tabla 18 se presentan los datos obtenidos de la deconvolución de cada espectro. Estos datos indican que la presencia de una emisión en el UV pertenece a la emisión tipo NBE (excitón) y que emisión de la banda de defectos es, en realidad, la contribución de varias emisiones (azul, verde y amarilla) en la región del visible; siendo la emisión verde la de mayor intensidad y por ende la perceptible a simple vista. Se ha reportado que el origen de cada emisión del ZnO en el visible se atribuye a defectos conocidos como vacancias de oxígeno. Sin embargo, dichos defectos pueden ser encontrados en tres estados de carga fundamentales: doblemente ionizadas  $Vo^{++}$ , monoionizadas  $Vo^+$  y neutras  $Vo^x$  [114].

**Tabla 18.** Datos obtenidos de la deconvolución de cada espectro.

Emisión	Centro de la emisión (nm)	
	RPU	Sputtering
UV	383	381
Azul	491	483
Verde	521	519
Amarillo	586	571

En los espectros obtenidos se aprecia una diferencia significativa en cuanto a la intensidad de emisión de la muestra de Sputtering sobre la de RPU. Se sugiere que esta emisión está relacionada con la cantidad de oxígeno presente en la muestra, es decir, menor %at de O equivale a mayor cantidad de  $V_o$ , lo que resulta mayor intensidad de emisión. Acorde a los resultados obtenidos mediante EDS, la muestra cuya capa semilla de AZO fue depositada mediante Sputtering contiene menor porcentaje atómico de oxígeno que la muestra depositada mediante RPU, lo cual está acorde con la idea anteriormente presentada. Este resultado sugiere la idea que la emisión se ve favorecida por la presencia de los NWs y la intensidad es inversamente proporcional al contenido (atómico) de O presente en la muestra y la relación de aspecto de los NWs.

## **6.2. Crecimiento de nanoalambres con tratamiento de plasma sobre el catalizador (etapa 2)**

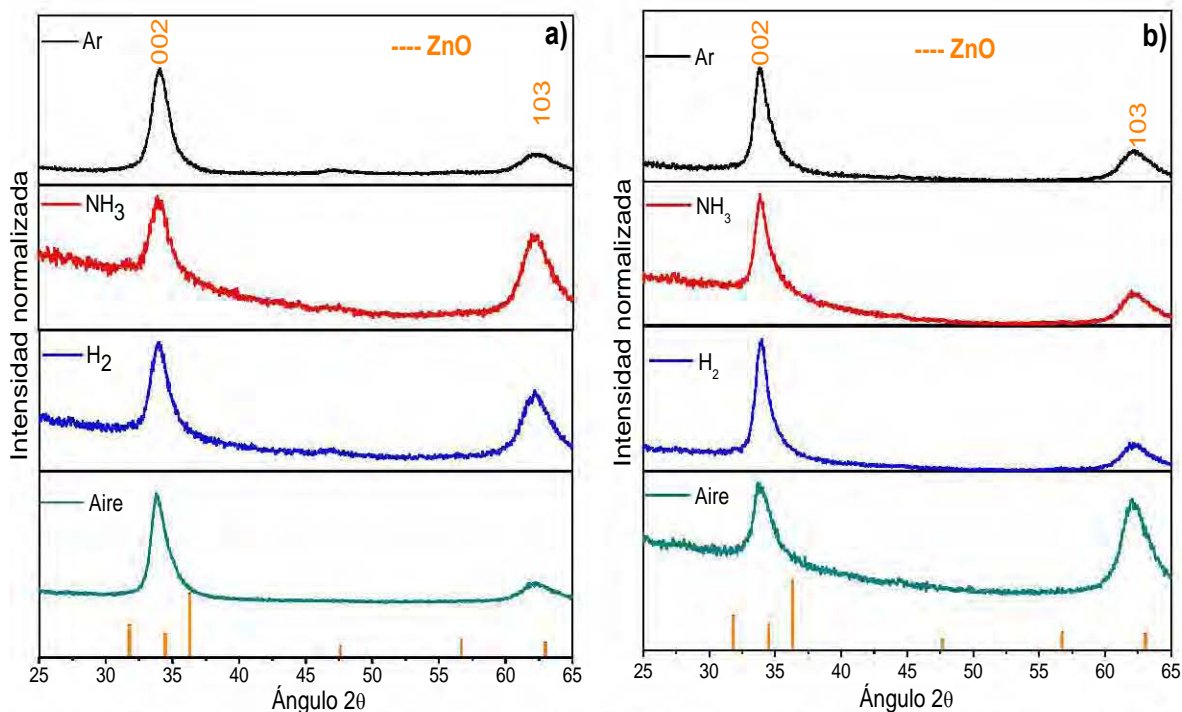
La etapa 2 de este proyecto consistió en el tratamiento de la superficie del catalizador de Au mediante plasma a distintas atmósferas. Basándose en los resultados obtenidos en la etapa anterior, se optaron por las muestras con capa semilla depositada mediante Sputtering debido al mayor orden y la alineación vertical que presentan los NWs obtenidos. Los resultados obtenidos de la caracterización se presentan a continuación:

### **6.2.1 Propiedades morfológicas y estructurales**

- **Difracción de rayos X (XRD)**

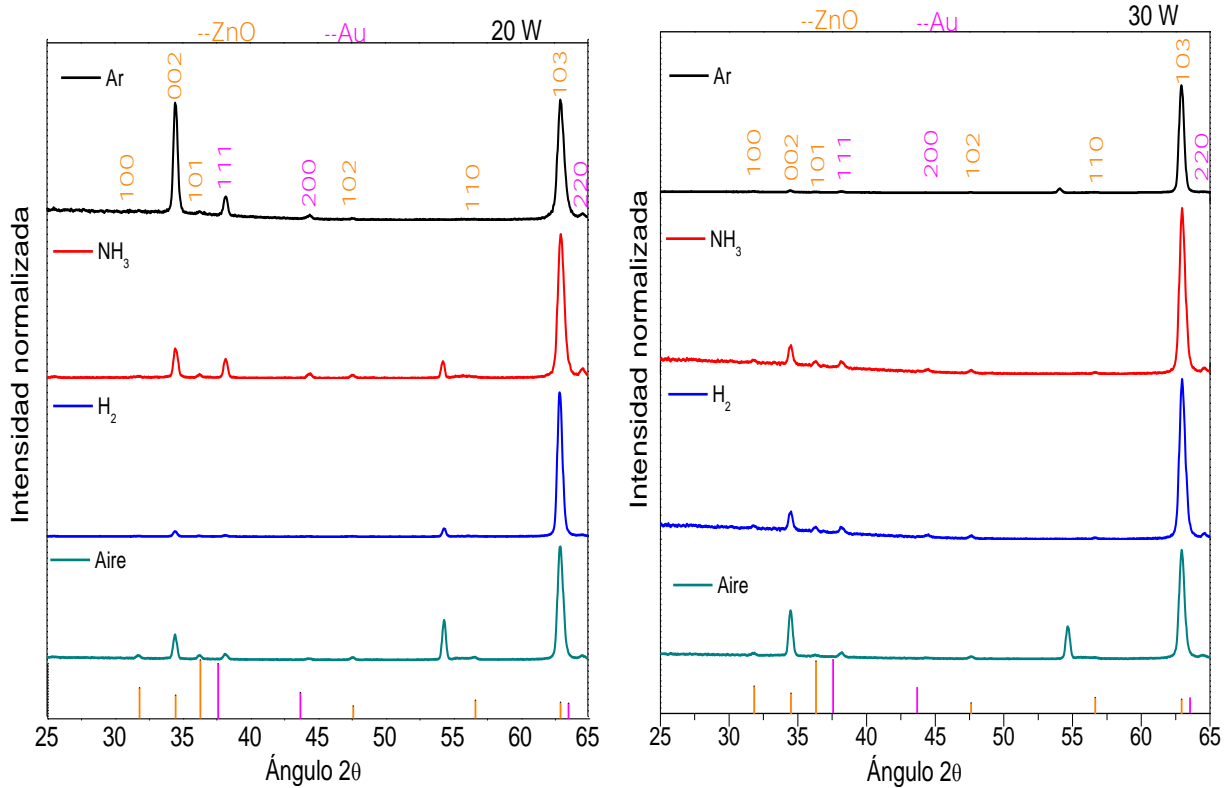
En la figura 39 se muestran los difractogramas de las capas semillas de AZO depositadas mediante Sputtering. Al igual que en la etapa anterior, se observa que los difractogramas aún muestran una característica menos cristalina comparándola con la de RPU, atribuyendo este efecto a las condiciones de depósito, donde no existe una etapa de precalentamiento del sustrato para la mejora del depósito. Cabe destacar que, aunque se obtienen capas semillas con una característica menos cristalina, se considera que existe una reproducibilidad de la misma debido a las características presentadas en los difractogramas mostrados.





**Figura 39.** Difractogramas de las capas semillas de ZnO (etiquetadas con el gas del tratamiento de plasma) a potencias de a) 20 W y b) 30 W (sustrato de silicio).

La superficie del catalizador de Au de cada muestra fue sometida a un tratamiento de plasma y posterior a él se llevó a cabo crecimiento de los NWs de ZnO mediante VLS. En la figura 40 se muestran los difractogramas de las muestras, a 20 y 30 W de potencia con tratamiento de plasma. Se aprecia que, en la mayoría de los difractogramas, los picos más intensos pertenecen a las orientaciones (002) y (103). Y en menor intensidad aparecen los picos (101) perteneciente al ZnO y el pico (111) perteneciente al catalizador de Au. Cabe destacar que, independientemente de la atmósfera del tratamiento de plasma y la potencia empleada, el pico que presenta mayor intensidad en las muestras es el (103). Este resultado es distinto al presentado por la muestra de Sputtering en la etapa 1, donde se obtuvo que la intensidad del pico (002) predominaba sobre la intensidad del pico (101) y la (103) posterior al crecimiento de los NWs. Los resultados obtenidos en esta etapa muestran que el pico (101) prácticamente desaparece de los difractogramas e incluso puede observarse que lo mismo pasa con el pico (002) en algunos difractogramas.



**Figura 40.** Difractogramas de las muestras con NWs, tratamiento de plasma de 20 y 30 W (sustrato de silicio).

El origen del pico (103) como principal en el ZnO sigue siendo estudiada en la actualidad. Sin embargo, existen dos ideas principales que describen la aparición de dicho pico.

Una de las ideas es propuesta por Yulan Wang, *et al* [115], la cual se basa en la existencia de una capa superficial en la película delgada de ZnO (capa semilla para nuestro caso), cuando ésta es depositada mediante magnetrón Sputtering. Debido a que el magnetrón Sputtering se basa en un proceso de no equilibrio, los átomos depositados sobre el sustrato (primeras capas de la película) están cubiertos y restringidos por las capas de átomos depositados posteriormente. Cuando el proceso de Sputtering se termina, los átomos depositados en última instancia tienen menos restricciones que las depositadas al inicio. Debido a esto, tales átomos tienen mayor libertad de moverse o difundirse en comparación con los átomos depositados al inicio del proceso.

El movimiento o difusión de los átomos en la superficie modifica la orientación de la película y permite que el crecimiento de otros planos sea posible, entre ellos el

(103). Sin embargo, este hecho se observa con mayor detalle cuando la caracterización mediante XRD es realizada en su modalidad de haz rasante, en lugar de la medición convencional. Con el ángulo  $\omega$  a valores en el intervalo de 2 a 10°, es donde se obtiene la mayor información sobre el pico (103). Este procedimiento presenta características similares a las empleadas en la caracterización de XRD mediante haz rasante en este trabajo. Por otra parte, se sugiere que la aparición de la orientación (103) en el ZnO se debe a que a tratamientos térmicos a temperaturas altas existe un reacomodo de los átomos de la celda del ZnO quienes encuentran un lugar estable en la orientación (103) e incluso que las condiciones de depósito generen un estrés residual que promueva el acomodo de los átomos en esa orientación [116].

- **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La metodología de caracterización mediante SEM en esta etapa fue modificada a fin de monitorear el efecto de los tratamientos de plasma en las propiedades morfológicas y de crecimiento de los NWs.

En la figura 41 se muestran las imágenes de SEM (obtenidas con el detector SEI) de la superficie del catalizador después de los tratamientos de plasma. En las imágenes se puede apreciar que existen diferencias notables en dichas superficies debido a los tratamientos. Con el tratamiento de Ar se aprecia que la capa del catalizador presenta una tendencia a la formación de islas. Esto da indicio a que el tratamiento de plasma de Ar tiene un pequeño efecto modificador de la superficie del catalizador. De forma similar, el tratamiento con atmósfera de NH<sub>3</sub> presenta también una mínima modificación del catalizador, por lo que se asume que, en conjunto con el tratamiento con Ar, son tratamientos “suaves”.

Por otra parte, se aprecia que los tratamientos que presentan una modificación significativa sobre la superficie del catalizador son los de H<sub>2</sub> y aire. Se aprecia una separación mayor de la capa del catalizador en comparación con las de Ar y NH<sub>3</sub>.

Dado que en un equipo de PECVD, el plasma generado para la síntesis de compuestos o, en su defecto, un tratamiento de plasma, se encuentra en un estado de no equilibrio y la continuidad del tratamiento depende de las interacciones entre las

partículas del gas ionizado. Es por ello que, se consideran como parámetros importantes las propiedades químicas del gas empleado como son: masa y tamaño de las moléculas y estabilidad de las mismas. Para el caso de la molécula de  $\text{NH}_3$  se trata de una molécula más compleja que las de  $\text{H}_2$  y  $\text{Ar}$  y debido a los enlaces entre el  $\text{N}$  y los tres  $\text{H}$ , se trata de una molécula estable por lo que realizar un tratamiento de plasma con este gas para modificar la superficie del catalizador se requeriría condiciones más drásticas, p. ej., mayor potencia de tratamiento.

Desde el punto de vista energético y con el uso de la ecuación de energía cinética:

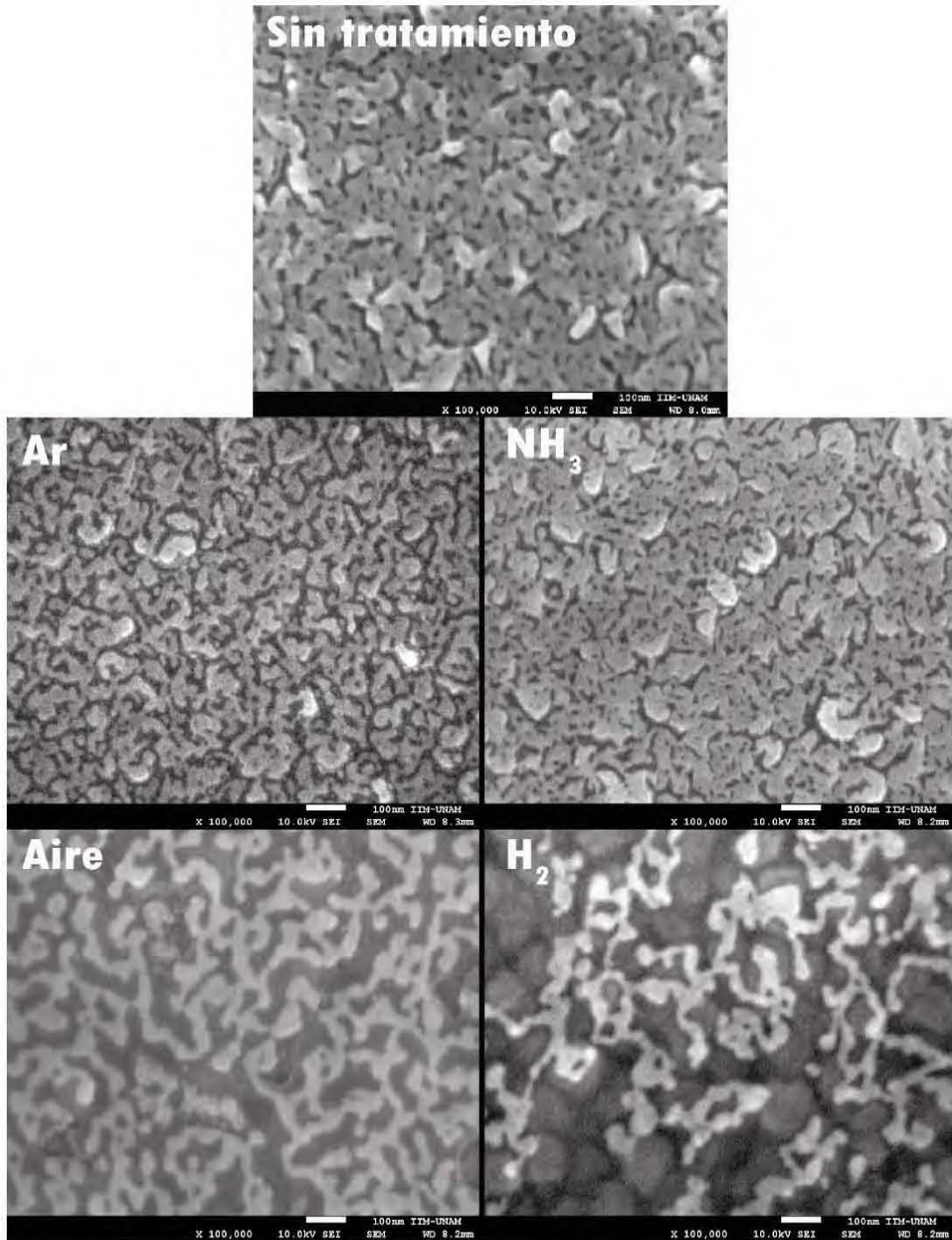
$$E = \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{Ecuación 10}$$

De donde se despeja a  $v$ , se obtiene:

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad \text{Ecuación 11}$$

La ecuación obtenida muestra que la velocidad que adquieren las partículas tiene una dependencia, inversamente proporcional, a la masa del elemento o compuesto. Debido a lo anterior, para el caso del  $\text{Ar}$  y el  $\text{H}_2$ , la molécula de argón posee mayor masa en comparación con la de  $\text{H}_2$ , esto conlleva a que la velocidad adquirida por las moléculas de  $\text{Ar}$  al ser ionizadas será menor en comparación con las de  $\text{H}_2$ . Es por ello que el tratamiento mediante  $\text{H}_2$  tiene mayor efecto en la modificación del catalizador.

También se ha visto que, tratamientos de plasma con  $\text{H}_2$  sobre superficies recubiertas con  $\text{Au}$  generan un proceso de ataque o “etching” sobre el mismo. Para el caso del aire, debido a que este gas está compuesto de átomos de distintos elementos:  $\text{N}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{H}$  etc., existe un número mayor de colisiones las cuales, de la misma forma que el  $\text{H}_2$ , tienen un efecto modificador en la superficie del catalizador.



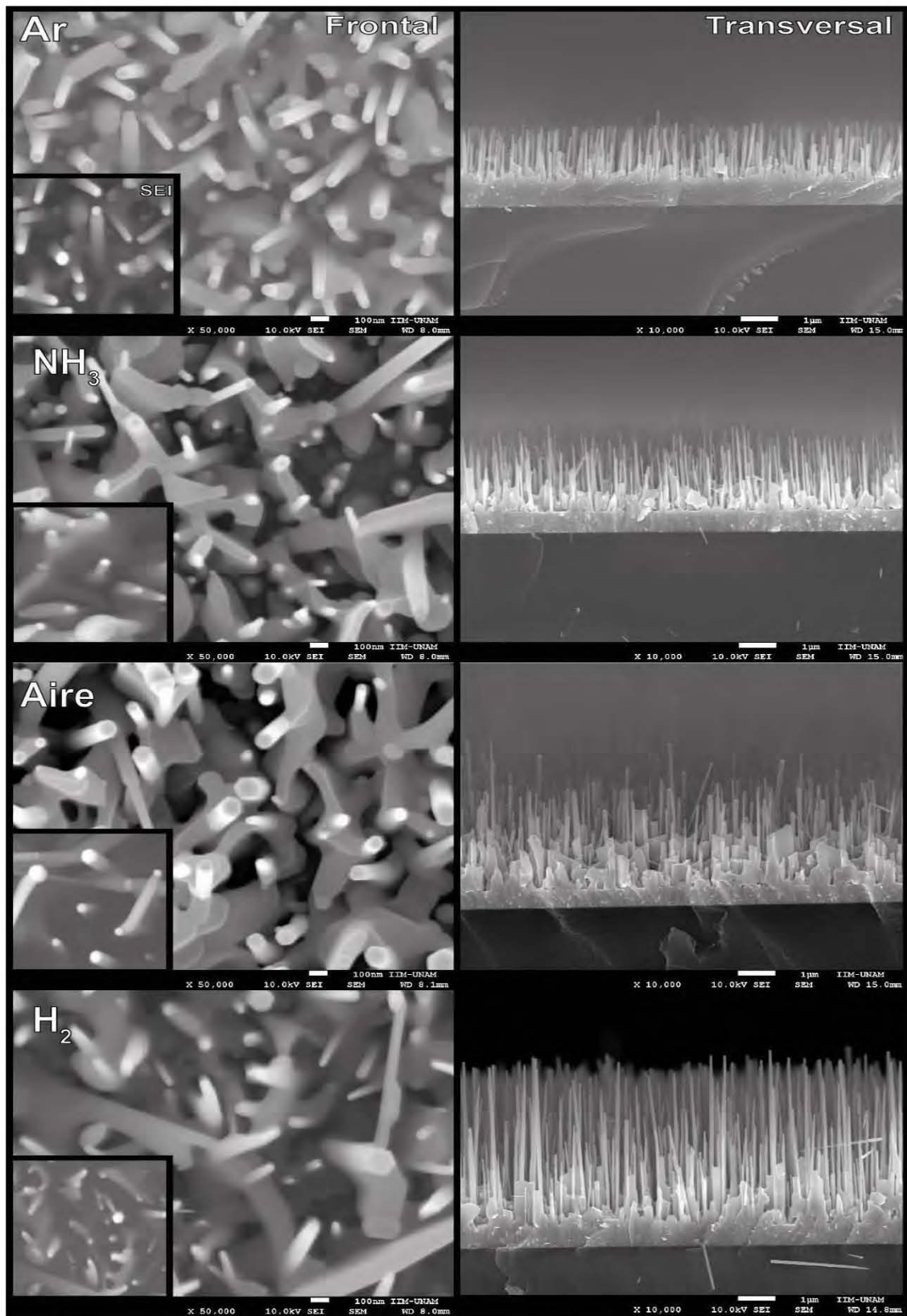
**Figura 41.** Imágenes de SEM de la superficie del catalizador sin tratamiento y con tratamiento de plasma a distintas atmósferas (sustrato de silicio).

Ahora con la caracterización de la superficie del catalizador después de los tratamientos de plasma, se lleva a cabo el crecimiento de los NWs mediante VLS. Las condiciones de crecimiento son las empleadas en la etapa 1.

La figura 42 muestra las imágenes, frontal y sección transversal, de las muestras cuyo catalizador fue sometido a tratamientos de plasma en distintas atmósferas, empleado una potencia de trabajo de 20 W.

Para todas las muestras se aprecia un crecimiento verticalmente alineado. En las imágenes frontales, se puede apreciar la forma hexagonal de los NWs obtenidos, por lo que se corrobora que la estructura de los NW es hexagonal wurzita. También, se observa una diferencia de contrastes entre la parte longitudinal de los nanoalambres y la punta de los mismos. Al igual que en la etapa anterior se asume que la parte longitudinal pertenece al ZnO y las formas esféricas en la punta hacen referencia al catalizador de Au. Dado que este resultado es constante en cada crecimiento de los NW, se valida que el mecanismo que rige el crecimiento de los NW, en las etapas 1 y 2 es efectivamente el mecanismo VLS. Mientras tanto en las imágenes en sección transversal de la misma figura, podemos notar diferencias entre los NWs obtenidos. Las muestras con los tratamientos más atacantes ( $H_2$  y aire) aunados al crecimiento de los NWs, se promueve el crecimiento de estructuras verticales con forma de paredes, siendo la muestra tratada con un plasma de aire en la cual se puede apreciar con mayor detalle.

Por otra parte, en la figura 43 se muestran las imágenes correspondientes a la caracterización de SEM de las muestras tratadas con plasmas de los gases empleados anteriormente; ahora se empleó una potencia de 30 W. De las imágenes frontales se aprecia exitosamente el crecimiento de los NWs como en las muestras tratadas a una potencia de 20 W. En las imágenes en sección transversal de las muestras tratadas a 30 W de potencia se aprecia también el crecimiento de las estructuras a las que denominamos como “nanoparedes”. Se puede afirmar que, las estructuras tipo paredes aparecen en las muestras que han sido tratadas con  $H_2$  y aire (tratamientos más atacantes) a una potencia 20W, y que el crecimiento de las mismas se hace constante en las muestras tratadas a una potencia de 30W. Se asume que el efecto anterior en la promoción del crecimiento de las nanoparedes se debe a un proceso de activación del catalizador por medio de los tratamientos más atacantes y a mayor potencia.



**Figura 42.** Imágenes de SEM de las muestras con NWs de ZnO cuyo catalizador fue tratado mediante plasma (a distintas atmósferas) a una potencia de 20W (sustrato de silicio).

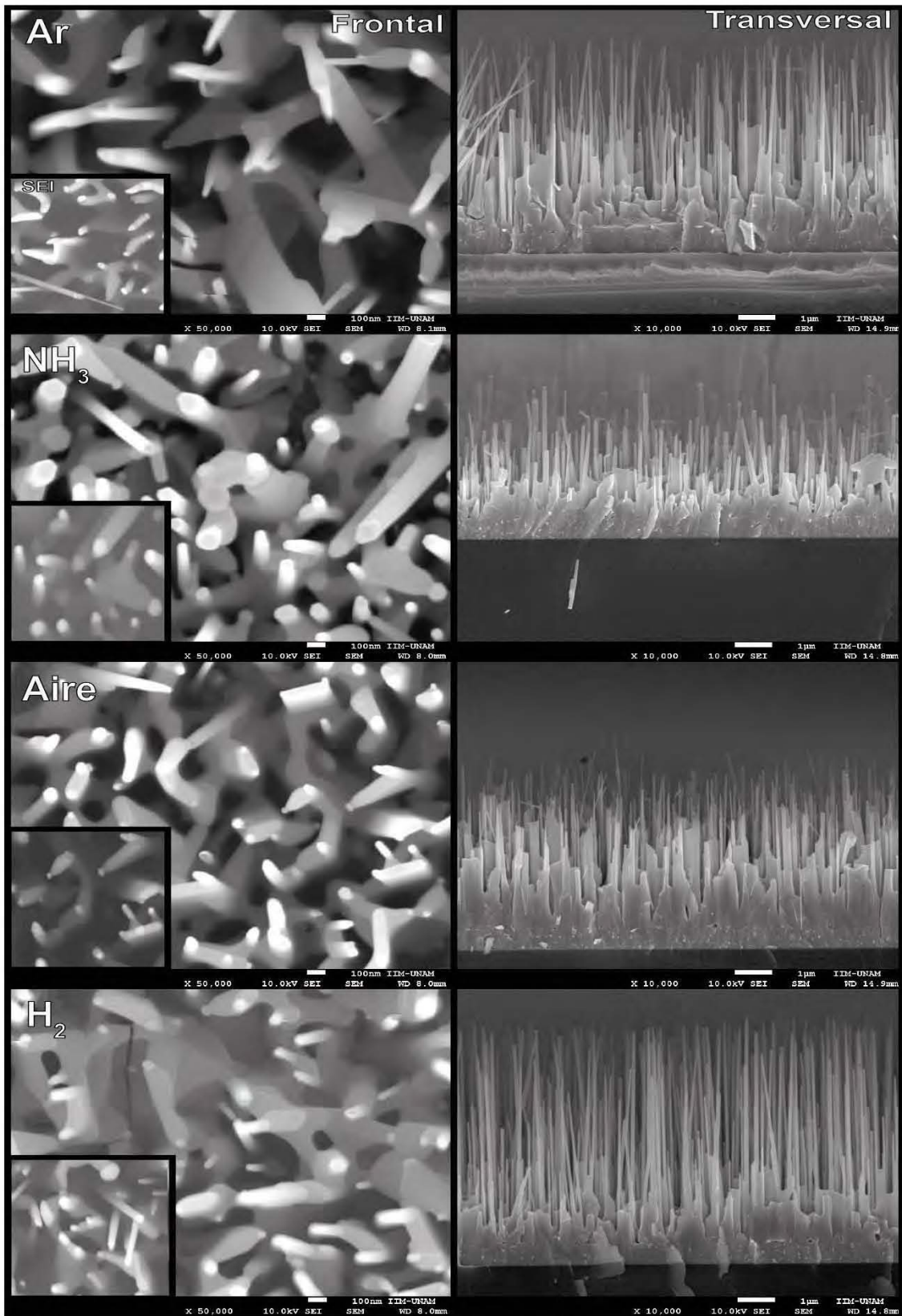
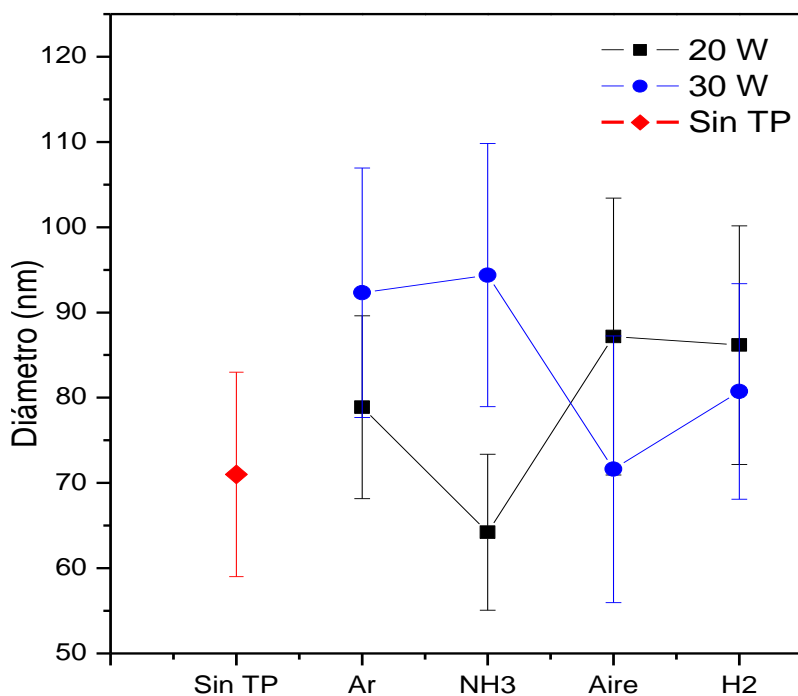


Figura 43. Imágenes de SEM de las muestras con NWs de ZnO cuyo catalizador fue tratado mediante plasma (a distintas atmósferas) a una potencia de 30W (sustrato de silicio).



A través de las imágenes obtenidas mediante SEM, en sección transversal, de las muestras tratadas con plasmas se obtiene la estadística del diámetro y longitud promedios de los NWs obtenidos mediante VLS. La figura 44 muestra la estadística del diámetro promedio de los NWs con tratamientos de plasma mencionados con anterioridad. Para los tratamientos con Ar y NH<sub>3</sub> (menos atacantes), se obtiene un promedio de los diámetros en el intervalo de 65-80 nm para la potencia de 20W y de ~90-95 nm para la potencia a 30 W, existiendo un aumento en el diámetro a una potencia mayor. Por otra parte, para los tratamientos de plasma con H<sub>2</sub> y aire, se obtuvieron diámetros promedios de ~85-90 nm para la potencia de 20W y de ~70-80 nm para la potencia de 30 W, que contrario a los otros tratamientos presenta una disminución de este parámetro a una potencia mayor.

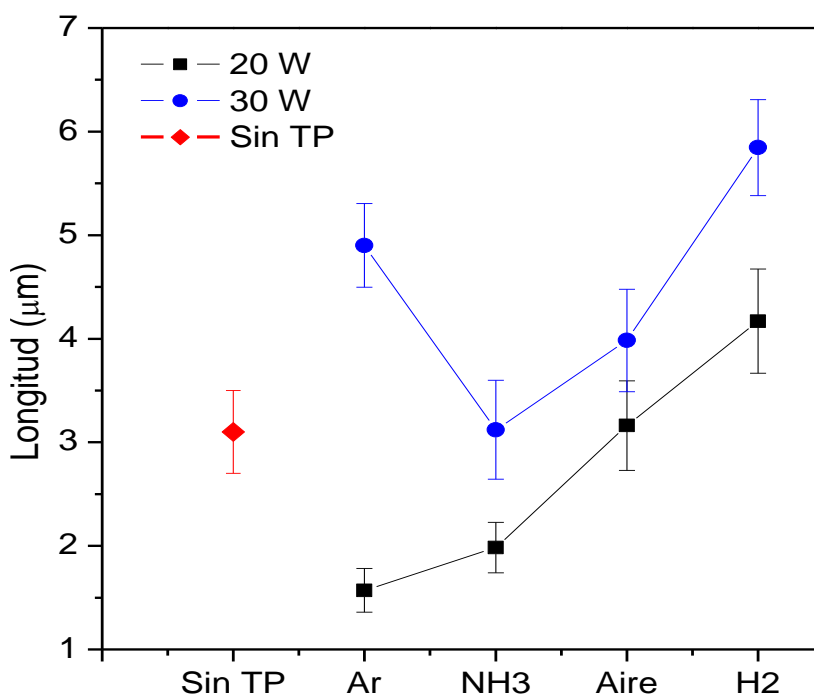


**Figura 44.** Diámetro promedio de los NWs sin tratamiento de plasma (Sin TP) y con tratamiento de plasma sobre el catalizador de Au.

Por otra parte, la figura 45 muestra la estadística de la longitud promedio de los NWs obtenidos en esta etapa. Se obtuvo que, para una potencia de 20W y los tratamientos de Ar y NH<sub>3</sub> (tratamientos suaves) la longitud promedio de los NWs es de ~1.5  $\mu\text{m}$  y 1.9  $\mu\text{m}$  respectivamente. Mientras que para los tratamientos de aire y H<sub>2</sub> y aire longitud promedio de los NWs es de ~3.2  $\mu\text{m}$  y ~4.2  $\mu\text{m}$  respectivamente.

Además, se observa que, al aumentar la potencia de tratamiento, los NWs incrementan su longitud en comparación con los tratamientos realizados a 20 W.

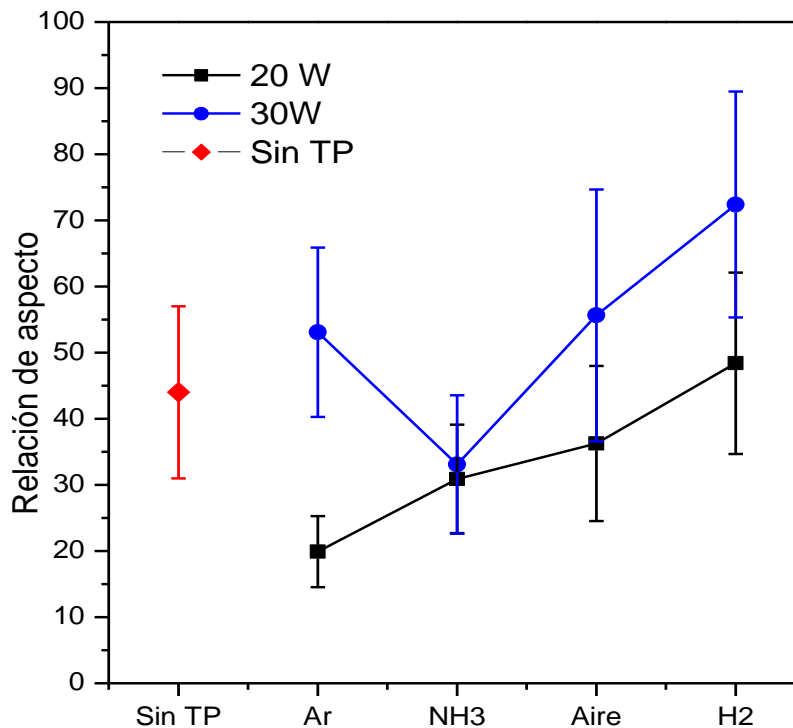
Para los tratamientos de Ar y NH<sub>3</sub> a 30 W, se tienen longitudes de ~4.8  $\mu\text{m}$  y 3.3  $\mu\text{m}$  respectivamente. Mientras que para los tratamientos de H<sub>2</sub> y aire la longitud promedio es de ~3.7  $\mu\text{m}$  y 5.6  $\mu\text{m}$ , respectivamente.



**Figura 45.** Longitud promedio de los NWs sin tratamiento de plasma (sin TP) y con tratamientos de plasma sobre el catalizador de Au.

De la misma forma que en la etapa 1 y con el uso de los resultados obtenidos en las figuras 44 y 45, en la figura 46 se muestran los valores obtenidos del cálculo de la relación de aspectos para las muestras de esta etapa. En dicha figura se puede observar que los valores obtenidos de la relación de aspecto son mayores a 10, por lo que se corrobora la obtención de NWs. Se observa una tendencia ascendente para las muestras con tratamientos llevados a cabo a 20 W desde los tratamientos suaves a los más atacantes; de la misma forma para los tratamientos llevados a cabo a 30 W. Sin embargo, en la literatura se reporta que cuando los NWs disminuyen su diámetro, la longitud tiende a incrementarse. Este hecho se ve reflejado en un aumento en la relación de aspecto. A pesar que esto coincide con lo reportado en la figura 46, las únicas

muestras que presentan esta propiedad, por así decirlo, son las muestras con los tratamientos de H<sub>2</sub> y aire a una potencia de 30 W. Por lo que la idea de un mecanismo de activación se fortalece.



**Figura 46.** Relación de aspecto de los NWs sin tratamiento de plasma (sin TP) y con tratamientos de plasma sobre el catalizador de Au.

- **Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)**

Las tablas 19 y 20 muestran los resultados obtenidos de EDS de las muestras con NW de ZnO crecidos sobre las capas semillas depositadas mediante Sputtering. Se aprecia que, al igual que la muestra sin tratamiento, no se detecta la presencia de aluminio sobre las muestras, por lo que se puede asumir que el aluminio se mantiene en las muestras a nivel de impurezas. Además, se aprecia que la concentración de O en las muestras disminuye aún más en comparación con la muestra sin tratamiento. Se asume que esta disminución es debido a la generación de más defectos tipo vacancias de oxígeno que puede verse reflejado en un aumento en la emisión de la muestra cuando se caracteriza por PL.

**Tabla 19.** EDS de las muestras con NWs de ZnO y tratamientos de plasma a distintas atmósferas a 20W (sustrato de silicio).

Elemento (%at)	Ar	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	Aire
O	38	40	36.1	35
Zn	60.5	57.6	61.5	62.7
Al	-	-	-	-
Au	1.5	2.4	2.4	2.3

**Tabla 20.** EDS de las muestras con NWs de ZnO y tratamientos de plasma a distintas atmósferas a 30W (sustrato de silicio).

Elemento (%at)	Ar	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	Aire
O	36.7	38.5	36	36.8
Zn	61.7	59.7	62.1	61.7
Al	-	-	-	-
Au	1.6	1.8	1.9	1.5

### 6.2.2 Propiedades ópticas

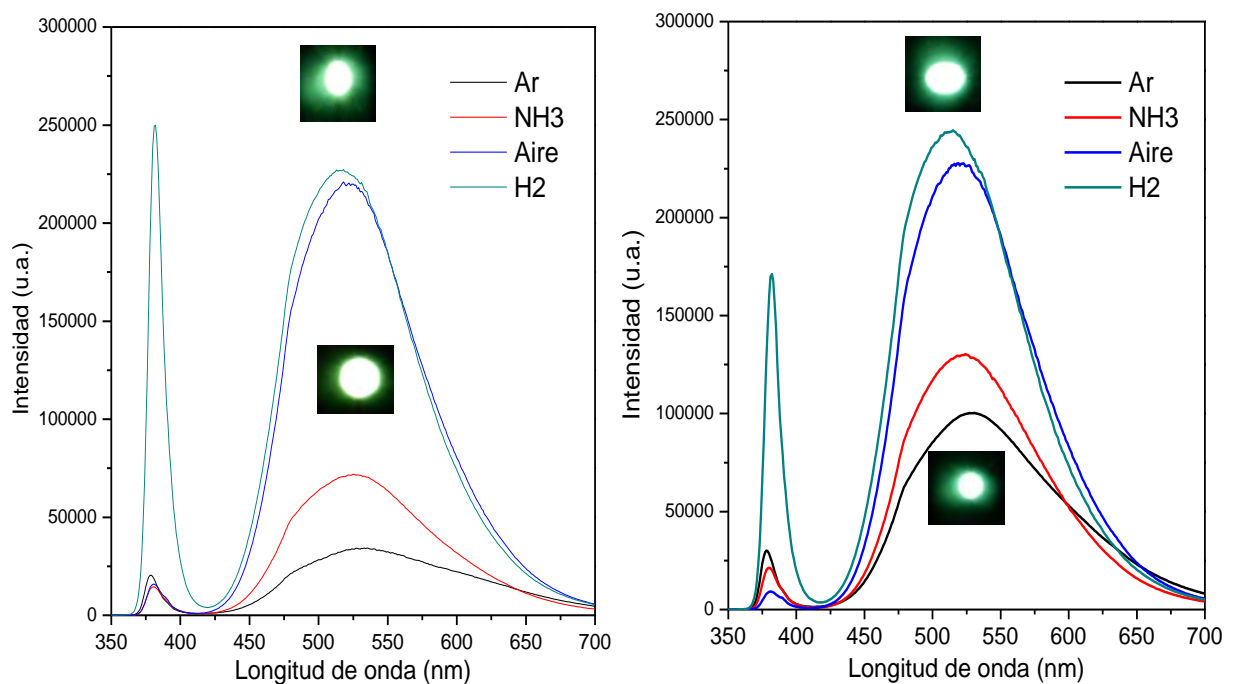
- **Fotoluminiscencia (PL)**

Los espectros de PL de las muestras tratadas con plasmas se muestran en las figuras 47 y 48. Se realizaron mediciones en el centro y en una zona cercana al borde de cada muestra para analizar la homogeneidad del crecimiento de los NWs. En la caracterización mediante PL se encontró que, independientemente del tratamiento de plasma y la potencia empleada, los espectros de PL de las muestras presentan una emisión intensa en la región del verde (apreciable a simple vista también), siendo las muestras de esta etapa la que las que poseen una emisión de mayor intensidad.

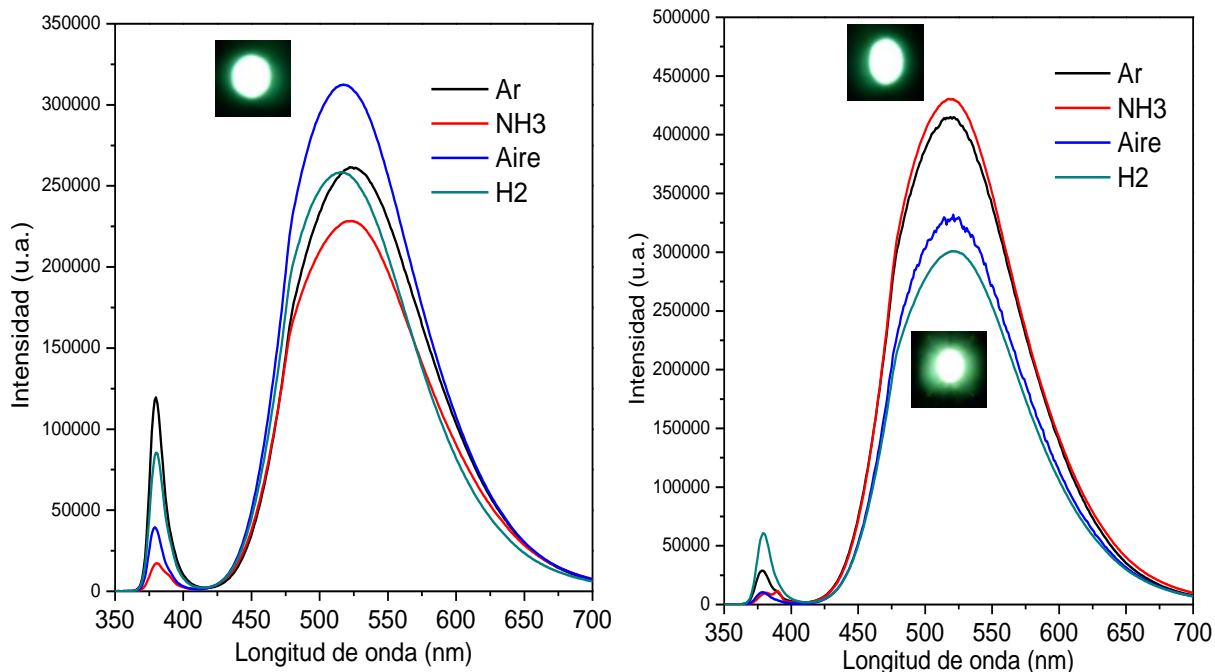
Se observó también que, tanto en el centro como en el borde, las muestras con tratamiento de plasma con H<sub>2</sub> y aire (tratamientos atacantes) a 20 W son las que mayor intensidad de emisión presentan en comparación con las muestras tratadas con Ar y NH<sub>3</sub>. Esto está en concordancia con los resultados obtenidos de la relación de aspecto donde dichas muestras presentan mayor relación de aspecto. La emisión en NWs de

ZnO con frecuencia se asocia a la relación de aspecto, siguiendo la idea de: mayor relación de aspecto, mayor emisión; consistente con los espectros de PL obtenidos.

En la figura 48, tanto para el borde como para el centro de la muestra, se observa que a diferencia de los espectros presentados en la figura 47, la emisión de las muestras con tratamientos de plasma de Ar y NH<sub>3</sub> a 30 W es más intensa que las de H<sub>2</sub> y aire. Este efecto inverso puede ser atribuido a que en las muestras tratadas con H<sub>2</sub> y aire se aprecian en mayor medida (en las imágenes de SEM) el crecimiento de las nanoparedes. Para estas muestras, a pesar de tener una relación de aspecto muy alta en los NWs, las nanoparedes pueden actuar como una trampa óptica debido a una menor área superficial, disminuyendo así la intensidad de la emisión de tales muestras.








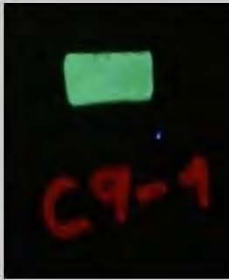


**Figura 47.** Espectros de PL de las muestras tratadas con plasma a 20 W. a) centro y b) borde.



**Figura 48.** Espectros de PL de las muestras tratadas con plasma a 30 W. a) centro, y b) borde.

Asimismo, las muestras (ahora con los sustratos de cuarzo) fueron excitadas mediante una lámpara UV para comparar con los resultados obtenidos mediante la excitación con el láser de He-Cd. Las imágenes de la emisión fueron capturadas con el uso de una cámara fotográfica semiprofesional. Las imágenes obtenidas muestran se muestran en la tabla 21. Es posible apreciar que las muestras, independientemente del tratamiento empleado, presentan una emisión característica en la región del verde. Este resultado se encuentra en concordancia con los resultados obtenidos en PL bajo excitación del láser.

Tabla 21. Emisión de las muestras excitadas con una lámpara UV (sustrato de cuarzo).

Potencia	Tratamiento			
	Ar	NH <sub>3</sub>	Aire	H <sub>2</sub>
20 W				
30 W				

---

## Capítulo 7. Conclusiones

---

En la etapa 1 se observa que la técnica empleada para el depósito de la capa semilla de AZO tiene una fuerte influencia en las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y de crecimiento de los NWs de ZnO.

El difractograma asociado a la muestra depositada por RPU presenta orientaciones preferenciales que corresponden a los planos (002) y (101), donde el pico (101) es el de mayor intensidad. Por otro lado, la muestra depositada por Sputtering presenta un pico ancho con centro ubicado en  $2\theta=33.78^\circ$ .

Posterior al crecimiento de las los NWs, los difractogramas muestran una mejora en las propiedades cristalinas de las muestras; la muestra cuya capa semilla fue depositada por RPU presenta una orientación preferencial en el pico (101) y para la muestra depositada por Sputtering la orientación preferencial está en el pico (002). Esto se asocia a un cambio en el régimen de crecimiento de los cristales en la capa semilla (multidireccional para el plano (101) y verticalmente alineado para el plano (002)) y en posterior crecimiento de los NWs que adquieren características de la misma.

Las imágenes obtenidas con SEM validan la información de los difractogramas y confirman los regímenes de crecimiento (mencionados anteriormente) para los NWs en función de la técnica empleada para el depósito de la capa semilla. Asimismo, se observa la presencia del catalizador de Au en la punta de los NWs, por lo que se corrobora que el mecanismo VLS es quien rige el crecimiento estas nanoestructuras.

Mediante PL se observa una emisión en el verde (correspondiente a la banda de defectos del ZnO) para ambas muestras, siendo de mayor intensidad la correspondiente a la muestra cuya capa semilla fue depositada por Sputtering. La emisión en verde también se corrobora bajo excitación de una lámpara UV.

En la etapa 2 se estudia el efecto del tratamiento mediante plasmas (a distintas atmósferas) y potencias de trabajo de 20 y 30W. En los difractogramas se observa que las capas semillas depositadas mediante Sputtering presentan características similares la muestra empleada en la etapa 1. Después del crecimiento de los NWs, las muestras



(con el catalizador tratado mediante plasma) presentan un pico asociado al plano (103) como dominante en lugar del pico asociado al plano (002) de la muestra sin tratamiento.

En la caracterización mediante SEM, se observó que los tratamientos que modifican considerablemente la superficie del catalizador son  $H_2$  y aire. En las imágenes obtenidas frontales (tratamientos a 20 y 30 W) se observa que el catalizador de Au se encuentra en la punta del NW, por lo que también se corrobora que el mecanismo que rige el crecimiento es el VLS.

En las imágenes en sección transversal, se observa que los NWs tienen también un crecimiento vertical. Sin embargo, en los tratamientos con  $H_2$  y aire a 20W, se nota la presencia de estructuras tipo nanoaparedes. El mismo caso sucede para las muestras con tratamientos realizados a 30W. La estadística realizada de las imágenes de SEM muestra que el diámetro y la longitud son modificados con el tratamiento de plasma y la potencia. Los tratamientos más fuertes ( $H_2$  y aire) a 20 y 30 W reducen el diámetro de los nanoalambres, pero incrementan la longitud de los mismos. Esto beneficia el parámetro de relación de aspecto.

Finalmente, mediante PL se observa que las muestras con los NWs (con un el tratamiento de plasma previo al crecimiento de los mismos) presentan una emisión intensa en el verde de la región del visible del espectro electromagnético, de mayor intensidad en comparación con la muestra sin tratamiento. Mediante estos resultados se da a conocer que los tratamientos de plasma si tienen un efecto significativo en las propiedades estructurales, morfológicas de los NWs.

Los objetivos de este proyecto se cumplieron al obtener NWs de ZnO sobre capas semillas depositadas por las técnicas de RPU y Sputtering. Asimismo, se estudió el efecto de un tratamiento de plasma sobre el catalizador (a distintas atmosferas) en las propiedades estructurales, de crecimiento y ópticas de los NWs de ZnO obtenidos en esta etapa. La alta relación de aspecto de los NWs obtenidos en este proyecto los convierten en estructuras apropiadas para su uso en aplicaciones como fotocatalisis, sensores de gas y biosensores; donde este parámetro es de vital importancia.

## Trabajo a futuro

- **Crecimiento de los NWs**

- I. Mejorar la cristalinidad de la capa semilla de AZO depositada mediante Sputtering, a través de un tratamiento térmico (previo al depósito del catalizador y del tratamiento de plasma) o adaptar un sistema de calentamiento en el equipo empleado en el crecimiento de las capas semillas.
- II. Analizar el efecto de suministrar un flujo moderado oxígeno durante el crecimiento de las capas semillas de AZO y/o durante el crecimiento de los NWs mediante VLS, esto con el objetivo de reducir los defectos tipo vacancias de oxígeno.

- **Caracterización**

- I. Estudiar las propiedades eléctricas de los NWs de ZnO para ampliar la caracterización de las nanoestructuras y, asimismo, ampliar las áreas de uso de estas nanoestructuras.
- II. Hacer caracterización de los NWs mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) para estudiar a fondo las propiedades cristalinas de las nanoestructuras.

- **Aplicación**

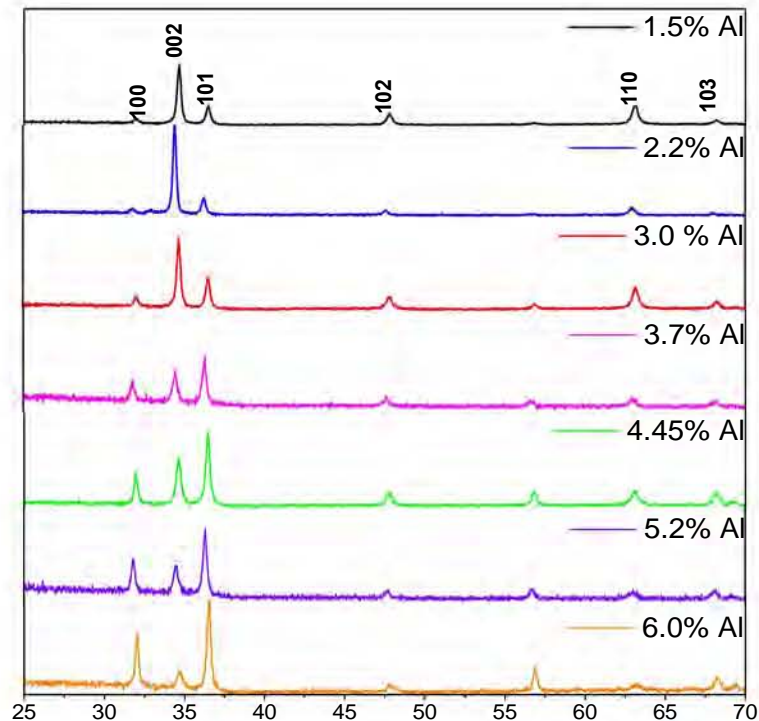
- I. Aplicación de los NWs de ZnO en pruebas de fotocatalisis para la remoción de contaminantes en el agua; por ejemplo, colorantes.
- II. Funcionalizar los NWs de ZnO para su posible aplicación como sonda de detección en un dispositivo de sensado biológico (biosensor).

## Anexos

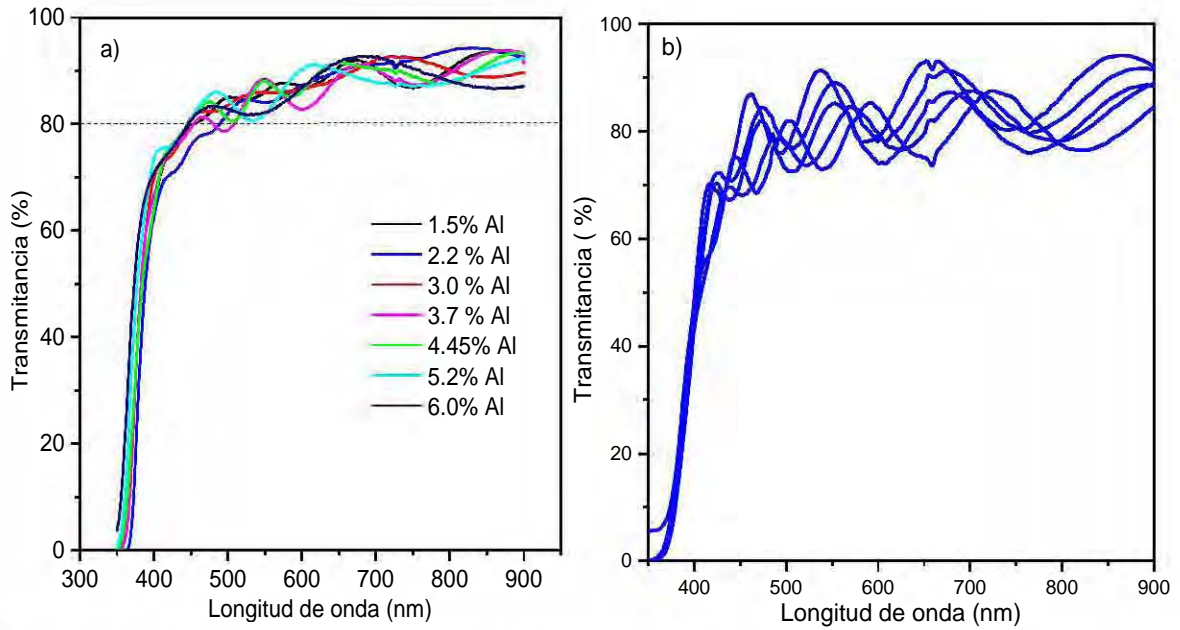
### Anexo A: Caracterización de películas de AZO depositadas por RPU

En esta sección se presentan los resultados más representativos del crecimiento de películas delgadas de AZO mediante la técnica de RPU. Los resultados fueron presentados en la tesis de grado: “Optimización de películas delgadas de ZnO dopadas con aluminio para su aplicación como TCO en una celda solar” [20], y los parámetros fueron empleados para el crecimiento de las películas delgadas que fueron empleadas como capa semilla.

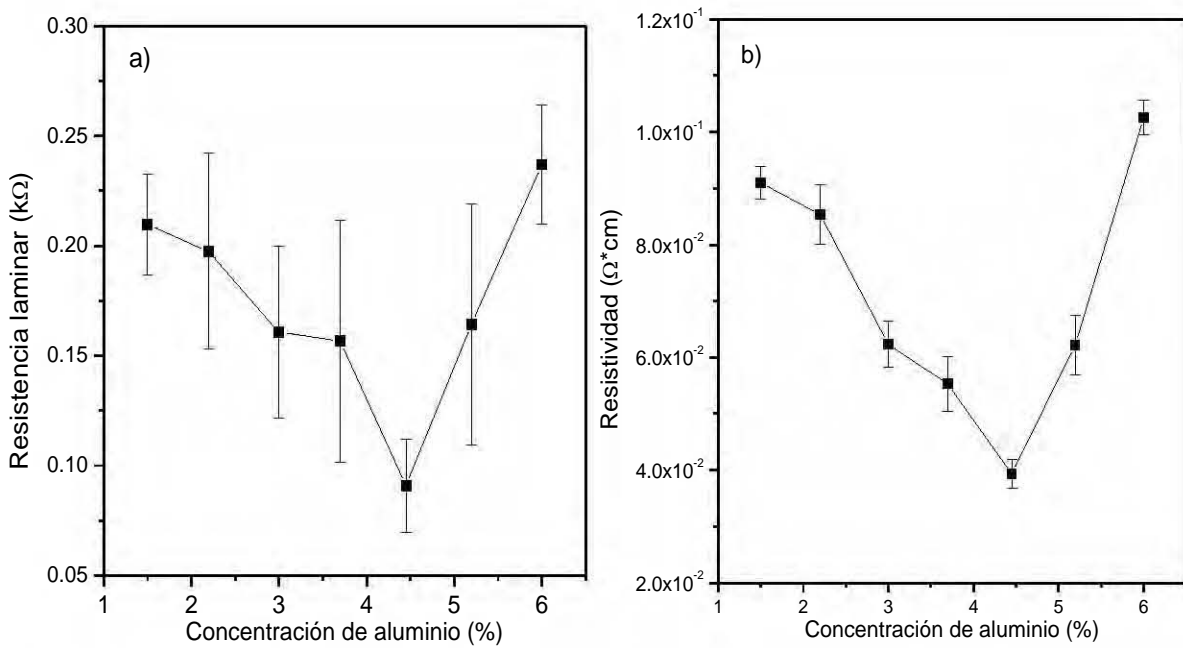
Las muestras obtenidas presentan un cambio en la orientación preferencial de los cristales, de (002) a (101), conforme la concentración de aluminio aumenta (figura 49). Independientemente de la concentración de aluminio presente en la disolución precursora, las muestras presentan alta transparencia en la región del visible (figura 50) y en las gráficas presentadas en la figura 51, se observa que las propiedades de resistencia laminar y resistividad de las muestras tienen un mínimo a una concentración de 4.45 %at de aluminio; resultados adecuados para un óxido transparente conductor (TCO).



**Figura 49.** Difractogramas de las muestras de AZO depositadas mediante RPU a distintas concentraciones de aluminio.



**Figura 50.** Espectros de transmitancia de las películas de AZO depositadas mediante a) RPU con variación en la concentración de aluminio y b) magnetrón Sputtering.



**Figura 51.** Graficas de las propiedades eléctricas de las películas de AZO obtenidas mediante cuatro puntas: a) resistencia laminar y b) resistividad.

Anexo B: Histogramas del diámetro y longitud de los NWs obtenidos

• Etapa 1:

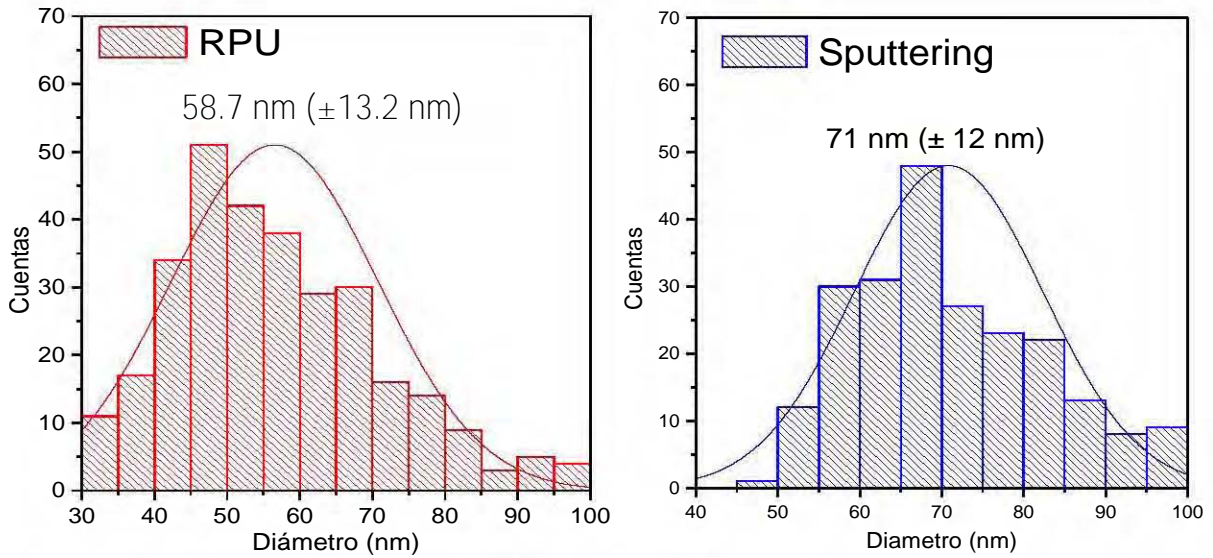


Figura 52. Histogramas del diámetro de los NWs de las muestras con capas semillas a distintas técnicas.

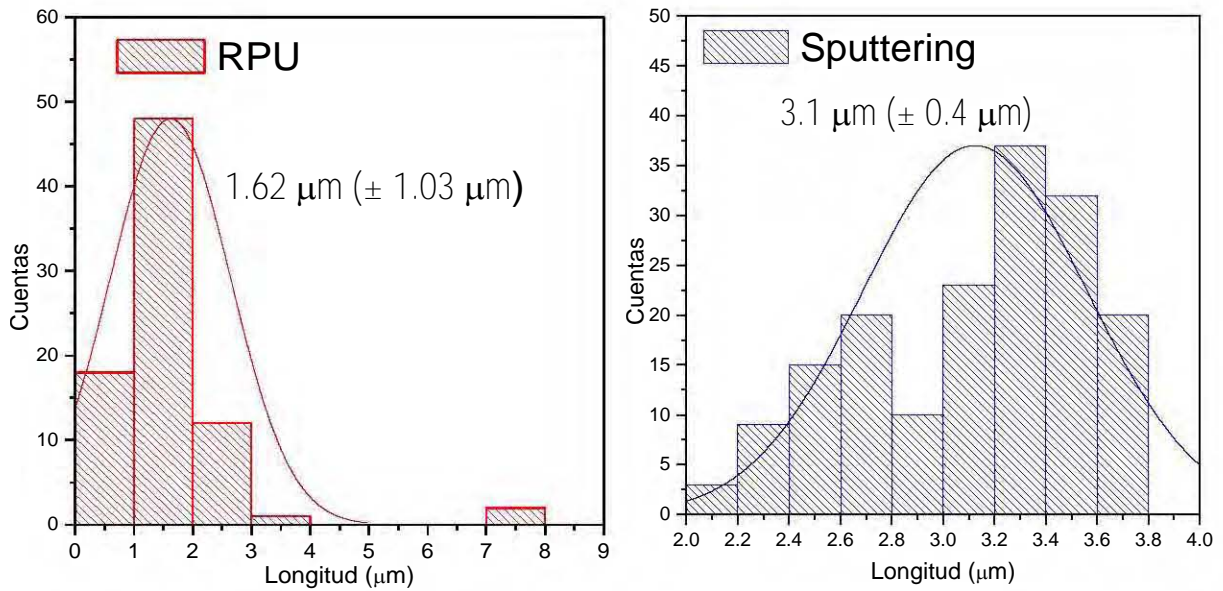


Figura 53. Histogramas de la longitud de los NWs de las muestras con capas semillas a distintas técnicas.

• **Etapa 2:**

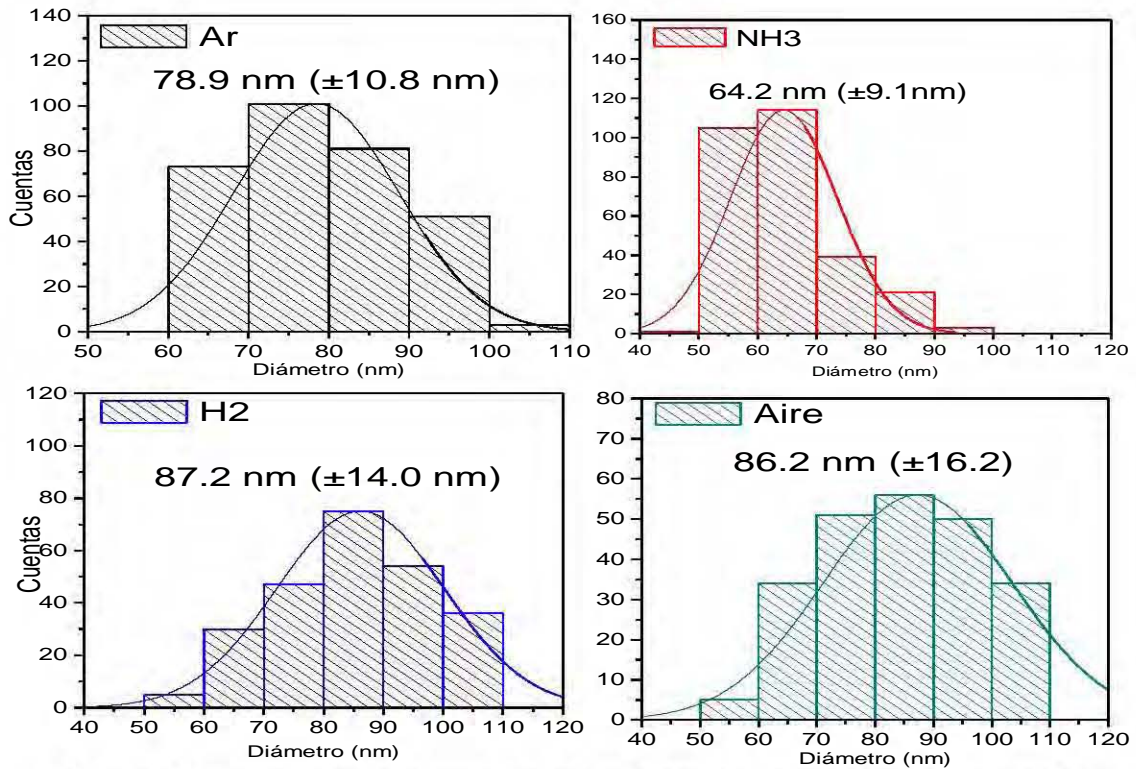


Figura 54. Histogramas del diámetro de los NWs con tratamientos de plasma a 20 W.

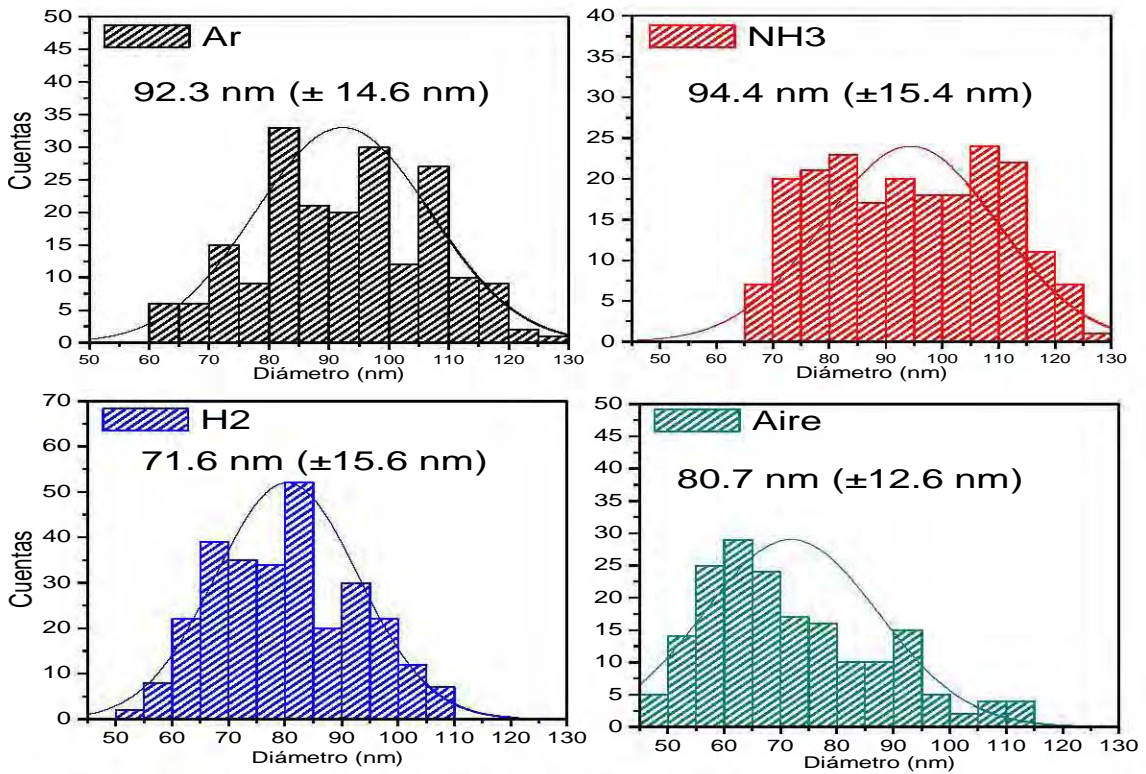


Figura 55. Histograma del diámetro de los NWs con tratamientos de plasma a 30 W.

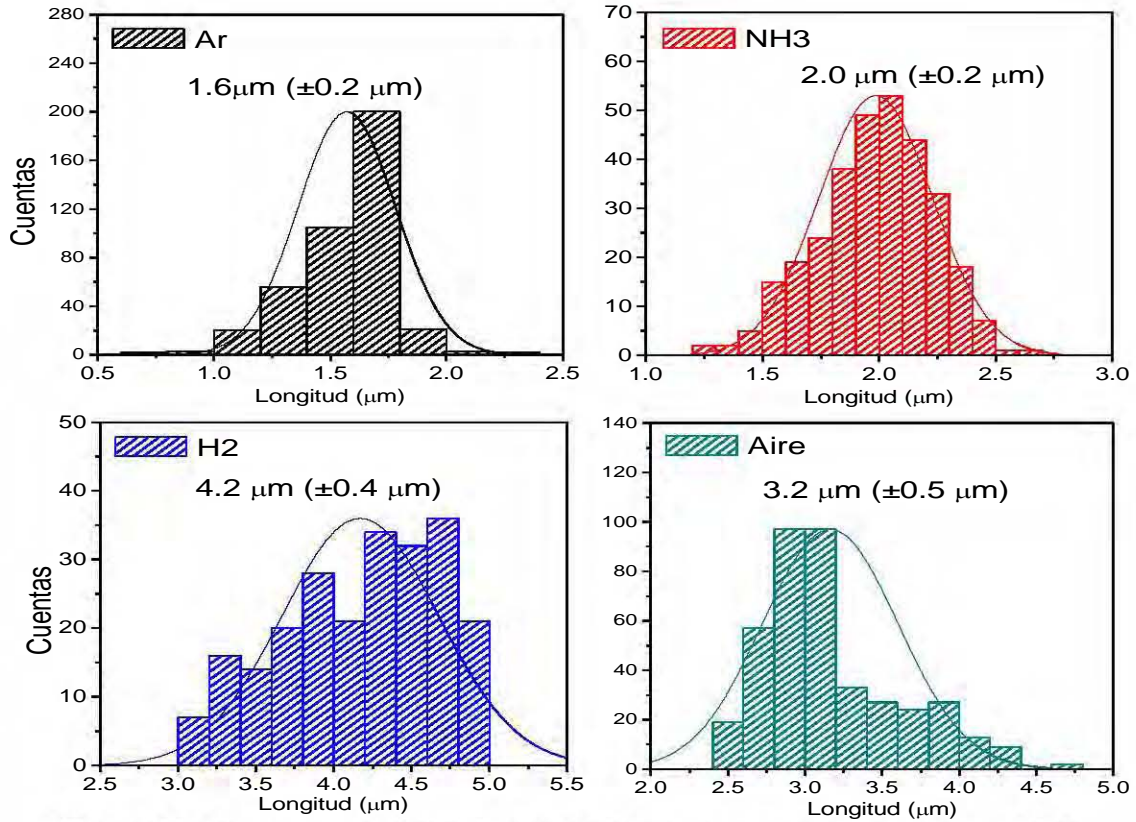


Figura 56. Histogramas de la longitud de los NWs con tratamiento de plasma a 20 W.

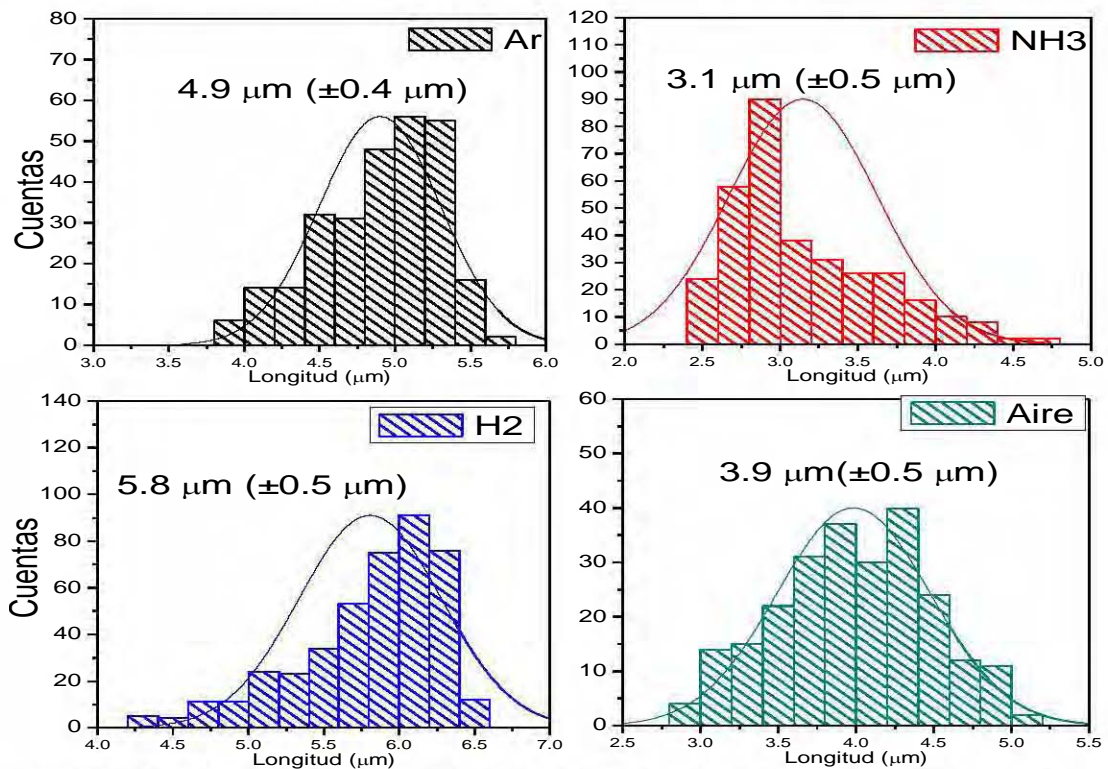
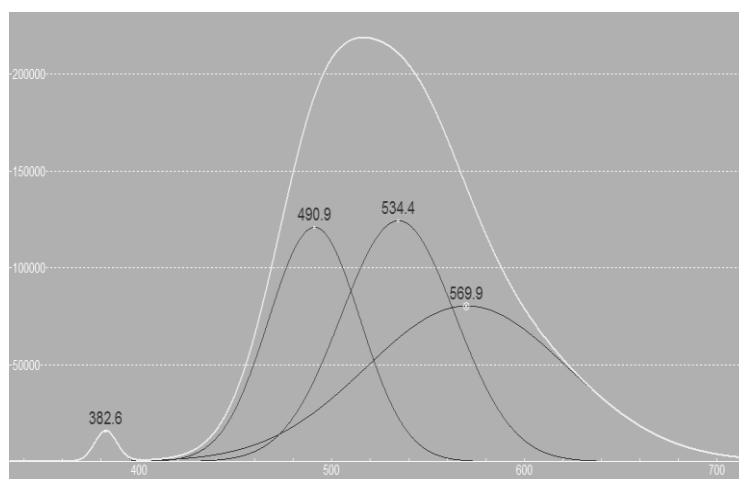


Figura 57. Histogramas de la longitud de los NWs con tratamiento de plasma a 30 W.

## Anexo C: Datos obtenidos de la deconvolución de los espectros de PL (etapa 2)

A partir de los espectros obtenidos mediante la caracterización por PL se llevó a cabo la deconvolución de los mismos con el uso del software Fityk 0.9.8. Los resultados mostraron que, al igual que en la etapa 1, la banda de emisión en la región del visible es en realidad la contribución de tres emisiones (azul, verde y amarilla). Un ejemplo de la deconvolución de un espectro de PL mediante el software anteriormente mencionado se muestra en la figura 58.



**Figura 58.** Ejemplo de deconvolución de un espectro de PL tratado con el software Fityk 0.9.8.

Los resultados obtenidos de la deconvolución de cada espectro, en el centro y el borde, se muestran en las tablas siguientes.

- **Centro**

**Tabla 22.** Deconvolución de los espectros de PL (centro) de las muestras con tratamiento de plasma a 20 W.

Emisión	Centro de la emisión (nm)			
	Ar	NH <sub>3</sub>	Aire	H <sub>2</sub>
UV	380	382	383	383
Azul	486	483	491	485
Verde	533	525	534	525
Amarillo	596	578	570	565



**Tabla 23.** Deconvolución de los espectros de PL (centro) de las muestras con tratamiento de plasma a 30 W.

Emisión	Centro de la emisión (nm)			
	Ar	NH <sub>3</sub>	Aire	H <sub>2</sub>
UV	381	381	380	382
Azul	484	485	483	483
Verde	523	528	519	520
Amarillo	563	566	552	556

- **Borde**

**Tabla 24.** Deconvolución de los espectros de PL (borde) de las muestras con tratamiento de plasma a 20 W.

Emisión	Centro de la emisión (nm)			
	Ar	NH <sub>3</sub>	Aire	H <sub>2</sub>
UV	380	381	382	383
Azul	491	487	486	482
Verde	533	528	526	522
Amarillo	575	568	563	561

**Tabla 25.** Deconvolución de los espectros de PL (borde) de las muestras con tratamiento de plasma a 30 W.

Emisión	Centro de la emisión (nm)			
	Ar	NH <sub>3</sub>	Aire	H <sub>2</sub>
UV	382	382	381	381
Azul	484	482	483	485
Verde	522	523	519	523
Amarillo	560	561	564	555

## Referencias

- [1] K.T. Ramesh, *Nanomaterials*, in: *Nanomaterials*, Springer US, Boston, MA, 2009: pp. 1–20. doi:10.1007/978-0-387-09783-1\_1.
- [2] F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, *Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials*, *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 582–590. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.07.009.
- [3] Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología, *Nanociencia y nanotecnología: Entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro*, (2009) 17–41. doi:978-84-691-7266-7.
- [4] V. Uskoković, *Nanotechnologies: What we do not know*, *Technol. Soc.* 29 (2007) 43–61. doi:10.1016/j.techsoc.2006.10.005.
- [5] C. Ngô, M. Van de Voorde, *Nanomaterials: Doing more with less*, in: *Nanotechnol. a Nutshell*, Atlantis Press, 2012: pp. 43–70. doi:10.2991/978-94-6239-012-6.
- [6] F. Sanchez, K. Sobolev, *Nanotechnology in concrete - A review*, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 2060–2071. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014.
- [7] P. Moriarty, *Nanostructured materials*, *Inst. Phys. Publ.* 64 (2001) 297–381.
- [8] P. Pradhan, J.C. Alonso, M. Bizarro, *Photocatalytic performance of ZnO: Al films under different light sources*, *Int. J. Photoenergy.* 2012 (2012) 1–8. doi:10.1155/2012/780462.
- [9] M. Bizarro, I. Gardu, J.C. Alonso, A. Ortiz, *Synthesis and characterization of ZnO and ZnO : Al by spray pyrolysis with high photocatalytic properties*, *Catal. Today.* 166 (2011) 129–134. doi:10.1016/j.cattod.2010.08.005.
- [10] N.S. Portillo-vélez, M. Bizarro, *Sprayed pyrolyzed ZnO films with nanoflake and nanorod morphologies and their photocatalytic activity*, *J. Nanomater.* 2016 (2016) 1–11. doi:10.1155/2016/5981562.
- [11] M. Bizarro, E. Martínez-Padilla, *Visible light responsive photocatalytic ZnO:Al films decorated with Ag nanoparticles*, *Thin Solid Films.* 553 (2014) 179–183. doi:10.1016/j.tsf.2013.10.059.
- [12] I. Gonzalez-Valls, M. Lira-Cantu, *Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: a review*, *Energy Environ. Sci.* 2 (2008) 19–34. doi:10.1039/B811536B.
- [13] Q. Zhang, C.S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, *ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells*, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4087–4108. doi:10.1002/adma.200803827.
- [14] J.A. Anta, E. Guillén, R. Tena-Zaera, *ZnO-based dye-sensitized solar cells*, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 11413–11425. doi:10.1021/jp3010025.
- [15] A. Tereshchenko, M. Bechelany, R. Viter, V. Khranovskyy, V. Smyntyna, N. Starodub, R. Yakimova, *Optical biosensors based on ZnO nanostructures: Advantages and perspectives. A review*, *Sensors Actuators, B Chem.* 229 (2016) 664–677. doi:10.1016/j.snb.2016.01.099.
- [16] B.N. Aini, S. Siddiquee, K. Ampon, K.F. Rodrigues, S. Suryani, *Development of glucose biosensor based on ZnO nanoparticles film and glucose oxidase-immobilized eggshell membrane*, *Sens. Bio-Sensing Res.* 4 (2015) 46–56. doi:10.1016/j.sbsr.2015.03.004.
- [17] G. Oza, J. Yi, *Scanning fluorescence-based ultrasensitive detection of dengue viral DNA on ZnO thin films*, (2016). doi:10.1016/j.snb.2014.06.005.
- [18] Y.-B. Hahn, *Zinc oxide nanostructures and their applications*, *Korean J. Chem. Eng.* 28 (2011) 1797–1813. doi:10.1007/s11814-011-0213-3.

- [19] J.A. Arana Trenado, Influencia de la concentración de aluminio como dopante en las propiedades opto- electrónicas de películas delgadas de óxido de zinc, Universidad Nacional Autónoma de México, 2014. <http://132.248.9.195/ptd2014/junio/305255974/Index.html>.
- [20] J.A.S. Lázaro, Optimización de películas delgadas de ZnO dopadas con aluminio para su aplicación como TCO en una celda solar, Universidad Politécnica de Chiapas, 2014.
- [21] J.A. Arana Trenado, Obtención y caracterización de las propiedades ópticas y estructurales de nanoalambres de óxido de Zinc, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016. <http://132.248.9.195/ptd2016/julio/305255974/Index.html>.
- [22] B.S. Murty, P. Shankar, B. Raj, B.B. Rath, J. Murday, The big world of nanomaterials, in: *Textb. Nanosci. Nanotechnol.*, Springer Berlin Heidelberg, 2013: p. 10. doi:10.1007/978-3-642-28030-6.
- [23] S. Bok, R. Liu, J. Duay, S. Bok, Heterogeneous nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage, *Chem. Commun.* 47 (2011) 1384–1404. doi:10.1039/c0cc03158c.
- [24] B.D. Fahlman, *Nanomaterials*, in: *Mater. Chem.*, Springer Netherlands, 2011: pp. 457–583. doi:10.1007/978-94-007-0693-4\_6.
- [25] J.N. Tiwari, R.N. Tiwari, K.S. Kim, Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 724–803. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.08.003.
- [26] J. Wu, B. Li, J. Guo, A Novel Wet Chemistry Approach for the Synthesis of Hybrid 2D Free-Floating Single or Multilayer Nanosheets of MS<sub>2</sub>@oleylamine (M=Mo, W), *Chem. Mater.* 23 (2011) 3879–3885. doi:10.1021/cm200837g.
- [27] Y. Gong, S. Lei, G. Ye, B. Li, Y. He, K. Keyshar, X. Zhang, Q. Wang, J. Lou, Z. Liu, R. Vajtai, W. Zhou, P.M. Ajayan, Two-Step Growth of Two-Dimensional WSc<sub>2</sub>/MoSc<sub>2</sub> Heterostructures, *Nano Lett.* 15 (2015) 6135–6141. doi:10.1021/acs.nanolett.5b02423.
- [28] Q. Sun, Y. Dai, Y. Ma, W. Wei, B. Huang, Vertical and Bidirectional Heterostructures from Graphyne and MSe<sub>2</sub> (M = Mo, W), *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 2694–2701. doi:10.1021/acs.jpcclett.5b01169.
- [29] F. Charra, S. Gota-Goldmann, Mesoscopic and Nanostructured Material, in: H.W. Werner Martienssen (Ed.), *Springer Handb. Condens. Matter Mater. Data*, Springer, 2005: pp. 1031–1072. doi:10.1007/3-540-30437-1\_16.
- [30] M.S. Dresselhaus, Y. Lin, O. Rabin, M.R. Black, J. Kong, G. Dresselhaus, Nanowires, in: P.B. Bhusha (Ed.), *Springer B. Nanotechnol.*, Springer Berlin Heidelberg, 2010: pp. 119–167. doi:10.1007/978-3-642-02525-9\_4.
- [31] C. Soldano, E. Comini, C. Baratto, M. Ferroni, G. Faglia, G. Sberveglieri, Metal oxides monodimensional nanostructures for gas sensing and light emission, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 831–850. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.05056.x.
- [32] N. Wang, Y. Cai, R.Q. Zhang, Growth of nanowires, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 60 (2008) 1–51. doi:10.1016/j.mser.2008.01.001.
- [33] J. Labrune, F. Palmino, Nanowire, in: *Nanoscience*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007: pp. 325–347.
- [34] C.N.R. Rao, F.L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj, Inorganic nanowires, *Prog. Solid State Chem.* 31 (2003) 5–147. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2003.08.001.
- [35] J.L. Gomez, O. Tigli, Zinc oxide nanostructures: from growth to application, *J. Mater. Sci.* 48

- (2013) 612–624. doi:10.1007/s10853-012-6938-5.
- [36] K.W. Kolasinski, Catalytic growth of nanowires: Vapor-liquid-solid, vapor-solid-solid, solution-liquid-solid and solid-liquid-solid growth, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 10 (2006) 182–191. doi:10.1016/j.cossms.2007.03.002.
- [37] X. Sun, M.S. Saha, Nanotubes, nanofibers and nanowires as supports for catalysts, in: J. Zhang (Ed.), *PEM Fuel Cell Electrocatal. Catal. Layers Fundam. Appl.*, Springer London, 2008: pp. 655–714. doi:10.1007/978-1-84800-936-3\_14.
- [38] H.J. Fan, P. Werner, M. Zacharias, Semiconductor nanowires: From self-organization to patterned growth, *Small*. 2 (2006) 700–717. doi:10.1002/smll.200500495.
- [39] H.-J. Choi, Vapor-liquid-solid growth of semiconductor nanowires, in: G.-C. Yi (Ed.), *Semicond. Nanostructures Optoelectron. Devices*, Springer Berlin Heidelberg, 2006: pp. 1–36. doi:10.1007/978-3-642-22480-5\_1.
- [40] S. Barth, F. Hernandez-Ramirez, J.D. Holmes, A. Romano-Rodriguez, Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors, *Prog. Mater. Sci.* 55 (2010) 563–627. doi:10.1016/j.pmatsci.2010.02.001.
- [41] A. Desai, Size effect on the mechanical properties in zinc oxide nanowires, The Pennsylvania State University, 2008. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [42] M.S.M. Davies R H, Dinsdale A T, Gisby J A, Robinson J A J, MTDATA - Thermodynamics and Phase Equilibrium Software from the National Physical Laboratory, *CALPHAD*. (2002) 229–271.
- [43] K. Govatsi, A. Chrissanthopoulos, S.N. Yannopoulos, ZnO Nanowires: Growth, Properties and Advantages, in: P. Petkov, D. Tsiulyanu, W. Kulisch, C. Popov (Eds.), *Nanosci. Adv. CBRN Agents Detect. Inf. Energy Secur.*, Springer Netherlands, 2015: p. 21. doi:10.1007/978-94-017-9697-2.
- [44] S.K. Arya, S. Saha, J.E. Ramirez-Vick, V. Gupta, S. Bhansali, S.P. Singh, Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: Review, *Anal. Chim. Acta*. 737 (2012) 1–21. doi:10.1016/j.aca.2012.05.048.
- [45] T. Nagao, T.D. Dao, R.P. Sugavaneshwar, K. Chen, Effects of nanoscale morphology and defects in oxide: optoelectronic functions of zinc oxide nanowires, *Radiat. Eff. Defects Solids*. 150 (2016). doi:10.1080/10420150.2016.1160906.
- [46] H. Wan, H.E. Ruda, A study of the growth mechanism of CVD-grown ZnO nanowires, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 21 (2010) 1014–1019. doi:10.1007/s10854-010-0118-7.
- [47] H.P. Lang, Electrical-Based Gas Sensing, in: E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri (Eds.), *Solid State Gas Sens.*, Springer US, 2009: p. pp 47-107. doi:10.1007/978-0-387-09665-0.
- [48] A. Sekar, S.H. Kim, A. Umar, Y.B. Hahn, Catalyst-free synthesis of ZnO nanowires on Si by oxidation of Zn powders, *J. Cryst. Growth*. 277 (2005) 471–478. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.02.006.
- [49] C. Hu, H. Liu, Z.L. Wang, Synthesis of Oxide Nanostructures, in: P.J. Hesketh (Ed.), *BioNanoFluidic MEMS*, Springer US, 2008: pp. 11–36. doi:10.1007/978-0-387-46283-7\_2.
- [50] Z. Fan, J.G. Lu, Metal Oxide Nanowires: Fundamentals and Sensor Applications, in: *Metal Oxide Nanomater. Chem. Sensors*, 2013: pp. 35–68. doi:10.1007/978-1-4614-5395-6.
- [51] N.P. Dasgupta, J. Sun, C. Liu, S. Brittman, S.C. Andrews, J. Lim, H. Gao, R. Yan, P. Yang,

- 25th anniversary article: Semiconductor nanowires - Synthesis, characterization, and applications, *Adv. Mater.* 26 (2014) 2137–2183. doi:10.1002/adma.201305929.
- [52] H. Shang, G. Cao, Template-Based Synthesis of Nanorod or Nanowire Array, in: B. Bhushan (Ed.), *Springer Handb. Nanotechnol.*, Springer Berlin Heidelberg, 2010: pp. 169–186. doi:10.1007/978-3-642-02525-9\_5.
- [53] S. Hofmann, C. Ducati, R.J. Neill, S. Piscanec, A.C. Ferrari, J. Geng, R.E. Dunin-Borkowski, J. Robertson, Gold catalyzed growth of silicon nanowires by plasma enhanced chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 6005–6012. doi:10.1063/1.1614432.
- [54] K. Kalantar-zadeh, B. Fry, *Nano Fabrication and Patterning Techniques*, in: *Nanotechnology-Enabled Sensors*, Springer US, 2008: pp. 135–210. doi:10.1007/978-0-387-68023-1\_4.
- [55] Plasma-therm, PECVD, (2010) 1. <http://www.plasma-therm.com/pecvd.html> (accessed October 8, 2016).
- [56] M.C. Vasudev, K.D. Anderson, T.J. Bunning, V. V. Tsukruk, R.R. Naik, Exploration of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition as a Method for Thin-Film Fabrication with Biological Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 3983–3994. doi:10.1021/am302989x.
- [57] C. Ke, X. Chen, Synthesis and application of solution-based II-VI and IV-VI semiconductor nanowires, in: Q. Li (Ed.), *Anisotropic Nanomater.*, Springer International Publishing, 2015: pp. 379–424. doi:10.1007/978-3-319-18293-3.
- [58] H.-E. Schaefer, Synthesis, in: *Nanoscience*, Springer Berlin Heidelberg, 2010: pp. 99–168. doi:10.1007/978-3-642-10559-3.
- [59] D. Depla, S. Mahieu, J.E. Greene, *Sputter Deposition Processes*, Third Edit, Elsevier Ltd., 2010. doi:10.1016/B978-0-8155-2031-3.00005-3.
- [60] P. J. Kelly, R. D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum.* 56 (2000) 159–172. doi:10.1016/S0042-207X(99)00189-X.
- [61] A.H. Simon, *Sputter Processing*, Third Edit, Elsevier Inc., 2012. doi:10.1016/B978-1-4377-7873-1.00004-8.
- [62] S. Franchi, *Molecular beam epitaxy: fundamentals, historical background and future prospects*, Elsevier, 2013. doi:10.1016/B978-0-12-387839-7.00001-4.
- [63] M. Hasan, M.F. Huq, Z.H. Mahmood, A review on electronic and optical properties of silicon nanowire and its different growth techniques, *Springerplus.* 2 (2013) 151. doi:10.1186/2193-1801-2-151.
- [64] V. Gupta, K. Sreenivas, Pulsed Laser Deposition of Zinc Oxide., *Thin Solid Film.* 501(1-2) (2006) 366.
- [65] P.M. Ossi, M. Dinescu, Creating Nanostructures with Lasers, in: P. Schaaf (Ed.), *Laser Process. Mater.*, Springer Berlin Heidelberg, 2010: pp. 131–167. doi:10.1007/978-3-642-13281-0\_7.
- [66] J. Shi, X. Wang, Functional semiconductor nanowires via vapor deposition, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 29 (2011) 60801. doi:10.1116/1.3641913.
- [67] V.G. Dubrovskii, Vapor-Liquid-Solid growth of nanowires, in: *Nucleation Theory and Growth of Nanostructures*, Springer Berlin Heidelberg, 2014: pp. 300–600. doi:10.1007/978-3-642-39660-1.
- [68] K.P. Jayadevan, T.Y. Tseng, One-Dimensional ZnO Nanostructures, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 4409–4457. doi:10.1166/jnn.2012.6486.
- [69] R.Q. Zhang, Y. Lifshitz, S.T. Lee, Oxide-assisted growth of semiconducting nanowires, *Adv.*

- Mater. 15 (2003) 635–640. doi:10.1002/adma.200301641.
- [70] M. Bescond, *Semiconductor nanowires: materials, synthesis, characterization and applications*, 2015. doi:10.1016/B978-1-78242-253-2.00006-2.
- [71] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 1–103. doi:10.1063/1.1992666.
- [72] S. Singh, P. Thiyagarajan, K.M. Kant, D. Anita, Structure, microstructure and physical properties of ZnO based materials in various forms: bulk, thin film and nano, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 6312–6327. doi:10.1088/0022-3727/40/20/s15.
- [73] Z.L. Wang, Novel Nanostructures and Nanodevices of ZnO, *Zinc Oxide Bulk, Thin Film. Nanostructures.* (2006) 339–370. doi:10.1016/B978-008044722-3/50010-5.
- [74] Z.L. Wang, Nanostructures of zinc oxide, *Mater. Today.* 7 (2004) 26–33. doi:10.1016/S1369-7021(04)00286-X.
- [75] N. Tiwale, Zinc oxide nanowire gas sensors: fabrication, functionalisation and devices, *Mater. Sci. Technol.* 31 (2015) 1681–1697. doi:10.1179/1743284714Y.0000000747.
- [76] Z.L. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys. Condens. Matter.* 16 (2004) R829–R858. doi:10.1088/0953-8984/16/25/R01.
- [77] S.V.N.T. Kuchibhatla, A.S. Karakoti, D. Bera, S. Seal, One dimensional nanostructured materials, *Prog. Mater. Sci.* 52 (2007) 699–913. doi:10.1016/j.pmatsci.2006.08.001.
- [78] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, Recent progress in processing and properties of ZnO, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 293–340. doi:10.1016/j.pmatsci.2004.04.001.
- [79] M. Willander, O. Nur, J.R. Sadaf, M.I. Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, I. Hussain, Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices, *Materials (Basel).* 3 (2010) 2643–2667. doi:10.3390/ma3042643.
- [80] A. Djuricic, Y.H. Leung, Optical properties of ZnO nanostructures, *Small.* 2 (2006) 944–961. doi:10.1002/smll.200600134.
- [81] N. Han, J.C. Ho, *One-Dimensional Nanomaterials for Energy Applications*, Second Edi, Elsevier Ltd, 2013. doi:10.1016/B978-0-12-407796-6.00003-8.
- [82] J. Anderson, G.V. de W. Chris, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Reports Prog. Phys.* 72 (2009) 126501. doi:10.1088/0034-4885/72/12/126501.
- [83] W. Gao, Z. Li, Nanostructured transition metal oxides and their applications in composites, *Phys. Prop. Appl. Polym. Nanocomposites.* (2010) 723–742. doi:10.1533/9780857090249.4.723.
- [84] J. Cui, Zinc oxide nanowires, *Mater. Charact.* 64 (2012) 43–52. doi:10.1016/j.matchar.2011.11.017.
- [85] M.N. Polyanskiy, Refractive index database, (n.d.). <http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=ZnO&page=Bond-o> (accessed October 9, 2016).
- [86] R. Aga, R. Mu, Doping of polymers with ZnO nanostructures for optoelectronic and sensor applications, *Nanowires Sci. Technol.* (2010). doi:10.5772/3454.
- [87] D. Rawtani, T. Sajan, A. Twinkle R, Y.K. Agrawal, Emerging strategies for synthesis and manipulation of nanowires: A review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 40 (2015) 177–187.
- [88] J.K. Hyun, S. Zhang, L.J. Lauhon, Nanowire Heterostructures, *Annu. Rev. Mater. Res.* 43 (2013) 451. doi:10.1146/annurev-matsci-071312-121659.

- [89] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, Nanowire dye-sensitized solar cells, *Nat. Mater.* 4 (2005) 455–459. doi:10.1038/nmat1387.
- [90] Y. Zhang, M.K. Ram, E.K. Stefanakos, D.Y. Goswami, Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires, *J. Nanomater.* 2012 (2012). doi:10.1155/2012/624520.
- [91] D.R. Sahu, C.P. Liu, R.C. Wang, C.L. Kuo, J.L. Huang, Growth and application of ZnO nanostructures, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 10 (2013) 814–838. doi:10.1111/j.1744-7402.2012.02795.x.
- [92] D. Panda, T.Y. Tseeng, One-dimensional ZnO nanostructures: Fabrication, optoelectronic properties, and device applications, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 6849–6877. doi:10.1007/s10853-013-7541-0.
- [93] S. Chu, G. Wang, W. Zhou, Y. Lin, L. Chernyak, J. Zhao, J. Kong, L. Li, J. Ren, J. Liu, Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires, *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011) 4–8. doi:10.1038/nnano.2011.97.
- [94] M. Willander, O. Nur, Q.X. Zhao, L.L. Yang, Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers, *Nanotechnology.* 20 (2009) 332001. doi:10.1088/0957-4484/20/33/332001.
- [95] S. Choi, I. Aharonovich, Zinc Oxide Nanophotonics, *Nanophotonics.* 4 (2015) 437–458. doi:10.1515/nanoph-2015-0023.
- [96] M.S. Division, M.S. Division, L. Berkeley, L. Berkeley, Nanowire Photonics, *Materialstoday.* 3 (2009) 569–576. doi:10.1038/nphoton.2009.184.
- [97] G. Kenanakis, N. Katsarakis, ZnO nanowires on glass via chemical routes: A prospective photocatalyst for indoors applications, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 1416–1422. doi:10.1016/j.jece.2014.06.016.
- [98] A. Iglesias-Juez, A. Kubacka, G. Colón, M. Fernández-García, Photocatalytic Nanooxides: The Case of TiO<sub>2</sub> and ZnO, *New Futur. Dev. Catal. Catal. by Nanoparticles.* (2013) 245–266. doi:10.1016/B978-0-444-53874-1.00010-X.
- [99] B.D. Fahlman, Materials characterization, in: *Mater. Chem.*, Springer Netherlands, 2005: p. pp 357–432. doi:10.1016/B978-1-4377-0651-2.10007-4.
- [100] J. Jerosch, R. Reichelt, Scanning Electron Microscopy, in: P.W. Hawkes, J.C.H. Spence (Eds.), *Sci. Microsc.*, Springer New York, 2007: p. pp 133–272. doi:10.1007/978-0-387-49762-4\_3.
- [101] M. Jähnisch, 3D Imaging System for SEM, in: *Autom. Nanohandling by Microrobots*, Springer Berlin Heidelberg, 2008: pp. 129–165.
- [102] W. Zhou, Z. Lin, *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Springer New York, New York, NY, 2006. doi:10.1007/978-0-387-39620-0.
- [103] J. Liu, High-Resolution Scanning Electron Microscopy, *Handb. Microsc. Nanotechnol.* (2005) 325–359. doi:10.1007/1-4020-8006-9\_11.
- [104] D. Brabazon, A. Rafter, *Advanced Characterization Techniques for Nanostructures*, First Edit, Elsevier Inc., 2010. doi:10.1016/B978-0-8155-1583-8.00003-X.
- [105] M. Sardela, X-Ray Diffraction and reflectivity, in: M. Sardela (Ed.), *Pract. Mater. Charact.*, Springer New York, 2014: pp. 1–41. doi:10.1007/978-1-4614-9281-8.
- [106] Nanofilm, *Principles of Nulling and Imaging Ellipsometry*, Imaging. (2002) 1–4.
- [107] H.G. Tompkins, *A User's Guide to Ellipsometry*, Academic Press, Inc., 1993.

- [108] K.N. Shinde, S.J. Dhoble, H.C. Swart, K. Park, Basic mechanisms of photoluminescence, in: *Phosphate Phosphors Solid-State Light.*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013: pp. 41–60. doi:10.1007/978-3-642-34312-4.
- [109] S. Sanguinetti, M. Guzzi, M. Gurioli, Accessing structural and electronic properties of semiconductor nanostructures via photoluminescence, in: *Charact. Semicond. Heterostruct. Nanostructures*, ELSEVIER, 2008: pp. 175–208. doi:10.1016/B978-0-444-53099-8.00006-3.
- [110] L. Znaidi, G.J. a. a. Soler Illia, S. Benyahia, C. Sanchez, a. V. Kanaev, Oriented ZnO thin films synthesis by sol gel process for laser application, *Thin Solid Films*. 428 (2003) 257–262. doi:10.1016/S0040-6090(02)01219-1.
- [111] J.-S. Hur, S. Jang, D. Kim, D. Byun, Microstructure of intrinsic ZnO thin film grown by using atomic layer deposition, *J. Korean Phys. Soc.* 53 (2008) 3033–3037.
- [112] J.A. Andrade-Arvizu, M.F. García-Sánchez, M. Courel-Piedrahita, F. Pulgarín-Agudelo, E. Santiago-Jaimes, E. Valencia-Resendiz, A. Arce-Plaza, O. Vigil-Galán, Suited growth parameters inducing type of conductivity conversions on chemical spray pyrolysis synthesized SnS thin films, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 121 (2016) 347–359. doi:10.1016/j.jaap.2016.08.016.
- [113] N.H. Alvi, K. Ul Hasan, O. Nur, M. Willander, The origin of the red emission in n-ZnO nanotubes/p-GaN white light emitting diodes., *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 130. doi:10.1186/1556-276X-6-130.
- [114] Z.M. Liao, H.Z. Zhang, Y.B. Zhou, J. Xu, J.M. Zhang, D.P. Yu, Surface effects on photoluminescence of single ZnO nanowires, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* 372 (2008) 4505–4509. doi:10.1016/j.physleta.2008.04.013.
- [115] Y. Wang, X. Li, G. Jiang, W. Liu, C. Zhu, Origin of (103) plane of ZnO films deposited by RF magnetron sputtering, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24 (2013) 3764–3767. doi:10.1007/s10854-013-1315-y.
- [116] A. Taabouche, A. Bouabellou, F. Kermiche, F. Hanini, S. Menakh, Y. Bouachiba, T. Kerdja, C. Benazzouz, M. Bouafia, S. Amara, Effect of Substrates on the Properties of ZnO Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition, *Adv. Mater. Phys. Chem.* 3 (2013) 209–213. doi:10.4236/ampc.2013.34031.