



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

Síntesis, caracterización y aplicaciones de nanoalambres de
ZnO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Presenta:

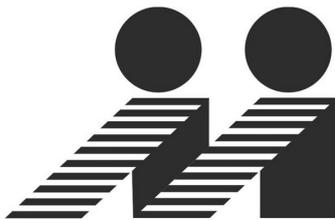
Fis. Andrés Galdámez Martínez

Director de Tesis

Dr. Ateet Dutt

Instituto de Investigaciones en Materiales.

Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 2019





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.

Jurado Asignado

Galdámez Martínez Andrés
correo: galdamez.m@ciencias.unam.mx
Universidad Nacional Autónoma de México
Instituto de Investigaciones en Materiales
Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales
310301451

Miembros del comité tutor
Tutor: Dr. Ateet Dutt

Miembro del comité tutor: Dr. Guillermo Santana Rodríguez

Miembro del comité tutor:: Dra. Citlali Sanchez Aké

Miembros del jurado
Presidente: Dra. Monserrat Bizarro Sordo

Primer Vocal: Dr. Ateet Dutt

Segundo Vocal: Dr. Juan Carlos Cheang Wong

Tercer Vocal: Dr. Yasuhiro Matsumoto Kuwabara

Secretario: Dra. Maria del Pilar Ortega Bernal

Título de la tesis:
Síntesis, caracterización y aplicaciones de nanoalambres de ZnO
84 páginas
2019

Lugar donde se realizó la investigación: Laboratorio Materiales Avanzados para Energías Renovables, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.



A Erika

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnológica (CONACyT) por el apoyo económico otorgado a través de la beca para realizar los estudios de maestría. También agradecer al proyecto DGAPA PAPIIT IA100219 por los recursos recibidos para la realización de este proyecto.

A mi esposa Erika que en estos momentos toma mi mano le agradezco la fe, el apoyo, la comprensión, la paciencia y el amor que día a día deposita en mí, aun cuando conoce muchos de mis defectos. Tú sabes lo feliz que me hace el que decidieras pasar tu vida conmigo. Además, a la tesis le habrían faltado muchos más acentos sino fuese por ella. Tú sabes cuanto te amo hermosa.

A las otras dos mujeres de mi vida Delia y Amelia les debo la calidez que solo una familia que te ama incondicionalmente te puede hacer sentir. Siempre serán mi hogar no importa cuanto pueda llegar a pasar. Buscaré ser siempre un soporte en sus vidas porque ustedes lo son en la mía.

Dentro de mi familia, a mis abuelos Pedro y Edith, que desde niño me han querido y cuidado como a un hijo, estando presentes en todas y cada una de las etapas de mi vida, dando siempre un consejo oportuno, una anécdota o una tarde de juegos en la alameda, los quiero con todo el cariño del mundo. Realmente deseo que se sientan orgullosos

Al resto de mi familia, tíos, primos y recientemente cuñados, cuñadas y a mi suegra. En especial a Silvia y Oscar por toda la ayuda, apoyo y motivación para todos los compromisos que tuvimos en estos últimos meses. A Oscarito que me hace revivir mi propia infancia y con quien comparto el gusto por Pokemon, superheroes y juegos.

A mis amigos que durante la maestría me orientaron no solo en las cuestiones académicas si no también en las personales, con comentarios, consejos y lo más importante, con acciones: Pamela, Guillermo, Karina, Amauri, Alejandro, Javitt, Jeniffer, Octavio, Paco, Miguel, Pedro, Yasab, Aldo, Asael, Aline, Yadira y Marisol.

A mi tutor el Dr. Ateet Dutt por tener confianza en mi trabajo y por guiarme para dar siempre mejores resultados. Sobre todo por enseñarme siempre que lo que hacemos en el laboratorio es importante y esta en nuestras manos que ayude a la sociedad. Él junto con el doctor Santana nos dan la oportunidad de llevar a cabo esta clase de proyectos en el laboratorio MAVER.

A la Dra. Citlali Sánchez Aké como parte de mi comité tutor por los consejos y el seguimiento a los avances en este proyecto de investigación.

A los doctores que formaron parte de mi jurado por tomarse el tiempo de leer el trabajo, así como por sus correcciones y sugerencias al trabajo.

A los técnicos y académicos del instituto. Sin ellos gran parte de estos trabajos no serían posibles. Al Mtro. Carlos Ramos Vilchis, por toda la ayuda recibida en el mantenimiento de los

equipos de depósito empleados. A la M. Adriana Tejada, técnica encargada del laboratorio de rayos X. Al Fis. Josué Esaú Romero Ibarra junto con Dr. Omar Novelo Peralta encargados del laboratorio LUME de microscopía electrónica.

Se tenía que agradecer y se agradeció.

Contenido

1	Introducción	2
2	Marco Teórico	4
2.1.	Clasificación de nanomateriales	4
2.2.	Síntesis de nanoestructuras	5
2.3.	Nanoestructuras de óxido de zinc	7
2.4.	Nanoalambres de óxido de zinc	8
2.5.	Síntesis de nanoalambres de ZnO	9
2.5.1.	Técnica vapor líquido sólido	9
2.5.2.	Crecimiento químico en solución de NWs de ZnO	10
2.6.	Propiedades ZnO	12
2.6.1.	Estructura cristalina y parámetros de red	12
2.6.2.	Propiedades eléctricas	12
2.6.3.	Propiedades ópticas	13
3	Aplicaciones	15
3.1.	Biosensado	15
3.1.1.	Biosensores ópticos	17
3.1.2.	ZnO como biosensor	18
4	Objetivos	22
5	Metodología Experimental	23
5.1.	Síntesis de las muestras	23
5.1.1.	Depósito de capa semilla	24
5.1.2.	Depósito de metal catalizador	25
5.1.3.	Crecimiento VLS	25
5.2.	Caracterización de las muestras	27
5.2.1.	Caracterizaciones morfológicas y estructurales	27
5.2.1.1.	Difracción de Rayos X (XRD)	27
5.2.1.2.	Microscopio electrónica de barrido (SEM)	28
5.2.1.3.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	28
5.2.2.	Caracterizaciones optoelectrónicas	28
5.2.2.1.	Espectroscopia de fotoluminiscencia(PL)	28
5.2.2.2.	Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	29
5.2.3.	Caracterización composicional	29
5.2.3.1.	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	29

5.2.3.2.	Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	30
5.3.	Aplicación como biosensores	30
5.3.0.1.	Espectroscopía Raman	30
5.3.1.	Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)	31
6	Análisis y discusión de resultados	33
6.1.	Capa semilla / Películas delgadas de Óxido de Zinc dopadas con Aluminio	33
6.2.	Metal catalizador	37
6.3.	Nanoalambres de Óxido de Zinc	40
6.3.1.	Caracterización morfológica	42
6.3.1.1.	SEM	42
6.3.1.2.	STEM	50
6.3.1.3.	XRD	51
6.3.2.	Caracterización optoelectrónica	52
6.3.2.1.	Fotoluminiscencia (PL)	52
6.4.	Aplicación en biosensado	56
6.4.1.	Fotoluminiscencia (PL)	57
6.4.2.	Raman	57
7	Conclusiones	61
A	Calibración Horno de alta temperatura	63
B	Defectos puntuales ZnO	66
C	Nanoalambres ZnO sobre AZO depositado por RPU	67
D	Picos SERS	70
	Referencias	80

Resumen

En este trabajo se sintetizaron nanoalambres de ZnO mediante la técnica de crecimiento Vapor-Líquido-Sólido (VLS), se llevó a cabo su caracterización morfológica, estructural y óptica, así como también, su posterior aplicación como biosensor óptico de DNA.

Utilizando películas delgadas de Óxido de Zinc dopadas con Al (AZO) como capas semilla y películas delgadas de Au como catalizador metálico, se llevó a cabo un proceso VLS en un horno de una zona para la obtención de nanoalambres de ZnO. Mediante el desarrollo de una matriz experimental, se evaluó el efecto en la variación de determinados parámetros de síntesis sobre la morfología de las nanoestructuras obtenidas. Los parámetros estudiados fueron; temperatura de precursores, temperatura del sustrato, gases de arrastre y reductor carbotérmico empleado.

Se encontró un papel determinante de todos estos parámetros sobre la morfología de los sistemas obtenidos, teniendo entonces que las condiciones de síntesis óptimas para nanoalambres de ZnO con altas relaciones de aspecto (razón longitud diámetro), buena estructura cristalina, crecimiento altamente orientado, son las que se reportan en la serie de crecimientos B. Dentro de las condiciones estudiadas, se reporta también el papel fundamental del oxígeno durante el crecimiento VLS para la obtención de nanoalambres de ZnO como parte complementaria a los trabajos de síntesis anteriores en el grupo de investigación.

Se realizó la caracterización de las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de los sistemas obtenidos por las técnicas de SEM, TEM, XRD, UV-Vis y Fotoluminiscencia.

Finalmente se desarrolló la implementación de dos sistemas distintos de nanoalambres (orientados verticalmente y orientados de manera aleatoria) de ZnO como biosensores ópticos para la detección de oligonucleótido tiolado-cy5. Se llevó a cabo la funcionalización de oligonucleótidos tiolados en los dos sistemas seleccionados estudiando la interacción entre el DNA y los nanoalambres de ZnO. Posteriormente, mediante las técnicas de espectroscopia Raman, SERS y fotoluminiscencia (PL) se evaluaron los cambios producidos en la respuesta óptica del material consecuencia de la modificación de su superficie y así evaluar su aplicación como biosensor óptico. El presente trabajo podría proporcionar una buena base para el desarrollo de un nuevo tipo de biosensor óptico para la detección de una amplia serie de moléculas biológicas.

CAPÍTULO 1

Introducción

Las nanoestructuras unidimensionales exhiben propiedades distintivas y novedosas en comparación con sus contrapartes en bulto o en película delgada [1, 2]. Es por esto, que los nanoalambres semiconductores (NWs) han sido extensamente estudiados en proyectos de ciencia básica así como para su potencial aplicación en electrónica, fotónica y sensores [3].

Dentro de las técnicas más empleadas para la síntesis de NWs, se encuentra la técnica vapor líquido sólido (VLS). Dicha técnica permite tener un excelente control sobre el tamaño, la forma, y la dirección de crecimiento [4], que se consideran parámetros fundamentales para la posterior integración de las nanoestructuras en posibles dispositivos funcionales.

En el proceso VLS, propuesto por primera vez por Wagner y Ellis [5], átomos o moléculas precursoras se introducen al sistema en fase gaseosa (*vapor*). Dichas especies son descompuestas térmicamente y puestas en contacto con una nanopartícula metálica que actúa como catalizador. Los átomos solubles forman una aleación con la partícula, y finalmente se forma un *líquido* eutéctico supersaturado. En la cara de contacto con un sustrato, un NW *sólido* se nuclea y crece mientras se suministran las especies de vapor.

Debido a las propiedades electrónicas, ópticas y piezoeléctricas del ZnO, se han publicado una gran cantidad de trabajos sobre la caracterización estructural y propiedades químicas y físicas de nanoestructuras de ZnO sintetizadas por la técnica VLS [4, 6, 7, 8]. En la mayoría de estos trabajos, el vapor de zinc es generado por la reducción de ZnO con carbono, usando como gas de arrastre uno inerte. Si bien, en la literatura, el mecanismo de crecimiento de nanoalambres de ZnO a través de VLS parece ser generalmente aceptado, no existe un consenso general sobre si el crecimiento de las nanoestructuras de ZnO tenga que seguir los mecanismos conocidos de VLS. Por lo tanto, una mejor comprensión de los mecanismos de crecimiento es ciertamente deseable y puede ser útil para el crecimiento controlado de NWs.

Por otro lado, ya que la técnica VLS nos permite obtener una nanopartícula metálica catalizadora en la punta de la nanoestructura semiconductor, se abren un conjunto amplio de aplicaciones donde se aprovechan las ventajas de esta clase de nanocompuestos. Son esta clase de nanocompuestos (semiconductor-metal noble) los que en años recientes han emergido como candidatos prometedores en aplicaciones de biosensado [9, 10]. Existe la necesidad de desarrollar nanocompuestos semiconductores/metales nobles que posean propiedades ópticas, eléctricas y de detección mejoradas. Las hetero-nanoestructuras ZnO/Au han sido estudiadas en busca de propiedades mejoradas que puedan aprovecharse en biosensores.

ZnO tiene una brecha prohibida de 3.37 eV, una gran energía de excitón (60 meV) y una excelente emisión de luz, lo que hace que este material semiconductor sea un candidato para las aplicaciones electrónicas como celdas solares o dispositivos emisores de luz [11]. Además, los metales nobles como el Au exhiben el fenómeno de resonancia plasmónica de superficie (SPR) que tiene una fuerte absorción óptica a aproximadamente 520 nm. Las nanopartículas de oro en conjunto con los nanoalambres de ZnO modifican las emisiones de luz ultravioleta y verde características del ZnO a través de los plasmones de superficie del material [12]. El nanocomposito ZnO/Au ha ganado también atracción en el campo de biosensado debido a que presenta efecto SERS (surface enhanced Raman scattering).

Los biosensores ópticos ofrecen beneficios adicionales como buenos umbrales de detección, monitoreo en tiempo real y no preparación de las muestras. En el caso de biosensores ópticos, cuando la molécula objetivo se fija al transductor (nanocomposito), técnicas como fotoluminiscencia (PL), SERS, absorbancia o medidas de conductividad pueden ser realizadas para estudiar los cambios producidos en la superficie de la nanoestructura y por tanto ser de ayuda en la detección de determinados analitos.

CAPÍTULO 2

Marco Teórico

La nanotecnología es la ciencia y tecnología que permite la manipulación precisa de la estructura de la materia a la escala nanométrica. Un nanómetro es la millonésima parte de un milímetro o bien, es equivalente a aproximadamente la longitud de 10 átomos de hidrógeno o 5 de silicio alineados en fila [13]. Para ser clasificado como un nanomaterial, el tamaño del material debe ser menor que 100 nm en al menos una dimensión [14]. Las nanoestructuras constituyen un puente entre las moléculas y los sistemas en bulto.

Los nanomateriales exhiben propiedades multifuncionales que son diferentes a las de los materiales en bulto. El apropiado control de las propiedades de los nanomateriales puede llevar a nuevos dispositivos y tecnologías. Por ejemplo, el comportamiento inusual de portadores de carga confinados en una sola dirección en nanomateriales 1-D con estructuras de bandas alteradas [15] ha permitido el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos y de sensado [16].

La nanociencia y la nanotecnología han tenido un crecimiento explosivo en las últimas dos décadas, debido a la disponibilidad de nuevos métodos de síntesis, así como de herramientas de caracterización y manipulación de nanomateriales [16]. Las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas dependientes del tamaño de nanoestructuras semiconductoras, metálicas y de otros materiales son mejor entendidas. Además, se cuenta con las técnicas de microscopía electrónica, cristalografía, y espectroscopia para el estudio de nanoestructuras.

2.1. Clasificación de nanomateriales

La clasificación de nanomateriales está basada en el número de dimensiones que no se encuentran confinados en el rango nanoscópico ($< 100\text{nm}$). Las nanoestructuras exhiben un fenómeno esencial de la mecánica cuántica conocido como confinamiento cuántico [17]. Dicho fenómeno ocurre cuando los electrones y huecos se encuentran dentro por un pozo de potencial: en 1D (pozo cuántico), 2D (alambre cuántico) o 3D (punto cuántico) [18].

Nanomateriales 0D

Los puntos cuánticos (QDs) son estructuras 0D donde los electrones se encuentran confinados en las tres dimensiones, es decir tienen un confinamiento 3D. En otras palabras, en este caso todas las dimensiones son cercanas al radio excitónico de Bohr (estado de enlace entre un par electrón-hueco) haciendo una pequeña esfera. Solo los átomos en la naturaleza tienen un confinamiento 3D. Por lo tanto, los puntos cuánticos pueden ser descritos como “átomos artificiales” [19].

Nanomateriales 1D

Los nanoalambres (NWs), son el sistema más simple que presenta un confinamiento 2D. En esta clase de estructuras, la longitud supera el orden nanométrico mientras que las otras dos dimensiones perpendiculares son las que se encuentran por debajo de los 100 nm. Este tipo de sistemas pueden ser conductoras en donde las propiedades de transporte se ven fuertemente modificadas por los efectos cuánticos. En otras palabras, los portadores de carga se encuentran confinados en la dirección transversal de la estructura [20].

Otras nanoestructuras 1D incluyen: nanobarras, nanotubos y nanofibras de metales o de óxidos, y nanotubos de carbono (CNTs) y nanofibras de carbono (CNFs). Estos sistemas tienen un área superficial y relación de aspecto muy altas [13], lo cual puede ser aprovechado en aplicaciones donde se busca maximizar el área de contacto del material.

Nanomateriales 2D

En el confinamiento 1D solo se tiene una dimensión restringida, resultando en un pozo cuántico o en un plano. El largo y ancho de un pozo cuántico deben ser entonces mucho más grandes en comparación con su altura. Debido a los efectos del confinamiento cuántico, los portadores poseen valores discretos de energía. Cuando la profundidad del pozo cuántico es comparable con la longitud de onda de De Broglie de los portadores, los estados electrónicos se cuantizan [20].

Ejemplos son el grafeno, nanocapas, nanosábanas, nanopelículas y estructuras tipo platelet. El área de estas nanopelículas es de varios centímetros cuadrados, pero su grosor se encuentra en el rango de entre 1-100 nm.

Nanomateriales 3D

Los nanomateriales 3D son también conocidos como nanomateriales en bulto y no están confinados a la nanoescala en ninguna dimensión. Son generalmente referidos como nanocristales. El mejor ejemplo de este sistema es el bulto nanoestructurado, que consiste en un arreglo de múltiples cristales nanométricos típicamente en distintas orientaciones. En otras palabras, los nanomateriales 3D pueden contener dispersiones de nanopartículas, nanoalambres, nanotubos o múltiples nanocapas, etc, en la matriz [13].

Como ya se mencionó anteriormente, debido al confinamiento de los electrones en las nano-dimensiones de estos sistemas, la densidad de estados deja de ser continua como en el caso del material en bulto y pasa a ser estados discretos que determinan las propiedades del material. La Figura 2.1 muestra una representación esquemática de todos los tipos de nanoestructuras mencionadas junto con sus curvas de densidad de estados.

2.2. Síntesis de nanoestructuras

Existen dos aproximaciones para la síntesis de nanomateriales y nanoestructuras, top-down y bottom-up. En la aproximación top-down, el material que se desea nanoestructurar es reducido en tamaño por procesos mecánicos o químicos. Por otro lado, la aproximación bottom-up se refiere a la construcción de la estructura átomo por átomo, molécula por molécula, o cúmulo por cúmulo. En esta aproximación, se forman inicialmente los bloques de construcción, para posteriormente, ensamblarlos al material final utilizando métodos químicos o físicos [13].

El desgaste y la pulverización son métodos típicos de la aproximación top-down para hacer nanopartículas (NPs). Por otro lado, las dispersiones coloidales son un buen ejemplo de la aproximación bottom-up para la síntesis de nanomateriales. La litografía puede ser considerada como

2. MARCO TEÓRICO

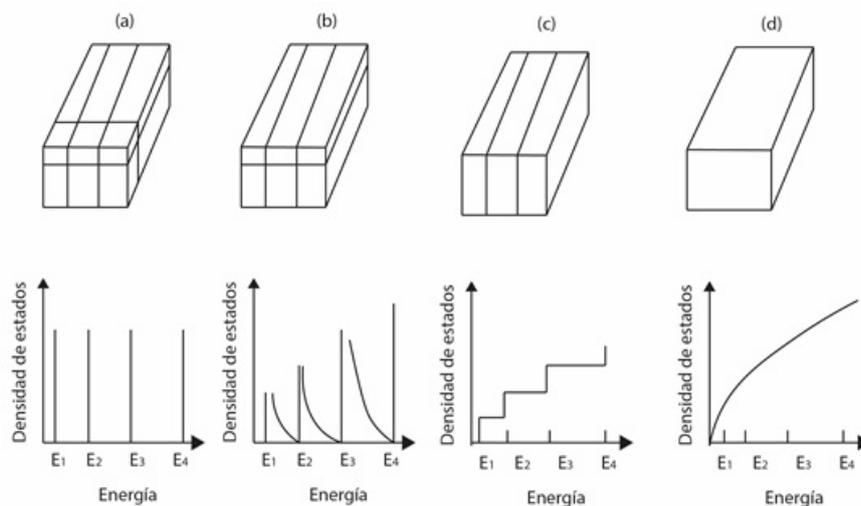


Figura 2.1: Representación esquemática de (a) punto cuántico, (b) nanoalambre, (c) pozo cuántico y (d) material en bulto con sus respectivas densidades de estado[19].

una aproximación híbrida, esto debido a que, involucra el crecimiento de películas delgadas por aproximación bottom-up, mientras que el grabado es una aproximación top-down [21].

Existen pros y contras para ambas aproximaciones. La imperfección en las superficies de la estructura y el daño cristalográfico significativo durante la reducción son los mayores problemas de la aproximación top-down, por ejemplo, la litografía convencional puede causar defectos, impurezas, y defectos estructurales en la superficie de los nanoalambres. Estas imperfecciones resultarán en una reducción de la conductividad eléctrica. La aproximación bottom-up permite obtener nanoestructuras con menos defectos, con una composición química más homogénea, y un mejor orden de corto y largo alcance [13]. Sin embargo, aunque estas técnicas ofrecen una gran libertad en el control de las nanoestructuras obtenidas, el número de estructuras posibles es relativamente menor en comparación con las técnicas top-down [22].

Además de la manipulación directa de átomos, existen diversos métodos para obtener nanomateriales (Tabla 2.1): físicos y químicos, que puede hacerse en fase gaseosa, líquida, sólida o vacío.

Físicas (bottom-up)	Químicas (bottom-up)	Mecánicas (Top-down)
Depósito físico en fase vapor (PVD)	Depósito químico en fase vapor (CVD)	Aleación mecánica
Vaporización láser	Crecimiento epitaxial	High-energy ball milling
Pirólisis láser	Coloidal	Mecanoquímica
Nanolitografía	Sol-Gel	Deformación plástica severa
Síntesis por plasma	Hidrotermal	—

Tabla 2.1: Métodos de síntesis de nanomateriales[23].

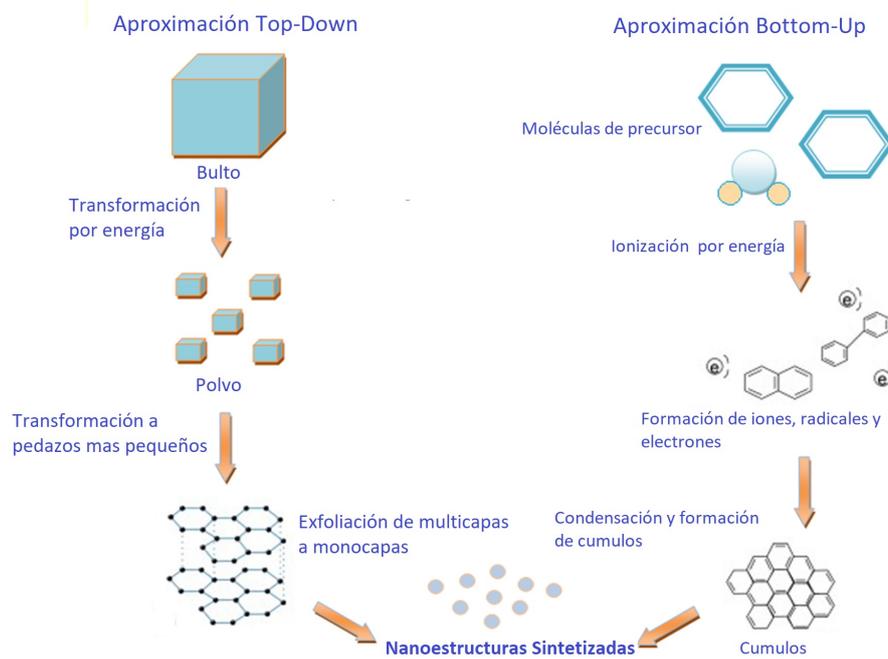


Figura 2.2: Representación de las aproximaciones top-down and bottom-up para la síntesis de nanopartículas [24].

Es importante mencionar que los materiales obtenidos pueden tener propiedades considerablemente distintas, dependiendo de la ruta que se utilice para producirlas aun tratándose de la misma composición química. Como ya se mencionó anteriormente, las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales pueden diferir significativamente de los materiales atómicos-moleculares o en bulto de misma composición. La unicidad de las características estructurales, energéticas, dinámicas y químicas de las nanoestructuras constituyen la base de la nanociencia.

2.3. Nanoestructuras de óxido de zinc

Utilizando distintas técnicas de crecimiento, basadas en sublimación térmica en la fase vapor-sólido, se han sintetizando diversas nanoestructuras de ZnO , tales como: nanopeines, nanoanillos, nanohélices, nanoarcos, nanocintas, nanoalambres y nanocajas (Figura 2.3). Es debido a esta gran variedad, que se considera a la familia de nanoestructuras de ZnO , como una de las más ricas, tanto en propiedades como en estructuras[25].

Desde el descubrimiento de las nanocintas de óxidos semiconductores en 2001, la investigación en nanoestructuras unidimensionales ha tenido una rápida expansión debido a sus aplicaciones únicas y novedosas en optoelectrónica, catálisis, sensores y biomedicina. Esta clase de estructuras unidimensionales, han sido sintetizadas por la evaporación del polvo de ZnO a altas temperaturas a determinadas condiciones. Las nanoestructuras que se obtienen presentan un alto grado de pureza, una estructura uniforme, monocristalinidad y pocas dislocaciones.

Dentro de las nanoestructuras unidimensionales, los nanoalambres, ofrecen ventajas numerosas y únicas. En primer lugar las propiedades ópticas y eléctricas pueden ser controladas durante la

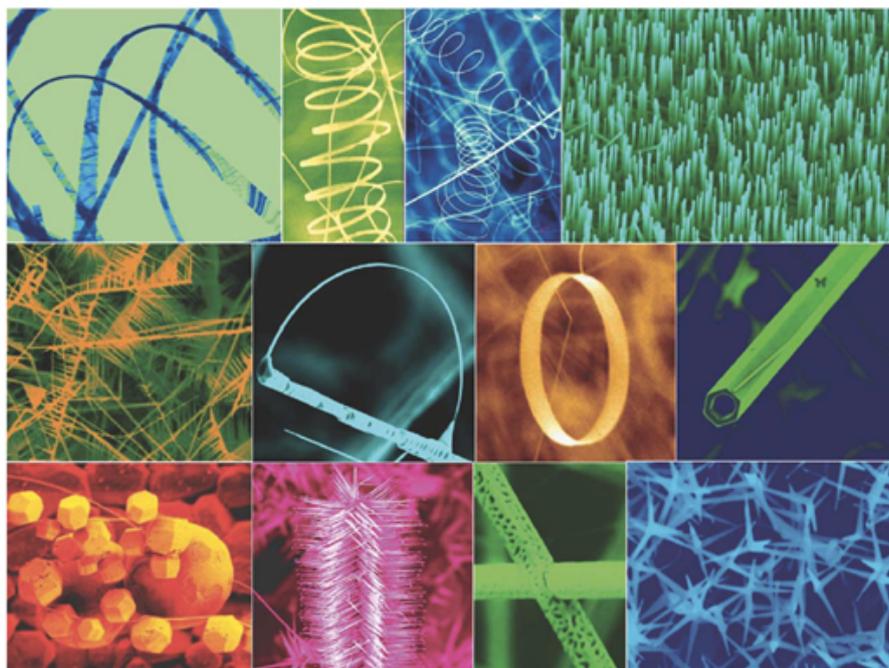


Figura 2.3: Colección de nanoestructuras de ZnO sintetizadas bajo condiciones controladas utilizando técnicas de evaporación térmica [25]

síntesis, así como su orientación cristalina. Segundo, la estructura de los NWs puede ser diseñada, tanto axial como radialmente para la integración de materiales con distintas composiciones químicas y estructura cristalina, de tal forma que la nanoestructura resultante tenga multifuncionalidad y diversas propiedades [26].

2.4. Nanoalambres de óxido de zinc

De acuerdo con Wang [27] existen tres tipos principales de nanoestructuras 1D que se encuentran actualmente en estudio en la nanotecnología: nanotubos de carbono, nanoalambres de silicio y nanoalambres de *ZnO*.

Como ya se mencionó anteriormente, los nanoalambres (NWs) son estructuras anisotrópicas unidimensionales que son pequeñas en diámetro (<100nm) y largas en longitud (varias micras) y, por tanto, tienen un área superficial y una razón superficie-volumen altas. La mayor parte de las investigaciones que involucran aplicaciones de esta clase de nanoestructuras se encuentran dentro de los campos de energías renovables, sensado y conversión de energía. En este contexto, esta es el motivo por la que se busca llevar a cabo la síntesis de esta clase de nanoestructuras 1D con materiales que presenten un buen potencial en aplicaciones solares, electroquímicas o de conversión de energía, tal como es el caso del *ZnO*.

El óxido de zinc (*ZnO*) es un semiconductor II-VI con un band gap directo de entre 3.1 y 3.3 eV [28] y una energía de excitón de 60 meV a 300K [29]. Debido a sus excelentes propiedades optoelectrónicas y piezoeléctricas, biocompatibilidad, ser ambientalmente amigable y estabilidad térmica, las nanoestructuras de *ZnO* son candidatos prometedores para aplicaciones electrónicas

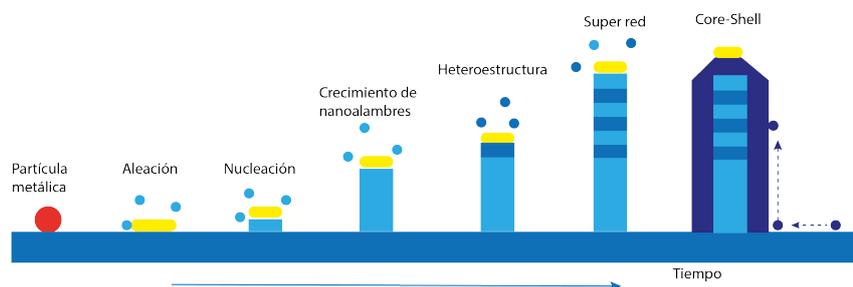


Figura 2.4: Representación esquemática del crecimiento VLS de nanoalambres. Heteroestructuras axiales y radiales [30].

y optoelectrónicas que incluyen diodos emisores de luz (LEDs), sensores, celdas solares, diodos laser ultravioletas, fotocatalizadores así como como dispositivos espintrónicos y piezoeléctricos [29].

2.5. Síntesis de nanoalambres de ZnO

Se han empleado un gran número de métodos físicos y químicos para el crecimiento de NWs de ZnO . La mayoría de los trabajos reportados utilizan rutas bottom-up que ofrecen la posibilidad de un crecimiento de NW con una determinada relación de aspecto, densidad superficial y orientación, permitiendo además el crecimiento de heteroestructuras [27]. A continuación nos enfocamos en las dos técnicas más empleadas para el crecimiento de nanoalambres: deposición química en fase vapor (CVD/ técnica vapor líquido sólido: VLS) y depósito por baño químico (CBD).

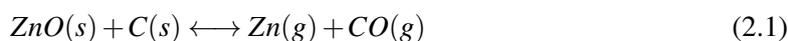
2.5.1. Técnica vapor líquido sólido

En el método CVD, los precursores químicos se introducen como vapores en la zona caliente del horno. La reacción tiene lugar entonces en la superficie del sustrato calentado a una temperatura determinada. Para el caso de la síntesis de nanoestructuras, el proceso de CVD se hace en presencia de un catalizador metálico nanoestructurado depositado previamente en el sustrato. La técnica vapor-líquido-sólido (VLS) y la técnica vapor-sólido-sólido (VSS) son los dos principales mecanismos para el crecimiento de NWs de ZnO .

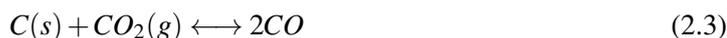
La técnica VLS fue desarrollada originalmente por Wagner y Ellis en la década de 1960 para producir bigotes (whiskers) de tamaño micrométrico. Un proceso VLS típico comienza con la disolución de los gases reactivos en una gota líquida de tamaño nanométrico de catalizador metálico formando un eutéctico con el material que se desea que componga al nanoalambre. La disolución continua de los reactivos gaseosos hacia la gota líquida produce que se alcance una solución supersaturada que da lugar a una nucleación y crecimiento de un único alambre cristalino a partir de cada una de las gotas (Figura 2.4). Entre los catalizadores metálicos más empleados se encuentran Au, Cu, Ni y Sn [13].

El método VLS es bastante flexible permitiendo el crecimiento de heteroestructuras mediante el cambio de las fuentes de reactivos a evaporar. En general, se pueden obtener tanto heteroestructuras radiales y axiales mediante esta técnica. Los primeros nanoalambres de ZnO con una perfecta alineación vertical al sustrato fueron reportados por Huang [31], donde se encontró además una emisión láser del sistema en el UV a temperatura ambiente.

El crecimiento de nanoalambres de ZnO con una buena alineación requiere de que se tenga una baja tasa de crecimiento (5.5 nms^{-1} [7]). Ya que el punto de fusión del ZnO es alto ($\approx 1300^\circ\text{C}$), un método auxiliar para poder llevarlo al estado gaseoso necesario para el crecimiento VLS es emplear una reducción carbotérmica mezclando el ZnO con polvo de grafito. En este caso, la temperatura de la reacción puede disminuirse a 900°C . La reacción de reducción carbotérmica puede ser escrita de la siguiente manera:



Donde las dos reacciones intermedias principales son:



El zinc puede ser oxidado parcial o completamente por el aire dando lugar a la formación de ZnO estequiométrico o subóxidos (ZnO_x , $x < 1$). Tanto el Zn como ZnO_x son volátiles, los gases producidos son transportados por un gas inerte hacia el sustrato. Ya que la reacción (2.1) es reversible a temperaturas más bajas que la reducción carbotérmica, los vapores se difunden en la gota de líquida de Au y reaccionan para formar ZnO .

La alineación de los nanoalambres de ZnO se debe en gran medida a la relación epitaxial entre el ZnO y el sustrato. Pequeñas variaciones entre la red cristalográfica del ZnO y algunos materiales a permitido la obtención de NWs con una excelente alineación sobre sustratos de zafiro [31] y varios nitruros (GaN, AlGaN, AlN)[25].

Aunque el mecanismo de crecimiento VLS se considera uno de los métodos más simples de crecimiento, existen una gran cantidad de parámetros experimentales a controlar que hacen que el método no sea trivial. En particular, la temperatura de la reacción, el gradiente de temperatura (entre la fuente y el sustrato), el tiempo de crecimiento, las presiones de vapor de Zn o ZnO , el gas de arrastre y la presión parcial de oxígeno, la concentración y flujo del gas de arrastre, el tipo de sustrato así como la forma y características del catalizador, son algunos de los parámetros que deben de ser optimizados para un crecimiento controlado de los NWs. La presión total de la cámara, la presión parcial de oxígeno, el grosor del catalizador, y la temperatura son los parámetros más importantes del proceso [27].

2.5.2. Crecimiento químico en solución de NWs de ZnO

Si bien la técnica de crecimiento VLS permite obtener nanoestructuras de una excelente estructura cristalográfica, las altas temperaturas a las que debe realizarse el crecimiento presenta una desventaja a la hora de querer implementar esta clase de arreglos sobre sustratos orgánicos, que podrían llevar a la fabricación de dispositivos flexibles. Con este fin, se han desarrollado distintos métodos de crecimiento de NWs de ZnO a partir de soluciones [32]. El ZnO puede cristalizar a

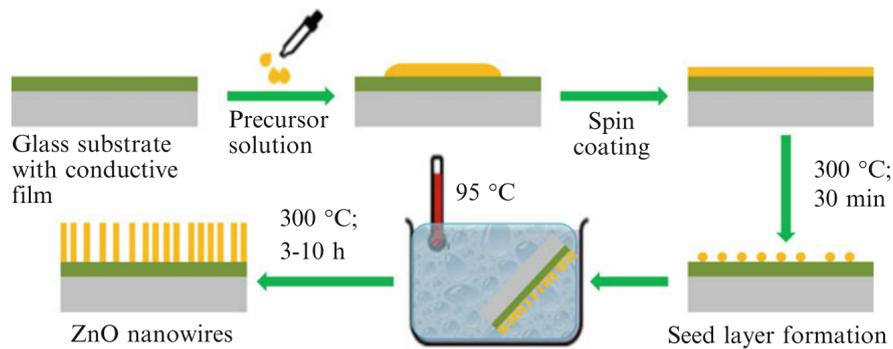


Figura 2.5: Representación esquemática del crecimiento de nanoalambres por la técnica hidrotérmica [27].

través de la hidrólisis de sales de Zn en una solución básica. La formación de los complejos se hace a partir de los iones Zn^{2+} tetraédricamente coordinados. La temperatura y el pH de la solución determina el número de iones Zn^{2+} cuya deshidratación finalmente conducirá a la formación de ZnO . La minimización de la energía del sistema es considerada la fuerza motriz para el crecimiento cristalino, mientras que el equilibrio reversible determina las reacciones químicas en el sistema acuoso.

La superficie polar (0001) del ZnO tiene una alta tendencia a atraer y absorber iones por lo que se forman superficies terminales alternadas de Zn y O durante las reacciones. Este mecanismo da lugar a un crecimiento anisotrópico que forma los NWs. Ya que las reacciones químicas tienen lugar en un medio acuoso, el término hidrotérmico es empleado frecuentemente para describir el proceso [27].

Los pasos típicos del proceso de crecimiento hidrotérmico se ilustran en la Figura 2.5. La capa semilla puede ser obtenida por el depósito de nanopartículas de ZnO en el sustrato. Frecuentemente, gotas de una dispersión que contenga un precursor de Zn ($ZnAc$ dihidratado) son depositadas por spin coating en un sustrato seguido por una descomposición térmica a $> 200^{\circ}C$ para formar islas de ZnO . Estas semillas facilitan la nucleación de nanoalambres de ZnO ya que disminuyen la barrera termodinámica de formación. Una solución de un reactivo alcalino (e.g. HMTA o NaOH) y un precursor de Zn^{2+} (e.g. $ZnAc$ dihidratado, nitrato de zinc etc) se utiliza como mezcla nutriente. Esta solución puede contener también un agente orientador (e.g. polietilenimina, PEI), con el fin de reducir el crecimiento lateral de los NWs y maximizar su relación de aspecto. El sustrato con las islas de ZnO se mantiene dentro de la solución nutriente durante un determinado periodo de tiempo (e.g. 2-48 hrs) a una temperatura constante ($70-90^{\circ}C$). Se emplea un tratamiento térmico posterior ($300^{\circ}C$ durante 30 minutos) para remover material orgánico de la superficie de los NWs.

En analogía con el método VLS, los parámetros involucrados en el crecimiento deben de ser optimizados para obtener arreglos de NWs con la morfología, orientación, densidad superficial y relación de aspecto deseadas. La de los reactivos, las características de la capa semilla, el tiempo de crecimiento, la temperatura del baño, la posición de sustrato, el pH de la solución, los agentes orientadores, la agitación mecánica, son algunos de los parámetros que afectan la morfología de los NWs.

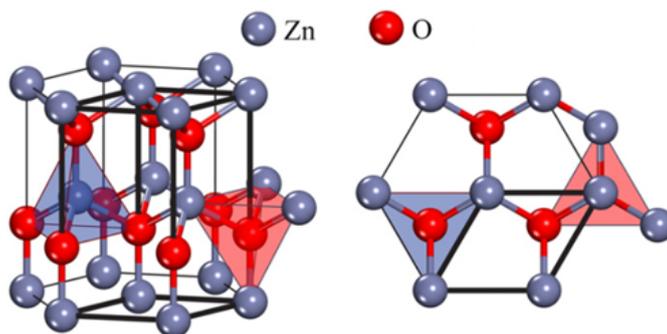


Figura 2.6: Estructura cristalina wurzita del ZnO [34].

2.6. Propiedades ZnO

Como ya se mencionó anteriormente, el ZnO es un semiconductor de banda ancha con una gran energía de amarre de excitón. Las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas del ZnO pueden ser alteradas mediante la nanoestructuración del compuesto [33].

2.6.1. Estructura cristalina y parámetros de red

El ZnO existe en las estructuras cristalinas wurzita, halita (sal de roca) y blenda de zinc, sin embargo a condiciones ambiente, la fase termodinámicamente estable es la estructura wurzita (Figura 2.6). La estructura cristalina hexagonal de la wurzita pertenece a la clase C_6V^4 en la notación Schoenflies. La celda primitiva unitaria del ZnO contiene dos átomos en su base, donde cada ion de Zn está rodeado por cuatro iones de O en una coordinación tetraédrica y viceversa. Esta coordinación tetraédrica es la que da origen a polaridad cristalográfica a lo largo del eje de la estructura hexagonal. Esta polaridad es responsable de algunas de las propiedades del ZnO , incluyendo su piezoelectricidad y polarización espontánea y es también un factor clave en el crecimiento cristallino y la generación de defectos.

Además de causar la polaridad intrínseca en el cristal de ZnO , la coordinación tetraédrica de este compuesto es el indicador de la presencia de un enlace covalente sp^3 . Además, el enlace Zn-O posee un fuerte carácter iónico, por lo que el óxido de zinc recae en la línea divisora entre compuestos iónicos y covalentes.

Los parámetros de la red de la celda unitaria hexagonal de ZnO que son comúnmente medidos por difracción de rayos X (XRD) son $a = 3,25\text{Å}$ y $c = 5,20\text{Å}$ teniendo entonces que la razón $c/a = 1,6$ en la celda wurzita ideal. La variación de los parámetros de red depende de la concentración de átomos externos, defectos, esfuerzos y de la temperatura [35].

2.6.2. Propiedades eléctricas

El ZnO es un semiconductor intrínseco tipo n debido a la desviación de la estequiometría y la presencia de defectos intrínsecos tales como vacancias de oxígeno (V_O), intersticios de zinc (Zn_i) y vacancias de zinc (V_{Zn}).

Las propiedades eléctricas del *ZnO* son difíciles de cuantificar debido a la gran diferencia que existe entre muestra y muestra. La concentración de portadores de carga depende mucho de la calidad del material, pero es de aproximadamente 10^{16} cm^{-3} . La energía de unión del excitón es de 60 meV a 300K, razón por la cual el *ZnO* es atractivo para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos. La masa efectiva del electrón es de $0.25m_0$ mientras que la masa efectiva del hueco es de $0.59m_0$ [36].

Como un material semiconductor de band gap grande, el *ZnO* ha atraído mucho la atención por las ventajas electrónicas implicadas, entre las cuales se encuentran; operación en altas temperaturas y altas potencias, baja generación de ruido, altos voltajes de ruptura y la posibilidad de soportar altos campos eléctricos.

El dopaje del *ZnO* proporciona un método para controlar su estructura, y en consecuencia controlar sus propiedades ópticas, eléctricas, y magnéticas, lo cual lleva a la variación de distintas propiedades en el material, incluyendo el valor del band gap, su transparencia, ferromagnetismo, piezoelectricidad, etc([34], [37]).

El dopaje del *ZnO* tipo-n con estados donadores, se logra reemplazando átomos con uno o más electrones en su capa externa comparado con el átomo sustituido (Zn o O) en la red de *ZnO*. En consecuencia, la sustitución con elementos del grupo III en sitios de átomos de Zn y elementos del grupo VII en sitios de átomos de O, produce *ZnO* con una alta conductividad tipo-n.

El dopaje tipo-p con estados aceptores se logra sustituyendo con átomos del grupo I en sitios de Zn y con átomos del grupo V en los sitios de O. A pesar de que el *ZnO* dopado tipo-n puede ser obtenido con relativa facilidad, los esfuerzos para obtener condiciones de dopaje tipo-p en el *ZnO* continúan debido a la baja solubilidad, energías de ionización y de formación mucho más altas de los dopantes tipo-p [38].

Las impurificaciones donadoras con elementos del grupo III (Al, Ga, In) se encuentran bien estudiadas y son capaces de producir concentraciones de portadores de carga del orden de 10^{20} cm^{-3} . Este tipo de impurificaciones en el *ZnO* producen óxidos conductores transparentes (transparent conductive oxides, TCOs) de gran calidad. En este trabajo se depositaron películas delgadas de óxido de zinc dopadas con aluminio (*ZnO:Al* o AZO).

2.6.3. Propiedades ópticas

Puesto que la síntesis de cristales de *ZnO* puede llevarse a cabo por diferentes metodologías, se tiene que los tamaños de éstos pueden ir desde las decenas de nm hasta unos pocos cm, por lo que las propiedades ópticas varían enormemente.

Las propiedades de luminiscencia del *ZnO* pueden ser determinadas utilizando fotoluminiscencia (PL). El espectro de fotoluminiscencia típico del *ZnO* (nanoestructurado) se compone de dos regiones, que son una región de emisión UV y una región de emisión en el visible (Figura 2.7). La emisión en el UV se localiza cerca del borde de absorción del material (3.35 eV [39]) y se debe a la recombinación de excitones o a recombinaciones banda-banda. Cuando se tiene *ZnO* altamente cristalino, la emisión UV es alta en comparación con la emisión en la región visible [40]. La segunda región corresponde a longitudes de onda en el espectro visible, generalmente localizada en la zona del color verde. El origen de la banda en el color verde se atribuye a diversas impurezas y defectos en la red de *ZnO* [35].

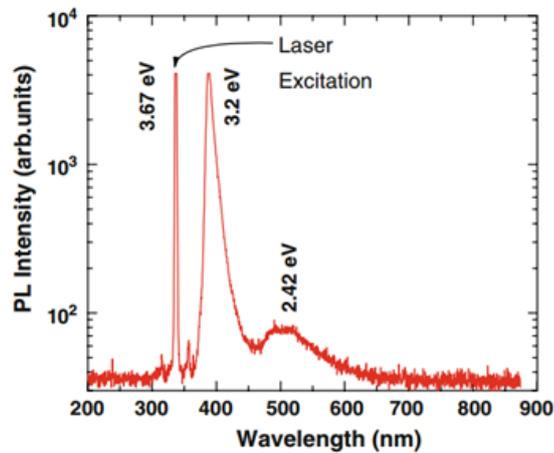


Figura 2.7: Espectro de fotoluminiscencia de nanoalambres de ZnO [40].

De acuerdo a lo reportado en la literatura, la luminiscencia verde se asocia a la emisión simultánea de diversos centros de luminiscencia, entre los cuales se encuentran: vacancias de zinc (V_{Zn}), vacancias de oxígeno (V_O), iones de Zn intersticiales (Zn_i), antisitios de oxígeno (Zn_o) y transiciones ($Zn_i \rightarrow V_{Zn}$) [41]. Por tanto, es común que en la literatura se asocie el incremento en intensidad de esta emisión a una mayor concentración de defectos. Sin embargo aún no se comprende completamente el mecanismo que da origen a esta banda [42].

La dinámica de red de un cristal único de ZnO puede ser estudiada empleando la técnica de espectroscopia Raman. En un cristal wurzita de ZnO, los cuatro átomos por celda unitaria corresponderán a los 12 modos fonónicos. Los modos son: uno longitudinal acústico (LA), dos transversales acústicos (TA), tres longitudinales ópticos (LO) y seis ramas transversales ópticas (TO). En la tabla 2.2 se presentan los modos Raman más comunes reportados por varios autores determinados para un cristal de ZnO a temperatura ambiente [29].

Modo fonónico	Valor (cm^{-1})
E_2^{low}	101
E_2^{high}	437
$TO(A1)$	380
$LO(A1)$	574
$TO(E1)$	591

Tabla 2.2: Modos Raman cristal de ZnO a temperatura ambiente [29]

CAPÍTULO 3

Aplicaciones

En años recientes, la contaminación global, la demanda energética y el tratamiento de enfermedades han consideradas dentro de las problemáticas más apremiantes a resolver. En dichas problemáticas, los óxidos metálicos semiconductores son candidatos prometedores para la remediación ambiental, la generación de hidrógeno a partir de la hidrólisis de agua, la captura de dióxido de carbono, dispositivos emisores de luz (LEDs), celdas sensibilizadas por colorante (DSSC) así como también su uso en biosensado óptico para la detección temprana de enfermedades 3.1. La aplicación de estos materiales está en proceso de convertirse en una de las áreas más activas de investigación, abordada desde distintas disciplinas tales como catálisis, fotoquímica, electroquímica, química orgánica e inorgánica, fisicoquímica, física, medicina entre otras. Muchos semiconductores binarios como el TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS y ZnS han sido utilizados debido a una favorable combinación de sus estructuras electrónicas, propiedades de absorción de luz, transferencia de carga y vida media de sus estados excitados.

Hoy en día el óxido de zinc ha emergido en estas áreas de investigación como un candidato líder debido a su naturaleza no tóxica, bajo costo de producción, alta eficiencia fotocatalítica, intensa luminiscencia y absorción en ultravioleta. Debido a las altas relaciones de aspecto, grandes áreas superficiales y el confinamiento estructural en las dimensiones radiales, las nanoestructuras 1D de ZnO han demostrado tener propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, químicas, fisicoquímicas y de superficie novedosas[43]. Tales propiedades sugieren una aplicación directa en nanodispositivos.

En este trabajo se presenta la síntesis de nanoalambres de ZnO cuyas propiedades ópticas (luminiscencia en el visible y señales Raman) son aprovechadas para su aplicación en biosensado óptico para la detección de DNA.

3.1. Biosensado

Los biosensores son dispositivos analíticos para la detección selectiva de distintos analitos. El biosensor contiene una capa bioselectiva, que reacciona a una determinada biomolécula (por ejemplo: ácido úrico, urea, albúmina, inmunoglobulina, DNA, RNA, células cancerígenas), así como también un transductor que transforma la interacción biológica en una señal física (óptica, química, eléctrica, térmica, etc) [47]. El tipo de transductor determina la metodología de las mediciones del biosensor, las condiciones y las limitantes del dispositivo [48].

Recientemente, se ha mostrado mucho interés por parte de la comunidad científica sobre el

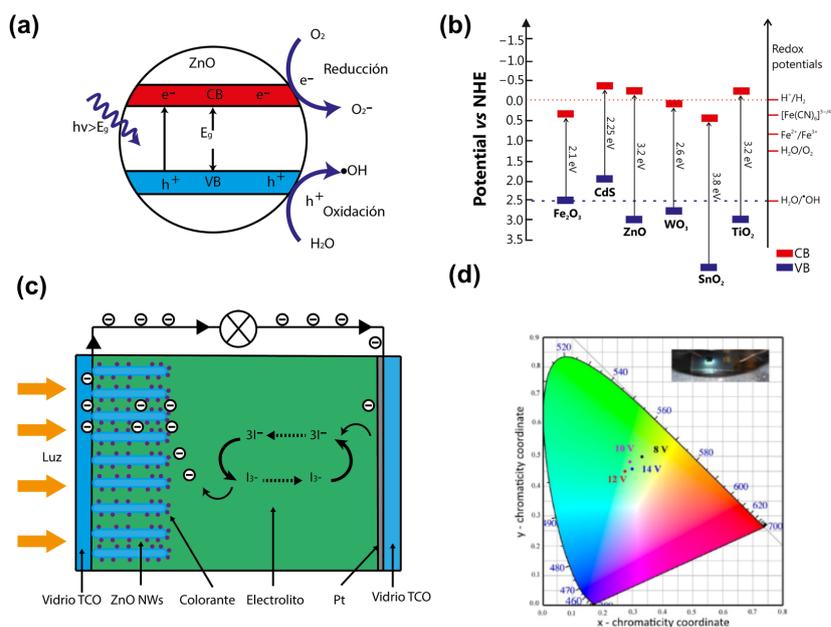


Figura 3.1: (a) Mecanismo de hidrólisis fotocatalítica del agua. (b) Posición de las bandas de valencia y de conducción de distintos semiconductores empleados en producción fotocatalítica de hidrógeno [44]. (c) Diagrama del proceso fotoelectroquímico de una celda DSSC[45]. (d) Coordenadas de cromaticidad CIE de la emisión de luz desde el LED NWs ZnO/GaN[46].

uso de materiales nanoestructurados como biosensores. Esto se debe a que sus dimensiones se encuentran en la misma escala que la de la mayoría de los biocomponentes por lo que es posible emplearlos como capa bioselectiva. Los efectos de superficie en las nanoestructuras son causados debido a su pequeño tamaño, estructura superficial, carga y alta razón superficie/volumen. El control de estos parámetros impone un reto para la implementación de los sistemas nanoestructurados en aplicaciones de biosensado[49, 50].

En la actualidad, las plataformas de biosensado más desarrolladas son las que emplean transductores eléctricos [51] y electroquímicos [52]. Los eléctricos, en particular aquellos que se basan en transistores de efectos de campo (FET) muestran un alto umbral de detección pero requieren un proceso adicional de litografía, lo que hace que estos dispositivos sean más complejos y caros.

Los dispositivos electroquímicos han mostrado un alto nivel de detección así como el viable escalamiento a la producción en masa. Sin embargo, requieren un agente oxidante/reductor adicional (colorante o enzimas de etiquetamiento) lo que hace más complicados estos sistemas. Además, el desempeño de estos sistemas puede verse muchas veces influenciados por el pH de las muestras a analizar.

Recientemente, los biosensores ópticos han atraído mucha atención debido a su alto umbral de detección y su concepto libre de marcadores. Los biosensores ópticos basados en absorbancia, fotoluminiscencia y resonancia de plasmón de superficie (SPR) se consideran la siguiente generación de dispositivos de detección para uso diario [48].

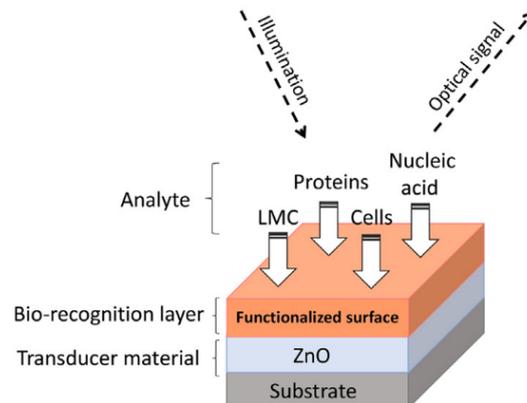


Figura 3.2: Esquema de un biosensor óptico basado en ZnO [48]

3.1.1. Biosensores ópticos

En un biosensor óptico, el sistema de detección biológico se encuentra conectado a un transductor óptico, por lo que la señal con la cual se mide el cambio en el sistema se basa en absorción, luminiscencia o reflectancia[53].

Los biosensores ópticos pueden ser clasificados en dos tipos: de detección óptica directa y de detección óptica indirecta. Biosensores basados en efecto de resonancia plasmónica de superficie (Surface Plasmon Resonance: SPR), elipsometría, reflectometría, interferometría o fotoluminiscencia, son ejemplos de sistemas con detección directa. Biosensores de detección indirecta (sistemas con marcadores) se basan en fluorescencia, Surface Enhanced Raman Scattering (SERS), fotoluminiscencia de puntos cuánticos (utilizados como marcadores), entre otros. La diferencia entre estos dos grupos, es que en el caso de la detección directa uno mide las propiedades del transductor, mientras que en el segundo caso, se utilizan los marcadores incorporados al sistema (colorantes fluorescentes) para hacer la detección del analito deseado [19].

El diagrama de un biosensor óptico se muestra en la figura 3.2. La luz de la fuente que alcanza la superficie produce una señal óptica que es medida antes y después de la fijación de la capa bioselectiva, así como también después de la interacción con los analitos. Los cambios en la señal óptica, resultado de la absorción del analito deseado, permiten obtener la dependencia de la señal del biosensor contra la concentración del analito.

La capa biosensora, se obtiene mediante la inmovilización de un elemento de reconocimiento biológico (encima, proteína receptora, receptor celular, etc) en la superficie del transductor. Esta capa funciona como un receptor para fijar el analito (proteína, ácido nucleico, célula). Los parámetros de superficie del transductor (área superficial efectiva, porosidad, aspereza) junto con las propiedades físicas y químicas (carga superficial, energía, valencia, grupos funcionales) afectan la formación de biointerfase[54].

Entre los analitos más empleados en la tecnología de biosensores se encuentran:

- Compuestos pequeños: ácido úrico, urea, dopamina, oxitocina, 4-amino-benicothiol, riboflavina.

- Proteínas: albumina, inmunoglobulina
- Ácidos nucleicos: DNA, RNA
- Células: células cancerígenas

3.1.2. ZnO como biosensor

Los biosensores requieren un material específico con propiedades ópticas y eléctricas (absorción, luminiscencia intensa, reflectancia, movilidad electrónica) que permitan la eficiente transformación de la interacción biológica a una señal física. Dentro de los distintos materiales, los óxidos metálicos semiconductores son atractivos candidatos para aplicaciones de biosensado, puesto que poseen las propiedades físicas necesarias, así como biocompatibilidad.

Particularmente, las propiedades ópticas del ZnO lo hacen un buen candidato para aplicaciones de biosensado. Películas nanoestructuradas de ZnO han sido ampliamente usadas como plantillas en biosensores electroquímicos demostrando una buena sensibilidad y un bajo límite de detección [52], mientras que sistemas de nanoalambres y nanobarras de ZnO han sido usadas como elemento de detección en biosensores tipo FET [55].

La necesidad de utilizar nanoestructuras 1D como elementos activos en sensores deriva de la necesidad de alcanzar umbrales cada vez más bajos en los niveles de detección. La mayor ventaja de utilizar estas estructuras, se debe al aumento en la sensibilidad de los dispositivos debido a la alta relación superficie-volumen.

Las ventajas de las técnicas de crecimiento cristalino del ZnO nos permiten obtener nanoestructuras de distintos tamaños, formas y propiedades que pueden desempeñar un papel fundamental en la inmovilización efectiva de las biomoléculas. Además de la alta relación superficie-volumen, la posible modificación de su superficie y sus peculiares propiedades de transporte electrónico, son propiedades favorables para la mejor fijación y detección de las biomoléculas objetivo[56].

Funcionalización del ZnO y formación de la capa biosensible

Formar una capa biosensible estable es una tarea fundamental para obtener un dispositivo con un buen desempeño. Se ha encontrado que el ZnO tiene un alto punto isoeléctrico (pH 9.1) [57], lo que hace atractivas a las nanoestructuras de ZnO para fijar moléculas orgánicas en su superficie. Es importante señalar que la morfología y las propiedades de las nanoestructuras juegan también un importante papel en el proceso de fijación.

De acuerdo con North [58], el proceso de interacción entre las biomoléculas y la superficie sólida se considera un proceso de adsorción. Dicho proceso depende de factores como la rugosidad, el grosor, la cantidad y tipos de defectos superficiales y la compatibilidad fisicoquímica entre las biomoléculas y la superficie de la nanoestructuras.

Saha y Gupta[59] reportan que las películas delgadas de ZnO con mayor tensión interna, empleadas como biosensores electroquímicos, presentan una mayor sensibilidad a la glucosa debido a una mejor transferencia de carga. Cao [60] reporta que las nanoestructuras de ZnO con una mayor área superficial presentan una mejor fijación del DNA en su superficie. Sang reporta la influencia de la morfología de nanobarras de ZnO en la respuesta del biosensor. Las nanobarras de ZnO pre-

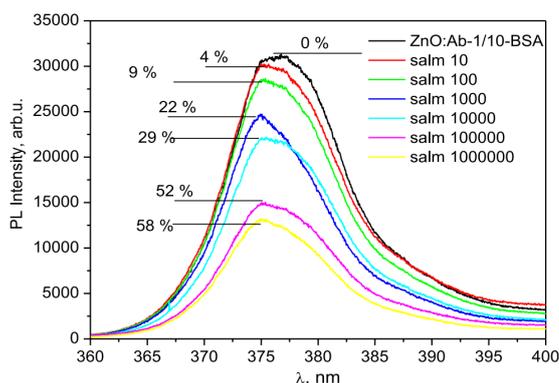


Figura 3.3: Respuesta óptica de la banda PL NBE a *Salmonella spp* en diferentes concentraciones [61].

sentaban diferentes relaciones de aspecto, teniendo una mejor adsorción de las proteínas objetivo en los sistemas con una mayor área superficial[7].

Biosensores de respuesta fotoluminiscente

Como ya se mencionó anteriormente, la fotoluminiscencia es una técnica simple que permite la caracterización de materiales. La fotoluminiscencia de nanoestructuras semiconductoras es un fenómeno que se encuentra ampliamente estudiado hasta la fecha, en particular el tipo de defectos responsables de la existencia de determinadas bandas de emisión. Por tanto, a partir de un cambio en las bandas PL producto de un cambio biológico en la superficie del material, uno puede determinar los defectos que actuaron como centros de adsorción [48].

Los cambios en la emisión PL de determinados materiales nanoestructurados pueden ser utilizados para la detección y cuantificación de ciertos analitos en la biointerfase. El principio de funcionamiento de un biosensor PL se basa en el cambio de la emisión PL antes y después de la inmovilización e interacción del analito con sitios selectivos del material activo.

En 2014 Vieter et. al.[61] desarrollo biosensores PL basados en nanopartículas de TiO_2 y nanobarras de ZnO (57 ± 9 nm de diámetro y 470 ± 30 nm de longitud) altamente sensibles para la detección de antígenos de *Salmonella spp*. Las nanobarras mostraron dos bandas de emisión PL a temperatura ambiente centradas en 376 y 520 nm. La primera de estas bandas comúnmente se encuentra reportada en la literatura como NBE por sus siglas en inglés (near band edge excitonic), mientras que la segunda se conoce como banda DLE (deep-level emission)[62]. La capa biosensible fue preparada mediante la inmovilización de anticuerpos anti-Salmonella a partir de soluciones líquidas en la superficie del ZnO. Posterior a la adición de antígenos de Salmonella, se encontró que la intensidad de PL disminuía proporcionalmente a sus concentraciones en el rango de 10^2 - 10^6 células/ml (Figura 3.3).

Se ha encontrado que las vacancias de oxígeno en la superficie del ZnO actúan como sitios de adsorción formando puentes de enlace con moléculas orgánicas. Las moléculas orgánicas pueden ser ancladas a la del ZnO a través de ácido fosfórico o grupos carboxilato. Debido a estos resultados, la emisión PL se considera un método altamente sensible y selectivo para la detección de biomoléculas. El control de la fotoluminiscencia de nanoestructuras de ZnO es una forma muy efectiva y productiva de registrar la formación de complejos específicos. Dicha ventaja puede ser aprovechada para la futura optimización de biosensores basados en las nanoestructuras ZnO.

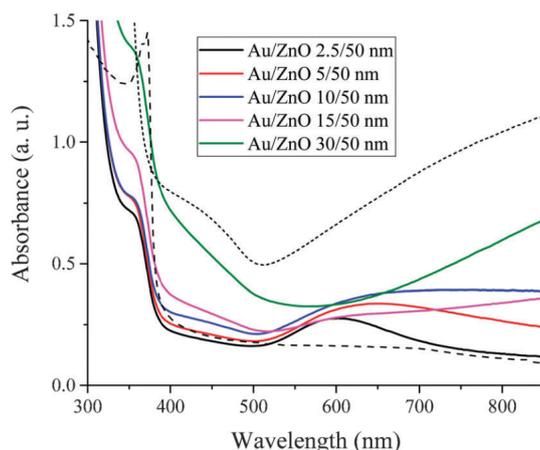


Figura 3.4: Espectros de absorción UV-Vis de nanoestructuras de Au – ZnO con diferentes espesores de oro[63].

Biosensores basados en SPR

Esta clase de biosensores aprovechan el fenómeno de resonancia plasmónica de superficie (SPR) introducida al sistema mediante la adición de nanoestructuras de metales nobles. Nanopartículas de Au y Ag se utilizan en dispositivos SPR debido a la absorción que presentan en el rango visible. La combinación de ZnO con nanopartículas metálicas induce modificaciones en la estructura, propiedades eléctricas y ópticas de los nanocompuestos [63].

Según lo reportado por Viter et al, el depósito de nanoacapas de ZnO sobre los nanoclusters de Au tiene un efecto sobre la emisión PL del sistema así como en la posición y la intensidad de los picos de SPR(Figura 3.4). Debido a la barrera de Schottky en la interfaz entre ZnO y Au, se produce la transferencia de electrones desde la banda de conducción del ZnO hacia el Au. Dicho fenómeno podría aumentar el número de electrones que participarán en la interacción con las biomoléculas en el dispositivo SPR [63].

Otro biosensor SPR fue desarrollado por Wang [64] utilizando nanocompuestos ZnO – Au para la detección de IgG de conejo. Los nanocompuestos ZnO-Au se unen a las proteínas mediante enlaces covalentes para construir una sonda para el analito objetivo. Bajo las condiciones optimizadas, el biosensor desarrollado exhibe una respuesta satisfactoria a la IgG de conejo en el rango de concentración de $0.15\text{--}20.00\ \mu\text{g ml}^{-1}$.

Biosensores basados en señal SERS

Las nanoestructuras ZnO y ZnO/metal han sido utilizadas como plantillas para SERS [65]. El aumento de la señal de intensidad Raman de las moléculas orgánicas, adsorbidas en la superficie de ZnO se debe a la transferencia de carga entre ZnO y las especies adsorbidas según lo reportado por Sivashanmugan et al [65] (Figura 3.5).

Los biosensores SERS desarrollados han sido empleados para la detección de ácido úrico, dopamina y ácido ascórbico en pacientes con Parkinson mostrando una respuesta lineal en un rango de concentraciones entre $1\ \mu\text{M}$ a $100\ \text{nM}$ [66]. Trabajo para detección de células cancerígenas también ha sido realizado. El incremento de la señal Raman se debe a la interacción célula-

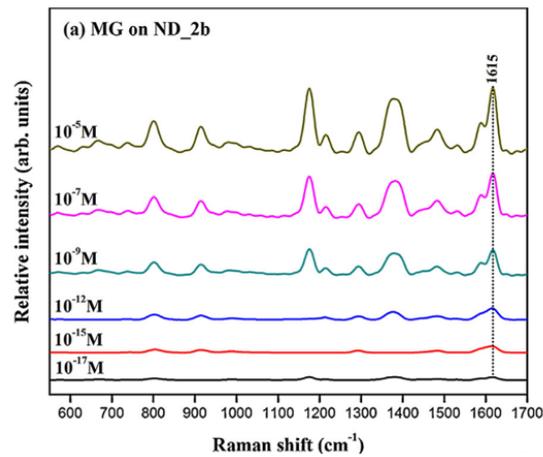


Figura 3.5: Señal SERS de nanodomos de ZnO-Ag empleados en la detección de verde malaquita (MG) en concentraciones 10^{-17} a 10^{-5} M utilizando la excitación de un láser de 633 nm[65].

ZnO/Au[67]. Aunque se ha realizado un buen trabajo en el desarrollo de biosensores SERS utilizando nanoestructuras de ZnO, se opina que la cuestión de selectividad es un problema a resolver [48]. En los trabajos reportados en [65, 66], no se tiene la presencia de una capa bioselectiva. En el futuro, es necesario que el principio de detección sea modificado para poder tener una detección selectiva de biomoléculas.

CAPÍTULO 4

Objetivos

Hipótesis

- La variación en los parámetros de crecimiento VLS (Temperatura del sustrato, gas de arrastre, reductor carbotérmico) permitirá modular la estructura, morfología y las propiedades optoelectrónicas de las nanoestructuras de ZnO.
- La funcionalización de secuencias de DNA en la superficie de los nanoalambres provocará un cambios en las propiedades optoelectrónicas del sistema que podrán ser utilizados como señales de biosensado.

Objetivo general

- Determinar la repercusión de las distintas variables involucradas en la técnica de crecimiento VLS de nanoalambres de ZnO, sobre sus propiedades morfológicas, estructurales y optoelectrónicas. Evaluar la aplicación de las nanoestructuras obtenidas en un biosensor óptico de DNA.

Objetivos particulares

- Determinar el papel de la temperatura del sustrato respecto a la tasa de crecimiento de las nanoestructuras de ZnO
- Evaluar el efecto del O_2 y del reductor carbotérmico empleado en el crecimiento VLS sobre la morfología de NWs de ZnO obtenidos.
- Llevar a cabo la caracterización óptica de las muestras sintetizadas bajo la matriz de trabajo, asociando emisiones de fotoluminiscencia con determinados defectos puntuales en la red de ZnO.
- Realizar la funcionalización de NWs de ZnO con cadenas de DNA y estudiar el efecto producido sobre la respuesta óptica del material.

CAPÍTULO 5

Metodología Experimental

5.1. Síntesis de las muestras

Como ya se mencionó anteriormente, en este proyecto se empleó la técnica de crecimiento VLS para la obtención de nanoalambres de ZnO. Usualmente, esta técnica requiere el previo depósito de una película delgada del material que se desea nanoestructurar, comúnmente referida como capa semilla. Posteriormente, se deposita otra película delgada de un catalizador metálico, la cual facilita la formación de centros de nucleación para el crecimiento de los nanoalambres. Finalmente, un tratamiento térmico en presencia de una atmósfera adecuada nos permite obtener las nanoestructuras con la morfología deseada.

El procedimiento experimental de síntesis queda resumido en el esquema Figura 5.1. A continuación se desarrollan los detalles de cada una de las etapas experimentales.



Figura 5.1: Esquema del procedimiento experimental para la obtención de nanoalambres de ZnO.

5.1.1. Depósito de capa semilla

Para facilitar el crecimiento de las nanoestructuras de *ZnO* se depositó una película delgada de *ZnO* dopada con aluminio (AZO) la cual desempeña el papel de capa semilla. Las películas delgadas de *ZnO:Al* se obtuvieron usando un sistema de RF sputtering. Los depósitos se realizaron sobre sustratos de silicio cristalino ((100) tipo "n" de alta resistividad) y de cuarzo. El proceso de limpieza de los sustratos previo al depósito se muestra en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Proceso de limpieza de sustratos.

Procedimiento	Silicio	Sonicador	Cuarzo	Sonicador
1º baño	Agua y Jabón	*	Solución de ácido nítrico al 1%	5min
2º baño	Agua desionizada	*	Acetona	5min
3º baño	Tricloroetileno	5min	Alcohol isopropílico	5min
4º baño	Agua desionizada	5min	Agua desionizada	5min
5º baño	Acetona	5min	Agua desionizada	*
6º baño	Alcohol isopropílico	5min	*	*
7º baño	Solución P	30 s	*	*
8º baño	Agua desionizada	*	*	*
9º baño	Alcohol isopropílico	*	*	*

Todos los depósitos se hicieron utilizando el equipo de sputtering del laboratorio MAVER bajo las condiciones de trabajo que se muestran en la Tabla 5.2. Previo al depósito de las películas, se realizó la limpieza de la cámara utilizando acetona y gasa para eliminar residuos de depósitos previos. El vacío primario (10^{-2} Torr) se alcanzó utilizando una bomba mecánica mientras que el alto vacío (10^{-5} Torr) utilizando una bomba turbomolecular.

La presión base que se manejó en todos los depósitos fue de $(7.5 \pm 0.38) \times 10^{-5}$ Torr utilizando siempre como gas de trabajo Ar de alta pureza. La presión de trabajo que se alcanzó al introducir Ar en la cámara fue de $(9.0 \pm 0.45) \times 10^{-3}$ Torr. Estabilizadas estas condiciones de trabajo, se procedió a encender la fuente de alimentación del magnetron a una potencia de (45 ± 0.9) W, dando comienzo así a la formación del plasma y el proceso de sputtering del material a depositar.

Tabla 5.2: Condiciones de depósito de la capa semilla en el equipo de sputtering.

Gas de trabajo	Ar	Tiempo deposito	60 min
Potencia	(45 ± 0.9) W	Temperatura	Ambiente
Presión de trabajo	$(9.0 \pm 0.45) \times 10^{-3}$ Torr	Presión base	$(7.5 \pm 0.38) \times 10^{-5}$ Torr
Blanco	AZO	Espurreo de limpieza	5 min

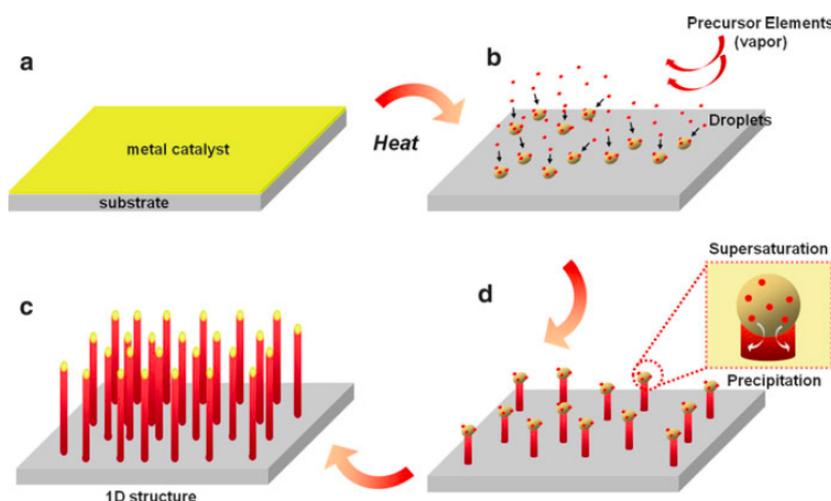


Figura 5.2: Proceso de crecimiento VLS para la obtención de nanoestructuras 1D [68].

5.1.2. Depósito de metal catalizador

En el desarrollo de este trabajo se emplearon películas delgadas de Au como metal catalizador para el crecimiento VLS de las nanoestructuras. El depósito de dichas películas se hizo por la técnica de DC sputtering empleando el equipo Cressington del laboratorio MAVER. Con este equipo se alcanzó una presión base de $(3.75 \pm 0.11) \times 10^{-2}$ Torr para posteriormente introducir Ar como gas de trabajo hasta tener una presión de $(7.50 \pm 0.22) \times 10^{-2}$ Torr. El plasma se generó utilizando una corriente directa de (20.0 ± 0.4) mA.

El sistema tiene implementado un sensor de cuarzo capaz de terminar el grosor de la película depositada indicando al equipo la densidad del material que se está depositando ($\text{Au } 19.3 \text{ g/cm}^3$). En promedio los depósitos tenían una duración de 20 segundos obteniendo películas de Au de (4.0 ± 0.1) nm. Las condiciones de depósito quedan resumidas en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Condiciones de depósito de catalizador metálico.

Gas de trabajo	Ar	Tiempo depósito	20 s
Corriente	(20 ± 0.4) mA	Temperatura	Ambiente
Presión de trabajo	$(7.50 \pm 0.22) \times 10^{-2}$ Torr	Presión base	$(3.75 \pm 0.11) \times 10^{-2}$ Torr
Blanco	Au	-	-

5.1.3. Crecimiento VLS

Para llevar a cabo el crecimiento VLS de los NWs de ZnO es necesario tener una temperatura suficiente para que el compuesto precursor pase a una fase gaseosa, para su posterior incorporación en las nanogotas de Au que se forman en la superficie de la capa semilla (Figura 5.2).

La temperatura en la que el ZnO pasa a la fase gaseosa es 1975°C [29]. Ya que no es posible alcanzar estas temperaturas con el horno de alta temperatura del laboratorio, se hizo una mezcla

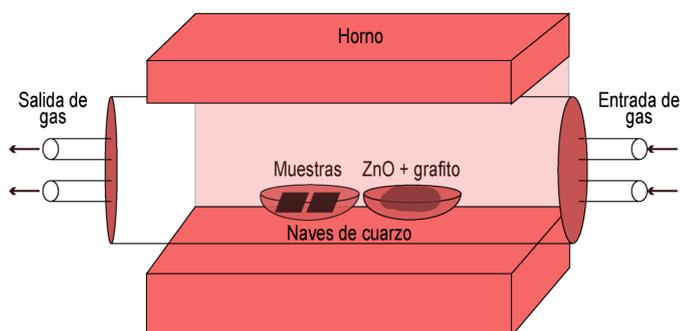


Figura 5.3: Arreglo experimental crecimiento VLS/tratamiento térmico en horno de alta temperatura.

de polvos ZnO:grafito en una relación 1:1 para producir una reducción carbotérmica y así alcanzar el punto de evaporación de la mezcla a 950°C .

Tabla 5.4: Variables consideradas durante el crecimiento VLS.

Variables	Símbolo
Temperatura mezcla de precursores	T_p
Temperatura del sustrato	T_s
Gas de arrastre	$Ar, Ar + O, N$
Reductor carbotérmico	Grafito, Carbono activado
Cantidad de mezcla	m_m
Relacion ZnO:C	1 : n
Flujo de Arrastre	Q
Tiempo de crecimiento	t

La mezcla de precursores se preparó incorporando (100.00 ± 0.02) mg de ZnO en polvo y (100.00 ± 0.02) de grafito en un mortero de ágata utilizando (0.10 ± 0.02) ml de isopropanol como disolvente. Cuando el alcohol se evaporó, se obtuvo una mezcla homogénea ZnO+grafito. Posteriormente, se realizaba el tratamiento térmico en un horno de alta temperatura. El horno consta de un tubo de cuarzo, dentro del cual se introdujeron dos naves de cuarzo. Una de estas llevaba las muestras capas semilla AZO+Au sobre las que crecieron los NWs, mientras que la otra llevó la mezcla de los precursores (Figura 5.3).

En a uno de los extremos del tubo, se conectó la entrada de gas de arrastre (Ar, N, O, o bien mezclas de estos), mientras que al otro extremo se colocó una trampa de agua que permite recolectar los residuos gaseosos del crecimiento. Se colocaron las naves de cuarzo de tal manera que el vapor de la mezcla fuese desplazado hacia las muestras capas semilla por el flujo del gas (configuración down-stream) tal como se esquematiza en la Figura 5.3.

En las tablas 5.4 y 5.5 se muestran las variables consideradas durante los crecimientos así como la matriz de experimentos seguida durante el desarrollo de este proyecto. Como se puede ver en la

tabla 5.5, dentro de una misma serie se tienen muestras con distintos tiempos de crecimiento. En la parte de resultados, las caracterizaciones por muestra se reportaran poniendo la letra de la serie a la que pertenece seguida por el tiempo en minutos que duró el crecimiento. De esta manera por ejemplo, una muestra de la serie C con un tiempo de crecimiento de 60 minutos se reportara como C60.

Tabla 5.5: Matriz de experimentos realizados

Variabes	Serie A	Serie B	Serie C	Serie D	Serie E	Serie F
$T_p(^{\circ}C)$	900	950	950	950	950	950
$T_s(^{\circ}C)$	900	950	950	400	950	950
Gas de arrastre	Ar+O	Ar+O	Ar	Ar+O	N	Ar+O
Reductor carbotérmico	Grafito	Grafito	Grafito	Grafito	Grafito	Carbono activado
$m_m(mg)$	200	200	200	200	200	200
Relación ZnO:C	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
$Q(sccm)$	500	500	500	500	500	500
$t(min)$	60	60	60	60, 45	60	60

5.2. Caracterización de las muestras

Se realizaron caracterizaciones morfológicas, estructurales, ópticas y electrónicas de las muestras obtenidas durante todas las etapas de síntesis así como en su posterior implementación en aplicaciones prácticas. A continuación se mencionan las técnicas que se utilizaron para cada una de estas caracterizaciones, la información que se deseaba obtener de ellas además de las especificaciones de los equipos empleados para las mediciones.

5.2.1. Caracterizaciones morfológicas y estructurales

5.2.1.1. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de Rayos X es una técnica de caracterización no destructiva que permite determinar la estructura cristalina de los compuestos que conforman a una muestra. El principio físico de la técnica se basa en la interacción que tienen los Rayos X con los planos cristalográficos de la muestra, produciendo fenómenos de interferencia constructiva y destructiva a determinados ángulos de incidencia. La ecuación que relaciona los ángulos en los cuales se produce la difracción, la distancia entre una familia de planos cristalográficos y la longitud de onda de los rayos X incidentes se conoce como ecuación de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (5.1)$$

Donde los subíndices h,k,l son los índices cristalográficos de la familia de planos que genera la difracción en el ángulo θ . Con la información obtenida de XRD es también posible calcular el tamaño de cristalita utilizando un análisis de Scherrer a través de la siguiente ecuación.

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (5.2)$$

Donde τ es el tamaño promedio de cristalita, λ la longitud de onda de los rayos X empleados, $K=0.9$ el factor de forma, β el semiancho del pico de difracción a analizar y θ el ángulo de Bragg.

Experimentalmente, se empleó el difractómetro Rigaku Ultima IV (haz rasante) así como el difractómetro Bruker D8 Advance (polvos), ambos equipos del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de las muestras depositadas sobre Si. Los equipos utilizan un ánodo de Cu para la producción de rayos X, por lo que la longitud de onda con la que se trabajó fue $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Se hicieron barridos desde $2\theta = 25^\circ$ hasta $2\theta = 65^\circ$ a una velocidad de $1^\circ/\text{min}$.

5.2.1.2. Microscopio electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite la observación y la caracterización de superficies de materiales orgánicos e inorgánicos a una escala local. En esta técnica el área a ser analizada es irradiada con un rayo de electrones finamente enfocado. El tipo de señales que se producen cuando los electrones impactan con la superficie de la muestra incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos X característicos y fotones de distintas energías. Estas señales pueden utilizarse para determinar varias características de la muestra (composición, topografía superficial, cristalografía, etc). Dependiendo de la información que se desee recolectar se emplean diferentes tipos de detectores.

Para obtener imágenes de SEM de las muestras se utilizó el microscopio electrónico JEOL 7600 con los detectores de electrones secundarios (SEI) y retrodispersados (LABe). Las imágenes se tomaron con electrones con 10.0 KeV de energía, permitiendo obtener ampliaciones desde los 100 000x, hasta los 10 000x.

5.2.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la microscopía electrónica de transmisión a diferencia de otras microscopías, se requiere que los electrones pasen a través de la muestra e interactúan con sus átomos. Como resultado de dichas interacciones los electrones son dispersados. Dicha dispersión puede ser un proceso elástico o inelástico. Para la información estructural se analizan electrones dispersados elásticamente con ángulos de dispersión pequeños.

Para obtener las micrografías se utilizó el microscopio electrónico de transmisión JEM-9320 del laboratorio LUME del IIM.

5.2.2. Caracterizaciones optoelectrónicas

5.2.2.1. Espectroscopia de fotoluminiscencia(PL)

Los fenómenos en los cuales se involucra la absorción de energía y su posterior emisión en forma de luz se catalogan bajo el término general de luminiscencia. Cuando la excitación es generada por la absorción de fotones el proceso se conoce como fotoluminiscencia. El fenómeno ocurre cuando un haz de luz de suficiente energía es enfocado sobre la superficie del material. Como resultado los electrones son excitados a estados permitidos de mayor energía. Cuando estos electrones regresan a su estado de equilibrio, el exceso de energía es liberado mediante la emisión de luz con energía E_γ igual a la diferencia entre el estado de equilibrio y el estado excitado.

Dentro de la información que podemos obtener de los espectros de fotoluminiscencia se encuentra, la determinación del band gap del material, localización de niveles energéticos producidos por impurezas o defectos, la comprensión de los mecanismos de recombinación, etc ([69] y [70]).

Las mediciones de fotoluminiscencia se realizaron a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro Acton Research, SpectraPro 2500i. La fuente de excitación empleada fue un láser de Helio-Cadmio (He-Cd) marca Kimmon (325nm, 3.82 eV y 16.2 mW). Se realizaron mediciones en el intervalo de 350 a 700 nm.

5.2.2.2. Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La espectrofotometría UV-Visible es una técnica basada en la absorción de la radiación ultravioleta y visible por parte de los átomos de un material. Esta absorción provoca transiciones electrónicas desde la banda de valencia (BV) hacia estados en la banda de conducción (BC). La variación de la longitud de onda (y por tanto de la energía) incidente provoca transiciones entre diferentes estados. Además, simultáneamente al fenómeno de absorción, los fenómenos de transmisión y reflexión ocurren en el material, por lo que la técnica nos permite obtener espectros de transmitancia, absorbancia y reflectancia.

Esta técnica es muy utilizada para determinar el “gap óptico” de materiales semiconductores, que en el caso de los materiales de “gap” directo corresponde a la diferencia entre el mínimo de la BC y el máximo de la BV [71]. En este trabajo se empleó el modelo de Tauc para determinar la magnitud del gap óptico de las muestras [72].

Dicho modelo asume que la relación entre los coeficientes de absorción (α), y la energía del fotón, ($E = h\nu$), para transiciones directas o indirectas, permitidas o prohibidas, está dada por la siguiente expresión:

$$(\alpha h\nu)^{(1/n)} = A(h\nu - E_g) \quad (5.3)$$

En la expresión (5.3) h es la constante de Planck, ν la frecuencia del fotón, α el coeficiente de absorción, E_g la energía del gap óptico y A una constante de proporcionalidad. El número n en el exponente, se toma considerando la naturaleza de la transición. Para el caso del ZnO tenemos una transición directa permitida por lo que $n = 1/2$.

Es posible determinar el gap de un semiconductor utilizando la relación (5.3) cuando la parte lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^{(1/n)}$ vs $h\nu$ es extrapolada para interceptar el eje de la energía en $\alpha = 0$.

Para obtener los espectros de transmitancia de las películas de las muestras, se utilizó un equipo UV-Vis Filmetrics F10-RT-UV. El equipo emplea una lámpara espectral de halógeno y otra de deuterio como fuentes de excitación luminosa en todas las longitudes de onda del espectro visible y de una serie de detectores para medir la respuesta óptica del material.

5.2.3. Caracterización composicional

5.2.3.1. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X es una técnica de espectroscopia que mide la composición elemental, la fórmula empírica, y los estados químicos y electrónicos de los elementos que conforman un material. El espectro de XPS se obtiene irradiando el material con un haz de rayos X mientras se mide simultáneamente la energía cinética (KE) y el número de

electrones que logran ser desprendidos de la superficie el material (1 a 10 nm). La señal electrónica que se obtiene incluye las contribuciones tanto fotoelectrones y las líneas electrónicas Auger.

Para realizar las mediciones de XPS se utilizó el equipo VERSAPROBE II de Physical Electronics del IIM.

5.2.3.2. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

La espectroscopia de energía dispersiva es una técnica en la que se detecta la emisión de rayos X característicos producidos en la muestra, al incidir sobre ella un haz de electrones. El proceso ocurre cuando los electrones que inciden portan la energía necesaria para detonar transiciones electrónicas en las órbitas de los átomos con los que impacta. Los electrones de las órbitas más bajas son excitados a órbitas de mayor energía. El decaimiento posterior del electrón excitado al orbital de menor energía provoca que se produzca una liberación de energía en forma de fotones de longitud de onda de rayos X. Ya que esta radiación es característica del material que es excitado, los sistemas de EDS ofrecen una manera rápida de evaluar los constituyentes químicos de una muestra.

Se utilizaron los detectores EDS del microscopio electrónico de barrido JEOL 7600 con el que se tomaron las imágenes de SEM para obtener estos espectros composicionales.

5.3. Aplicación como biosensores

Como ya se mencionó anteriormente, posterior al estudio de la síntesis de nanoalambres de ZnO, se buscó desarrollar una aplicación práctica para los sistemas obtenidos. La aplicación consistió en la implementación de los NWs como un sistema de biosensado.

Para esto, se funcionalizaron moléculas orgánicas en la superficie de los nanoalambres. Esto provocó, que cambiase la respuesta óptica del material. La muestra con nanoalambres, fue sumergida en una solución acuosa con una concentración nanomolar de una muestra de DNA (oligonucleótido tiolado-cy5) en una cámara de humedad a 42°C por dos horas. Las muestras se lavaron con SDS, agua desionizada y etanol para remover las cadenas de DNA débilmente enlazadas para finalmente ser secadas [73].

Si bien se midió el cambio en los espectros de PL de las muestras, también se midió el cambio en la señal Raman de las muestras.

5.3.0.1. Espectroscopía Raman

Cuando la radiación pasa a través de un medio transparente, las especies presentes dispersan una fracción de la luz incidente en todas direcciones. Cuando la luz difractada tiene una frecuencia distinta a la de la luz incidente se dice que sufrió una dispersión Raman. Además, dependiendo de la clase de corrimiento que presente en el espectro es posible determinar la presencia de compuestos y su estructura química en la muestra. La teoría de dispersión Raman muestra que el fenómeno se debe al mismo efecto vibracional en las moléculas asociados a la absorción de radiación infrarroja.

Los espectros Raman son adquiridos mediante la irradiación de la muestra con un láser o una fuente monocromática de radiación visible o de infrarrojo cercano. Durante la irradiación, se mide

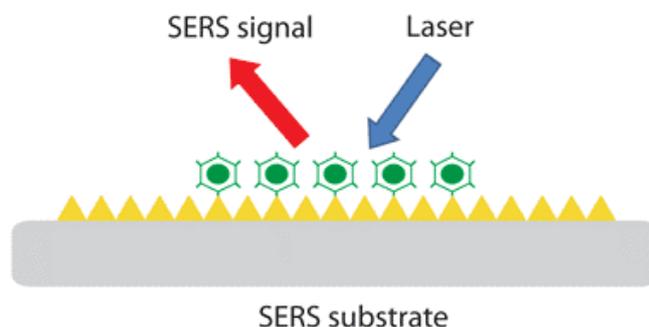


Figura 5.4: Esquema de funcionamiento señal SERS[74].

el espectro de la radiación dispersada a un ángulo determinado (comúnmente 90°) con un espectrómetro adecuado. En el mejor de los casos, la intensidad de las líneas de emisión Raman son 0.001% de la intensidad incidente, por tanto su medición es más compleja que la de un espectro infrarrojo.

La detección de los espectros Raman se hicieron en el Laboratorio Nacional de Micro y Nano Fluídica (LAVMyN) del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CI-DETQ). Se empleó un espectrómetro asimétrico Czerny-Turner, una cámara CCD (1024x256 píxeles), y un láser de 90mW y 785 nm con un filtro de intensidad del 10% . El láser era enfocado con un objetivo 10x de un microscopio Olympus, obtenido así una resolución de 1cm^{-1} .

5.3.1. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)

Puesto que la dispersión Raman es un fenómeno muy poco probable, las señales Raman son inherentemente débiles, especialmente cuando se utiliza luz visible como fuente de excitación. Un método para amplificar las señales Raman es utilizar el efecto SERS (Surface-enhanced Raman scattering). Dicho efecto utiliza comúnmente superficies de metales nobles (Au, Ag, etc.). Por tanto, cuando un láser incide sobre las nanoestructuras metálicas se provoca una oscilación de la densidad de carga en la superficie de las estructuras creando un campo eléctrico (plasmónico) altamente localizado (este efecto se conoce como resonancia plasmónica de superficie). Cuando una molécula es adsorbida o se encuentra cerca del campo eléctrico localizado en la superficie del metal, se observa un incremento en la señal Raman [74].

Puesto que el incremento en la señal Raman es de varios órdenes de magnitud, la detección de moléculas en concentraciones extremadamente bajas es una posibilidad mediante esta técnica (Figura 5.4). La señal Raman se puede mejorar aun más empleando una longitud de onda que coincida con el máximo de absorción de la molécula (SERRS, surface-enhanced resonance Raman scattering).

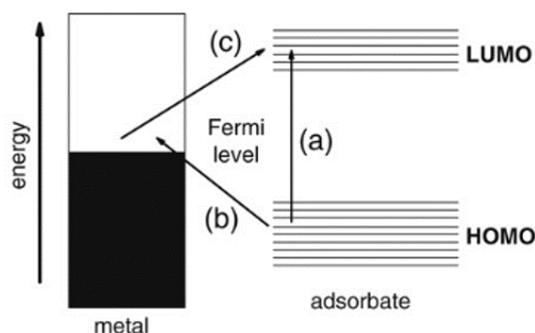


Figura 5.5: Representación esquemática de mecanismo de transferencia de carga para intensificación química de la señal Raman [75].

En espectroscopia Raman, la intensidad promedio de la señal Raman es proporcional a densidad de potencia del láser empleado. En SERS, la intensidad de la señal para un determinado modo vibracional de una molécula es también proporcional a la intensidad del láser empleado pero se encuentra también afectado por un factor de aumento EF (enhancement factor)[75]. La intensificación del efecto SERS se atribuye comúnmente a dos contribuciones:

El factor de aumento electromagnética (EM), se considera por muchos el factor de mayor contribución. Esto se debe al acoplamiento entre los campos electromagnéticos incidentes con el sustrato SERS. La intensificación electromagnética se basa en la localización del campo cerca de la superficie de las partículas metálicas producto de la excitaciones de los plasmones de superficie (LSPR, localized surface plasmon resonance). Como ya se mencionó, para aprovechar dicho efecto, la molécula debe estar en la proximidad de la superficie (≈ 10 nm). La formación de un enlace químico con la superficie metálica es lo más buscado en la mayoría de las aplicaciones.

La otra de las contribuciones es el llamado incremento químico (CE). Su definición y su contribución es objeto de debate, aunque se concuerda en la mayoría de los casos que su efecto es menor que en el caso electromagnético [75]. El mecanismo de aumento más aceptado es el de transferencia de carga (Figura 5.5). Esto requiere que la molécula sea químicamente adsorbida en la superficie del metal. Esto provoca un cambio en la polarización de la muestra induciendo una dispersión Raman resonante (efecto SERRS) en longitudes de onda donde las moléculas no serían resonantes normalmente.

CAPÍTULO 6

Análisis y discusión de resultados

Como se mencionó en la metodología experimental, la matriz de experimentos que se siguió durante el desarrollo de este proyecto fue la que se muestra en la Tabla 5.5. Antes de evaluar las propiedades morfológicas, estructurales y optoelectrónicas de las nanoestructuras obtenidas, así como la influencia que tienen los parámetros de crecimiento, se realizó una caracterización de la capa AZO depositada por Sputtering que se empleó como material semilla durante los crecimientos VLS.

Posteriormente se presenta una breve caracterización del catalizador metálico empleado, para finalizar con el análisis de las nanoalambres obtenidos junto con las aplicaciones desarrolladas.



Figura 6.1: Esquema resultados experimentales capa semilla.

En la Figura 6.1 se muestra la etapa del procedimiento experimental a la que corresponden los resultados presentados en la sección 6.1.

6.1. Capa semilla / Películas delgadas de Óxido de Zinc dopadas con Aluminio

Caracterización morfológica y estructural

XRD

En la Figura 6.2 se muestra el difractograma obtenido para las películas AZO depositadas por la técnica de sputtering. En el difractograma podemos ver la presencia de un pico dominante bien definido y estrecho, resultado que se asocia a la presencia de un estado cristalino en la muestra.

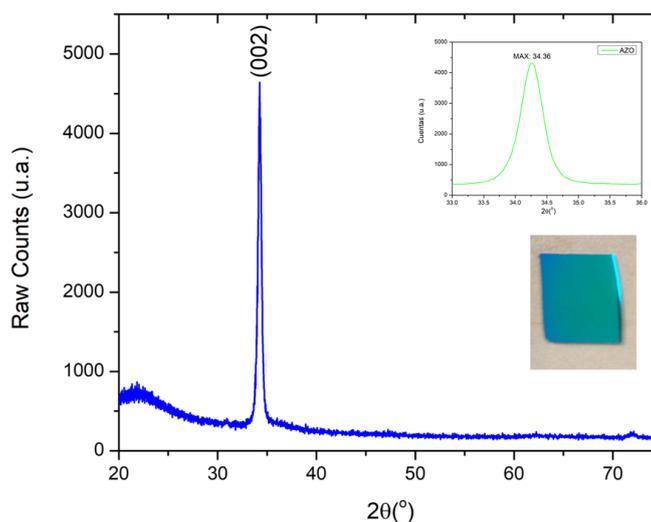


Figura 6.2: Espectro de difracción de rayos X de película delgada AZO. Fotografía tomada de la muestra posterior a su depósito.

Para hacer la identificación cristalográfica se usó la base de compuestos cristalinos inorgánicos (COD; Crystallography Open Database) mediante el programa Match. El programa no solo nos permite determinar que la fase cristalina corresponde a la estructura hexagonal wurzita del ZnO (96-230-0115) sino que determina también los índices de Miller asociados a cada plano cristalográfico.

Como se puede ver en la Figura 6.2, podemos ver que el plano cristalográfico dominante es (002) que corresponde a un plano paralelo a la superficie del sustrato. Esto es importante, ya que como se ha reportado anteriormente [76, 77], los nanoalambres obtenidos mediante la técnica VLS presentan un crecimiento epitaxial respecto a la orientación cristalográfica del sustrato. Por lo tanto esperamos que los nanoalambres obtenidos crezcan de manera perpendicular a la superficie del sustrato.

Utilizando el semiancho del pico principal determinamos el tamaño de cristalita fue de 26.1 nm calculado a partir de la fórmula de Scherrer con un $FWHM=0.320$.

Dado que la dirección de crecimiento preferencial de la red cristalina de ZnO es en la dirección (002), el dopaje de la estructura con iones Al^{3+} provocará una distorsión de la red, un posible cambio en la dirección de crecimiento y un corrimiento de los picos de XRD. Al tener los iones de Al^{3+} (0.54Å) un radio iónico menor que los iones de Zn^{2+} (0.74Å), un bajo dopaje podrá ser relacionado a la incorporación sustitucional de los iones Al^{3+} en los sitios de la red de los iones Zn^{2+} . Por otro lado, a altas concentraciones de Al, los iones de Al^{3+} empiezan a ocupar sitios intersticiales en adición a los sitios sustitucionales afectando la estructura de la película.

SEM

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido en vista superior y en corte transversal de las capas semilla se muestran en la Figura 6.3. Las micrografías presentan a una magnificación de 100 000x con una escala de 100 nm. Las imágenes que se muestran en la Fi-

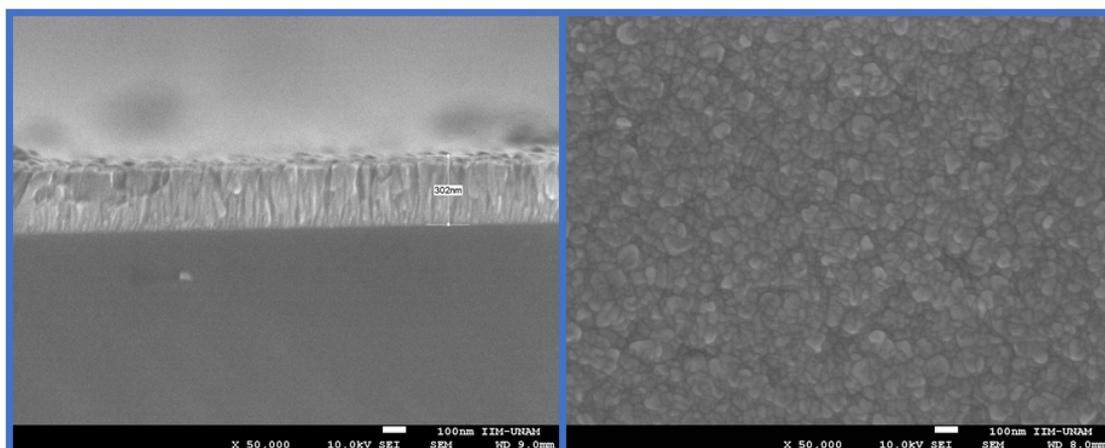


Figura 6.3: Imagen de SEM de película delgada AZO.

Figura 6.3 corresponden a imágenes tomadas utilizando el detector de electrones secundario (SEI; Secondary Electron Imaging), con las que nos es posible observar la morfología.

Podemos ver que la superficie se conforma de granos bien definidos de tamaños similares entre sí. Ya que las imágenes presentan en mismo contraste a lo largo de toda la muestra, se esperaría que la superficie, aunque a simple vista irregular, no presentase una variación abrupta en su rugosidad. El grosor promedio obtenido en las películas fue de 300 nm.

Para poder determinar la composición química de las muestras depositadas, se emplearon los detectores EDS incorporados al sistema de microscopía electrónica de barrido. Los resultados arrojaron que las muestras se conformaban en un $(48 \pm 1) \%$ de Zn, $(50 \pm 1) \%$ de O y un $(2 \pm 1) \%$ de Al.

La presencia de Al en la estructura de ZnO tiene como efecto una distorsión de la red cristalina, en particular una reducción de los parámetros de red a y c . De acuerdo con Nakrela[78], un bajo dopaje de Al ($< 2 \%$) provoca un corrimiento del pico (002) hacia ángulos 2θ mayores producto de la distorsión cristalina de la red. Dicho resultado se encuentra ilustrado en el difractograma de la Figura 6.2, donde vemos que el máximo del pico se encuentra en 34.36° con respecto al 34.27° que se reporta para una estructura de ZnO sin dopaje [79]. Al tener los iones de Al^{3+} (0.54\AA) un radio iónico menor que los iones de Zn^{2+} (0.74\AA), para bajas concentraciones de Al se presenta una incorporación sustitucional de los iones Al^{3+} en los sitios de la red de los iones Zn^{2+} . Se espera que la orientación cristalográfica de la capa semilla tenga un efecto epitaxial al momento sintetizar los nanoalambres por la técnica VLS.

Caracterización optoelectrónica

UV-Vis

En la Figura 6.4 se muestra un espectro de transmitancia representativo de las películas delgadas AZO. En la Figura se muestra el espectro de transmitancia del sustrato de cuarzo como punto de comparación. En esta gráfica se puede observar que las muestras depositadas presentan una alta transmitancia en la región visible del espectro, estando éstas en un rango del 70 al 90%. Se

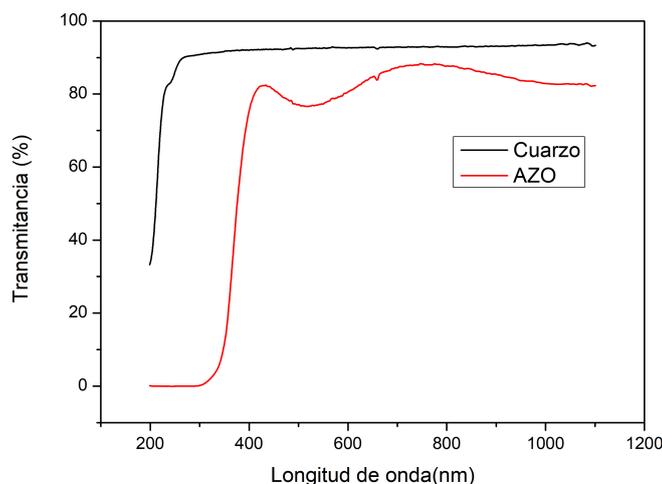


Figura 6.4: Espectro de transmittancia de las capas semilla.

observa también la presencia de un borde de absorción bien definido aproximadamente en los 380 nm.

La presencia de valles y crestas en la región altamente transparente del espectro visible son producto de la reflexión interna de la luz en el material produciendo un fenómeno de interferencia (constructiva y destructiva). Los espectros que presentan más valles y crestas son asociados con películas de mayor grosor, mientras aquellas que presentan menos valles y crestas se asocian a películas más delgadas como es el caso de las películas de 300 nm empleadas en este trabajo.

Se realizó la determinación del gap óptico del material a partir del espectro de transmittancia empleando el modelo de Tauc plot. El tratamiento de datos se hizo utilizando el software Origin 8. Dicho software nos permite tener el error asociado al ajuste lineal hecho por el método de mínimos cuadrados, por lo que es posible asociar un valor de incertidumbre al valor de band gap calculado. Se determinó entonces que el valor del band gap es $E_g = (3.44 \pm 0.10)$ eV. Podemos ver que este gap es cercano al reportado en la literatura para las películas AZO (3.3-3.6 eV) [80].

Fotoluminiscencia (PL)

En la Figura 6.5 se muestra un espectro representativo de fotoluminiscencia de las películas depositadas por la técnica de sputtering. Las mediciones se hicieron utilizando un laser He-Cd (325 nm). En el espectro, se puede ver una intensa emisión en el ultravioleta (380 nm), en la literatura se asocia este pico a la emisión excitónica del material.

Se sabe que la emisión excitónica está fuertemente influenciada por el tamaño de grano [81], ya que en general se tiene que la densidad de los estados superficiales disminuye conforme el tamaño de grano aumenta.

La justificación que se da en la literatura para explicar la relación entre el tamaño de cristalita y la intensidad de la fotoluminiscencia, es que, la fotoluminiscencia disminuye con la disminución de la densidad de estados superficiales debido a la menor razón entre la superficie y el volumen que se tiene para cristales más grandes.

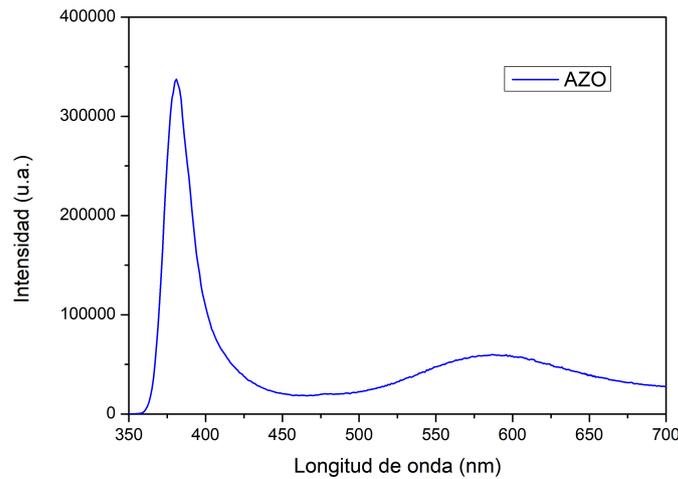


Figura 6.5: Espectro de fotoluminiscencia de las capas semilla.

6.2. Metal catalizador

Posteriormente a la caracterización de las capas semillas, se evaluó el efecto que tenía el depósito de la película delgada de oro en las propiedades optoelectrónicas y morfológicas del sistema. Si bien el papel que desempeña el oro en sistema final no es el de película delgada, sino el de nanopartícula, se espera entonces las propiedades presentadas en esta parte del trabajo sean considerablemente distintas de las que se presenten en el sistema final.

Sin embargo, el estudio de la morfología y nucleación del catalizador metálico empleado durante el tratamiento térmico a alta temperatura, es un parámetro fundamental en el crecimiento VLS. Es por esta razón que fue importante para el proyecto el estudio del catalizador metálico.

En la esquema de la Figura 6.6 se muestra la etapa del procedimiento experimental a la que corresponden los resultados presentados en la sección 6.2.



Figura 6.6: Esquema resultados experimentales catalizador metálico.

Caracterización morfológica

SEM

Posteriormente al depósito de la película delgada de 4nm de Au, se hizo un tratamiento térmico a 950°C para poder estudiar la formación de nanopartículas de Au en la superficie de la capa

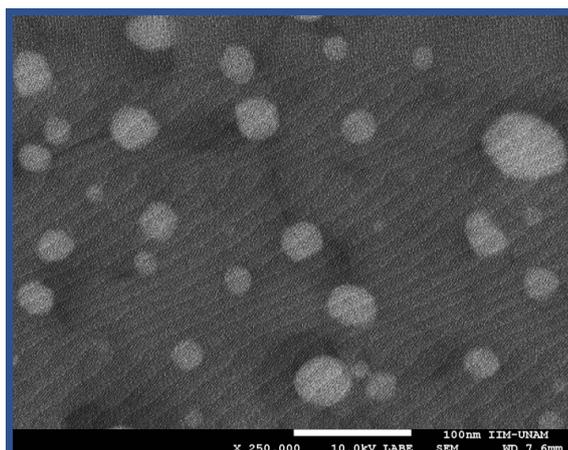


Figura 6.7: Imagen de SEM en vista superior del catalizador metálico posterior al tratamiento térmico realizado a 950°C.

semilla. En la Figura 6.7 se observa la nucleación de la película de Au en nanopartículas posterior al tratamiento térmico.

Analizando imágenes de microscopía electrónica de barrido similares a las que se muestran en la Figura 6.7, se elaboró un histograma del diámetro de las nanopartículas que se formaron. Los resultados se muestran en la Figura 6.8. En esta gráfica, podemos ver que la mayor parte de las nanopartículas tiene un diámetro de 22-25 nm y no se presentan diámetros de partícula por encima de los 100 nm.

Tenemos entonces, que de acuerdo con las hipótesis de un crecimiento VLS, debemos obtener nanoalambres cuyos diámetros se encuentre determinados por el tamaño de diámetro de los centros de nucleación y por tanto nanoalambres con diámetros que no superen los 100nm. Sin embargo, es importante mencionar que las condiciones en las que se hizo este tratamiento térmico no son exactamente las mismas en las que se sintetizaran los NWs por el simple hecho de que no se introducen precursores a evaporar, por tanto la presión parcial de Zn y O podrían tener un efecto en la morfología de los nanopartículas de oro. La obtención de nanoalambres con diámetros significativamente mayores, sugeriría la presencia de un crecimiento vapor-sólido (VS) además de un VLS.

Caracterización optoelectrónica

Posteriormente se evaluaron los cambios en las propiedades optoelectrónicas que pudiese tener la incorporación de la película de oro en el sistema.

UV-Vis

Los espectros de UV-Vis de las muestras posterior al depósito de la película delgada de Au se muestran en la Figura 6.9. En los espectros de absorbancia que se muestran en la Figura 6.9(a) se observa la aparición de una fuerte banda absorción centrada en 530 nm. Se sabe que este tipo de banda de absorción se debe al fenómeno de resonancia del plasmón de superficie (SPR) comúnmente exhibido por nanopartículas de Au [82]. La banda SPR de las nanopartículas se ori-

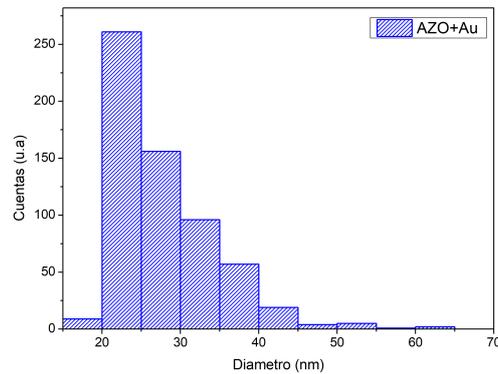


Figura 6.8: Histograma de los diámetros de nanopartículas de Au formadas después del tratamiento térmico del catalizador.

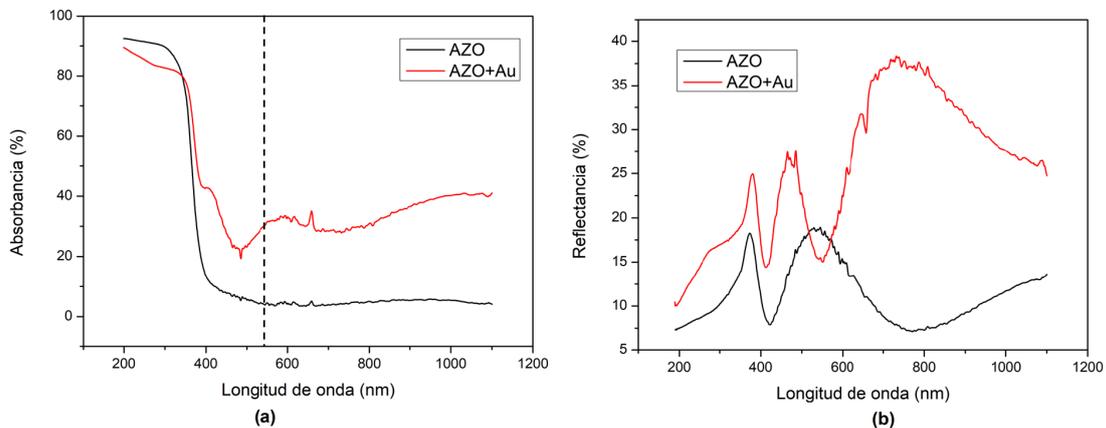


Figura 6.9: Espectro de absorbancia (a) y reflectancia (b) de las capas semilla con catalizador metálico.

gina por la oscilación colectiva de los electrones conductores en la superficie de las partículas debido una interacción con la radiación electromagnética [82].

En la Figura 6.9 (b) se muestra el espectro de reflectancia obtenido de la medición UV-Vis. Podemos ver que la incorporación de la película de Au en la muestra incrementa significativamente la reflectividad, sobre todo en la región infrarroja cercana del espectro. Esto se debe a que el índice de refracción del Au es muy bajo (0.20-0.75) para esta región del espectro, mientras que el índice de refracción para las capas semillas AZO es de 1.9. Dicha diferencia de índices provoca pérdidas por reflexión en la interfaz.

Fotoluminiscencia (PL)

La Figura 6.10 muestra el espectro de fotoluminiscencia de las muestras posterior al depósito de la película delgada de oro. Comparando este espectro con el que se muestra en la Figura 6.5, podemos observar la aparición de un pico de emisión centrado en 390 nm a un costado del pico de emisión NBE, así como también el aumento de intensidad de la banda de emisión en el visible.

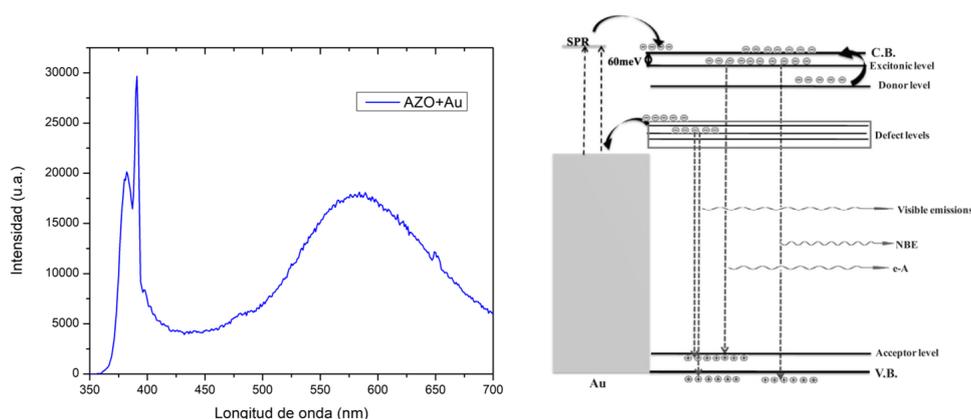


Figura 6.10: Espectro de fotoluminiscencia de películas delgadas AZO+Au. Diagrama esquemático de emisión ZnO+Au[83].

Ouarez [83] señala que el pico de emisión en 390 nm tiene un origen controversial. Algunos autores atribuyen su aparición a un efecto de recombinación entre un electrón en un nivel donante superficial y un hueco de un nivel aceptor superficial. Dicho mecanismo se denomina comúnmente DAP(e-A). Puesto que la adición de Au al sistema tiene como consecuencia el aumento de la densidad electrónica en la banda de conducción del ZnO, se incrementa también la probabilidad de recombinación e-A y por tanto la emisión en 490 nm.

Como ya se ha mencionado anteriormente, el origen de la banda DLE se atribuye defectos del material, tales como la vacancias de oxígeno (V_O), la vacancias de zinc (V_{Zn}), oxígeno intersticial (O_i) y zinc intersticial (Zn_i) en la red de ZnO [84]. El aumento de picos de emisión en el rango visible indica un incremento en la densidad de defectos.

6.3. Nanoalambres de Óxido de Zinc

A continuación se presentan las caracterizaciones de las muestras obtenidas en las seis distintas series de crecimientos realizados (Figura 6.11).



Figura 6.11: Esquema resultados experimentales síntesis de nanoalambres.

En la Figura 6.12 se muestran imágenes de SEM de muestras obtenidas para un tiempo de crecimiento de 60 minutos en cada una de las series de crecimiento. Como se puede observar en las imágenes la morfología de las muestras obtenidas son distintas entre sí y por tanto fuertemente

dependientes de las condiciones de crecimiento empleadas en cada caso. Todas las fotografías que se muestran en esta figura son imágenes obtenidas con electrones secundarios tomadas a 10000x.

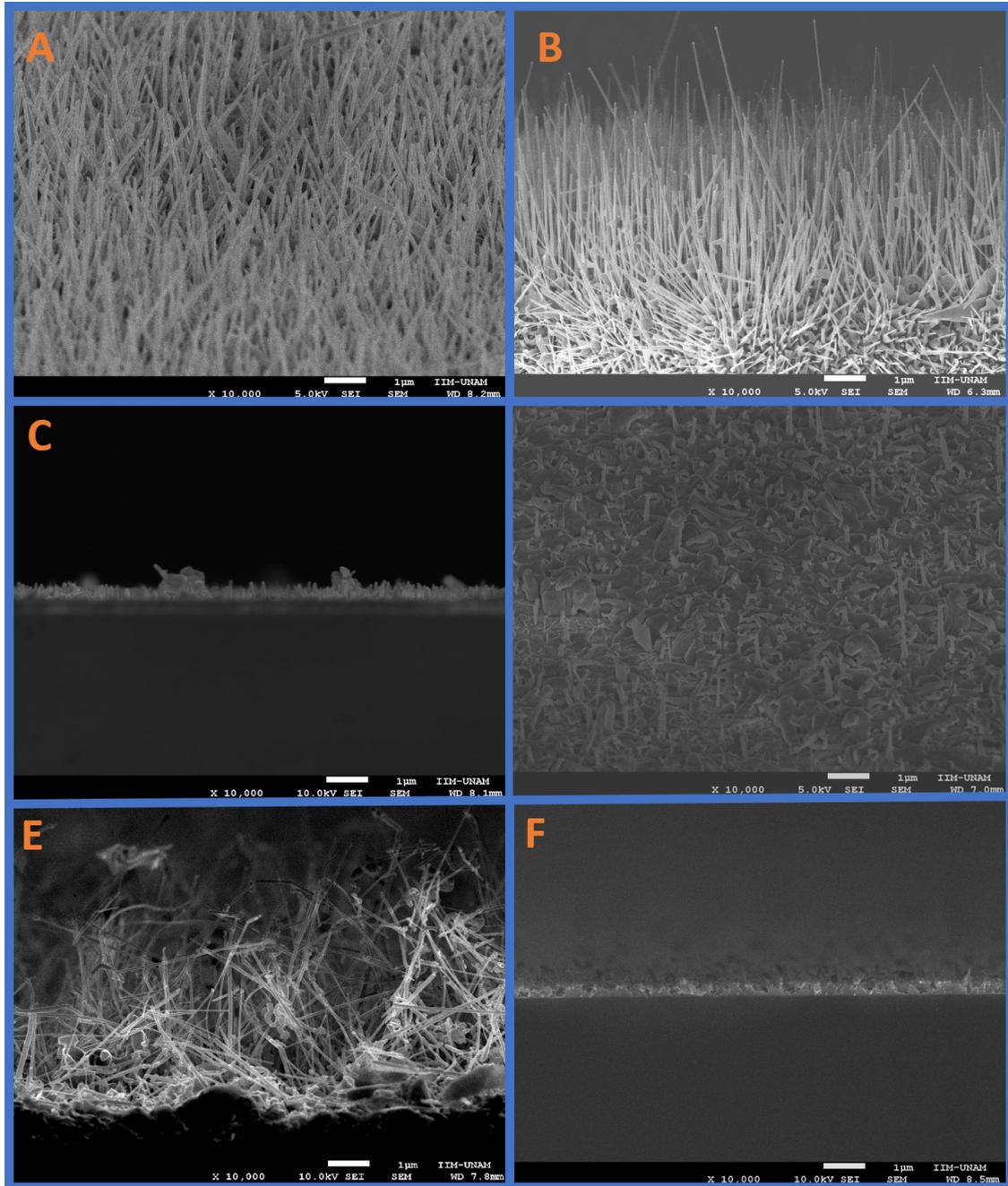


Figura 6.12: Imágenes de SEM de las morfologías obtenidas en cada una de las distintas series de crecimiento. Las muestras se encuentran etiquetadas por la letra de la serie a la que pertenecen.

Las imágenes de las series C y F se presentan más adelante con magnificaciones mayores donde se pueden observar a detalle las morfologías obtenidas. En la Figura 6.12, todas las imágenes se presentan a la misma escala por fines de comparación.

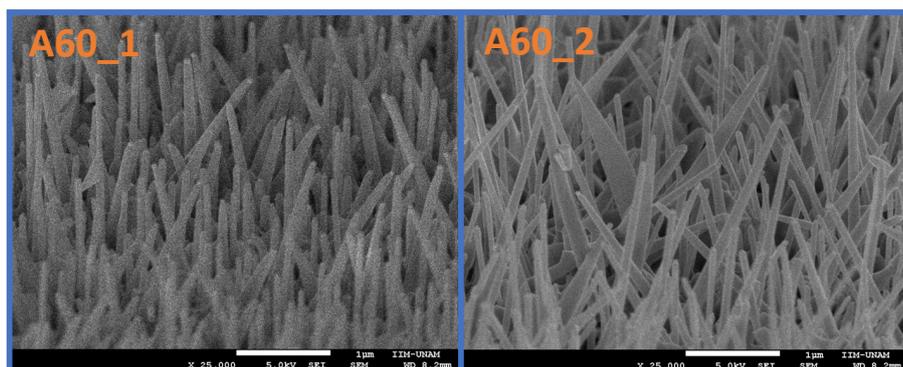


Figura 6.13: Imágenes de SEM(SEI) de las nanoestructuras obtenidas en la serie A a una inclinación de 45° .

6.3.1. Caracterización morfológica

6.3.1.1. SEM

Serie A

En la tabla 6.1 se muestran las condiciones de crecimiento empleadas para la síntesis de la serie A. Dichas condiciones corresponden a las empleadas anteriormente en el grupo de investigación. Estas condiciones permitieron obtener nanoalambres con una buena estructura cristalina así como una morfología homogénea a lo largo de toda la muestra. En la Figura 6.13 se muestran las imágenes de SEM (SEI) obtenidas para las muestras de la serie A obtenidas con 60 minutos de crecimiento. Las imágenes se tomaron a una inclinación de 45°

Tabla 6.1: Parámetros de crecimiento serie A

Serie A							
$T_p(^{\circ}C)$	$T_s(^{\circ}C)$	Gas arrastre	Reductor C	$m_m(mg)$	Relación ZnO:C	$Q(sccm)$	$t(min)$
900	900	Ar+O	Grafito	200	1:1	500	60

En estas imágenes podemos ver que las nanoestructuras obtenidas crecen principalmente en dos ángulos. Tenemos una gran cantidad de nanoestructuras creciendo verticalmente formando un ángulo de 90° respecto al plano del sustrato. Observamos que los nanoalambres obtenidos crecen también a un ángulo de 65° . Podemos atribuir el crecimiento en esta dirección a la presencia de un segundo familia de planos cristalográficos presentes en la superficie de la película delgada de AZO empleada como capa semilla.

Usando el software de Image J se analizaron imágenes similares a las presentadas en la Figura 6.13 para realizar histogramas de longitud, diámetro y relación de aspecto de las nanoestructuras obtenidas en la Serie A. Los histogramas obtenidos se muestran en la Figura 6.14.

Las nanoestructuras presentan un diámetro menor de 100 nm y una longitud de promedio de 750nm por lo que podemos considerar que las nanoestructuras obtenidas en esta serie de crecimientos son nanoalambres.

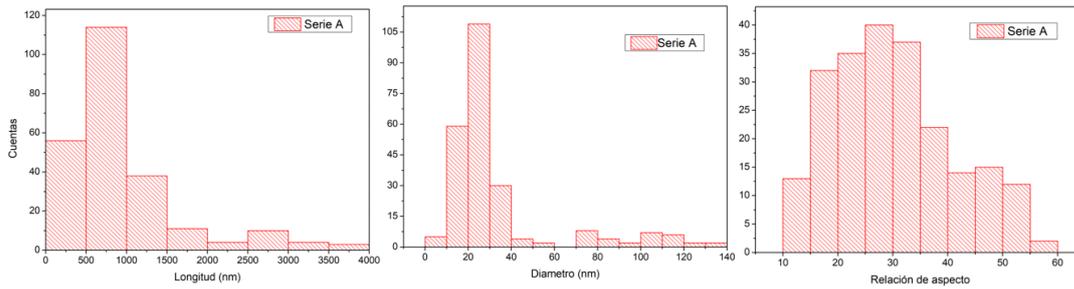


Figura 6.14: Histogramas de las dimensiones de las nanoestructuras obtenidas en la Serie A obtenidos con el uso de Image J.

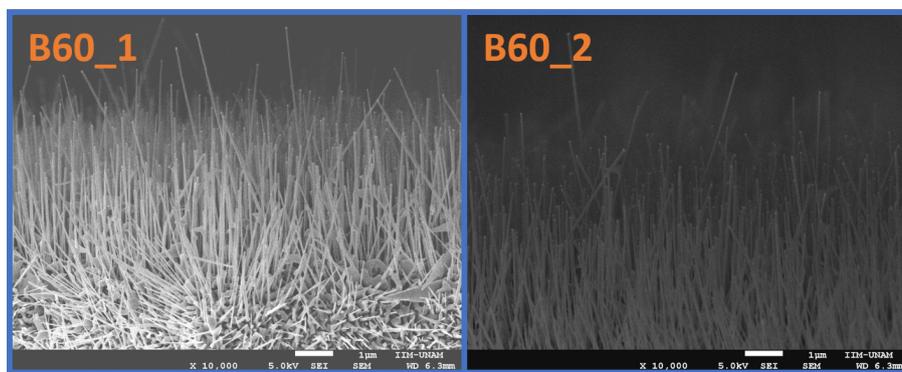


Figura 6.15: Imágenes de SEM (SEI) en sección transversal de las nanoestructuras obtenidas en la serie B.

Serie B

En la tabla 6.2 se muestran las condiciones de crecimiento empleadas para la síntesis de la serie B.

Tabla 6.2: Parámetros de crecimiento serie B

Serie B							
$T_p(^{\circ}C)$	$T_s(^{\circ}C)$	Gas arrastre	Reductor C	$m_m(mg)$	Relación ZnO:C	$Q(sccm)$	$t(min)$
950	950	Ar+O	Grafito	200	1:1	500	60

Las nanoestructuras obtenidas con las condiciones de crecimiento de la serie B se muestran en la Figura 6.15. En estas micrografías podemos ver que al igual que en el caso de la serie A obtenemos nanoestructuras altamente alineadas entre si y con buena homogeneidad a lo largo de todo el sustrato. En contraste con la serie A, podemos ver que en estas muestras se obtuvo una única dirección de crecimiento dominante, puesto que la gran mayoría de los nanoalambres obtenidos crecen en dirección vertical formando un ángulo de 90° con el sustrato. Este crecimiento se debe a que la orientación cristalográfica de la capa semilla fue la (002) (Figura 6.2).

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

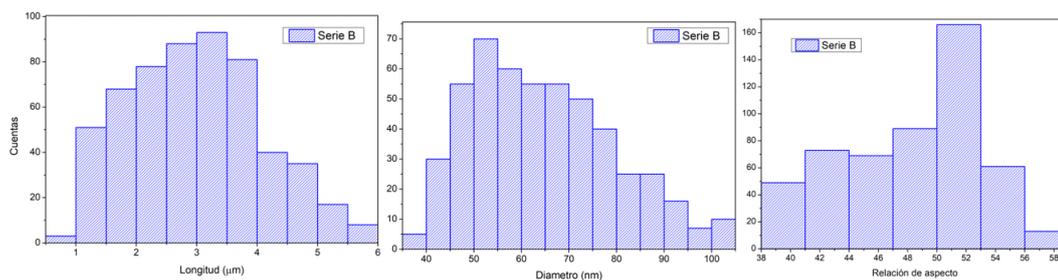


Figura 6.16: Histogramas de las dimensiones de las nanoestructuras obtenidas en la Serie B obtenidos con el uso de Image J

Es importante señalar que las imágenes que se presentan en la Figura 6.15, no fueron tomadas con un ángulo de inclinación, lo que explica que los nanoalambres que se muestran en estas imágenes parezcan considerablemente más largos que los que se muestran en la Figura 6.13. Los nanoalambres obtenidos tienen un diámetro de 58 nm y una longitud de $3.5\mu\text{m}$ en promedio (Figura 6.16).

Ya que el parámetro que se cambió de la serie A a la serie B fue únicamente la temperatura a la que se encontraba el sustrato y el precursor, podemos observar que al tener una temperatura de crecimiento de 950°C obtenemos nanoalambres con una relación de aspecto significativamente más grande que para los nanoalambres obtenidos a 900°C . Esto se debe al hecho de que a esta temperatura se obtuvo una evaporación más eficiente de los precursores a temperaturas más altas o bien a que se haya favorecido más la precipitación de la fase cristalina deseada para la formación de nanoalambres de ligeramente más delgados a los de la serie A, pero comparablemente más largos.

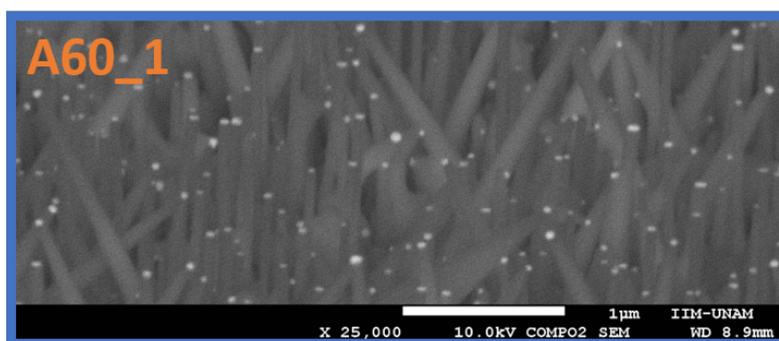


Figura 6.17: Imagen de SEM mostrando nanopartículas de Au en la punta de los NWs.

Para poder corroborar que el mecanismo de síntesis para la obtención de las muestras de las series A y B había sido el método VLS, se tomaron imágenes de SEM con un detector que nos permitiera obtener un contraste en la fotografía en función de la composición de la muestra. La imagen obtenida se muestra en la Figura 6.17. En esta imagen podemos ver puntos blancos en la punta de todas las nanoestructuras. Posteriormente, mediante una imagen de microscopio electrónica de transmisión (Figura 6.25), se corroboró que dichas estructuras correspondían a nanopartículas de

Au. Con esto, concluimos que el mecanismo de crecimiento para estas nanoestructuras fue VLS, en el cual la difusión y cristalización de los precursores se da a través de la asistencia de una gota de catalizador metálico.

Serie C

En la tabla 6.3 se muestran las condiciones de crecimiento empleadas para la síntesis de la serie C, resaltando en color rojo el gas de arrastre distinto utilizado en este caso.

Tabla 6.3: Parámetros de crecimiento serie C

Serie C							
$T_p(^{\circ}C)$	$T_s(^{\circ}C)$	Gas de arrastre	Reductor C	$m_m(mg)$	Relación ZnO:C	$Q(sccm)$	$t(min)$
950	950	Ar	Grafito	200	1:1	500	60

Las imágenes de SEM de las nanoestructuras obtenidas en la serie C se muestran en la Figura 6.18. En estas fotografías podemos ver que bajo estas condiciones de síntesis obtuvimos nanoestructuras con una relación de aspecto tan baja que de acuerdo con la literatura, se les clasificaría como nanobarras más que nanoalambres. Las nanobarras tienen diámetro y longitudes promedio de 95 nm y 250 nm respectivamente (Figura 6.19).

Estas muestras nos permitieron corroborar el papel fundamental de la presencia de una pequeña fracción de oxígeno en la mezcla con Ar para emplearse como gas de arrastre durante el crecimiento VLS. El efecto del contenido de oxígeno en la tasa de crecimiento puede entenderse teniendo en cuenta la cinética y la termodinámica asociadas a la gota catalizadora de Au.

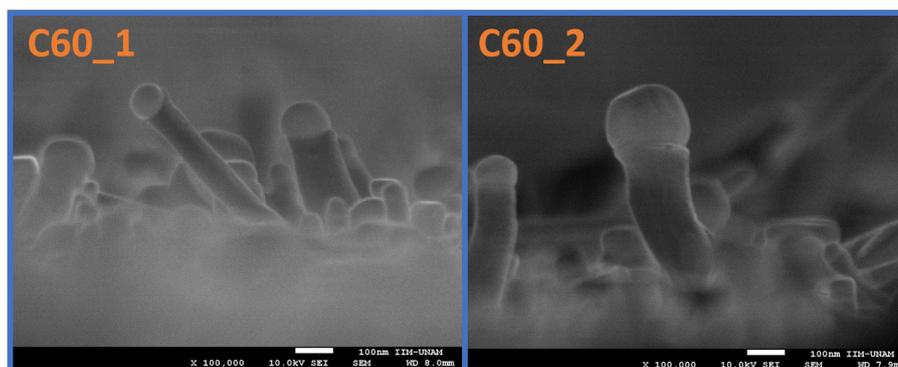


Figura 6.18: Imágenes de SEM en vista transversal de las nanoestructuras obtenidas en la serie C.

Es importante mencionar que el oxígeno prácticamente no tiene solubilidad en oro, ni en el estado sólido ni en el líquido. Por lo tanto, el oxígeno no puede alcanzar la interfaz Au-ZnO (NWs) (interfaz de crecimiento) a través de la difusión por la gota catalizadora.

La mayor tasa de crecimiento a mayores presiones parciales de oxígeno se explica por un mayor coeficiente de adherencia de los átomos de Zn en el catalizador de Au. Se cree que el mecanismo de crecimiento es ligeramente distinto del VLS tradicional. Propuesto por Heike[2013]([7]):

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

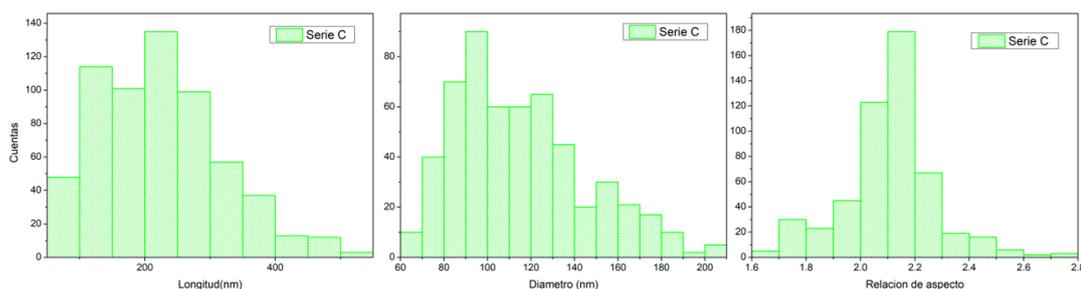


Figura 6.19: Histogramas de las dimensiones de las nanoestructuras obtenidas en la Serie C obtenidos con el uso de Image J

El Zn forma una aleación solo en las capas superficiales del catalizador y difunde por la curvatura de la gota a la línea de coexistencia vapor-catalizador-NW. Allí, junto con el oxígeno, los bordes de ZnO se nuclean y crecen lateralmente a las regiones internas de la heterointerfaz ZnO-Au, donde Zn y el oxígeno pueden difundir y finalmente promover el crecimiento del nanoalambre en un proceso controlado cinéticamente.

La interfaz Au-ZnO es un pozo efectivo para el Zn(l) difundido a través de la gota catalizadora de Au, teniendo que el Zn(l) finalmente se utiliza para el crecimiento de ZnO NW. Una mayor tasa de crecimiento implica un mayor consumo de Zn(l) por parte del catalizador Au lo que a su vez, es probable que reduzca la concentración de Zn(l) en la gota. Además, un incremento en la presión parcial de oxígeno provoca que la presión parcial de Zn sobre el catalizador Au-Zn disminuya.

Como resultado, el vapor de Zn suministrado por la fase gaseosa excede la presión de equilibrio sobre el catalizador, aumentando el número de átomos de Zn que se adhieren al Au. La cantidad de Zn transferida por el catalizador de Au a la heterointerfaz Au-ZnO aumentará hasta que las condiciones de crecimiento estables, es decir, que las tasas de suministro de Zn y formación de ZnO sean iguales. Por tanto, la cantidad de Zn en el catalizador metálico es regulada por la cantidad de oxígeno en el gas de arrastre teniendo un mecanismo controlado cinéticamente.

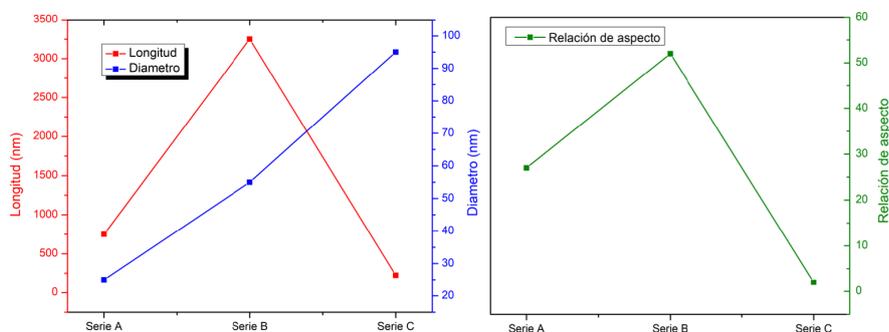


Figura 6.20: Comportamiento de las longitudes, diámetros y relaciones de aspecto para las series de crecimiento A, B y C.

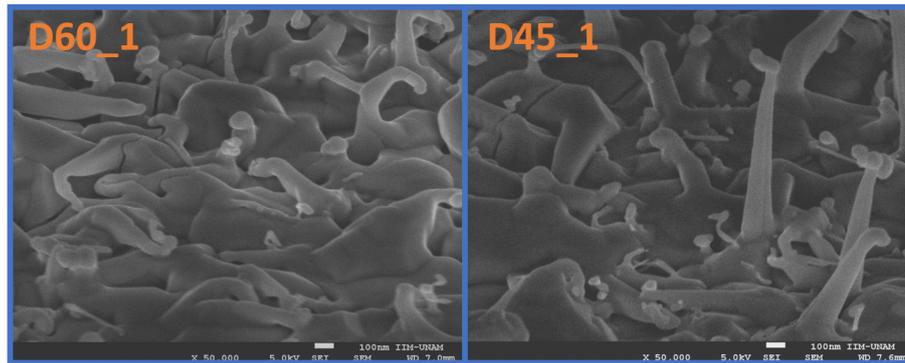


Figura 6.21: Imágenes de SEM en vista transversal de las nanoestructuras obtenidas en la serie D.

Para resumir los resultados de los histogramas realizados sobre las tres condiciones de crecimiento discutidas hasta el momento se realizaron las gráficas que se muestran en la Figura 6.20. Estas gráficas nos permiten observar de manera clara que las condiciones óptimas de síntesis para obtener nanoalambres de ZnO empleando la técnica VLS son las reportadas en la Serie B. Con estas condiciones, es posible obtener nanoestructuras con altos diámetros en la escala nanométrica, longitudes de un par de micras y altas relaciones de aspecto.

Las condiciones empleadas en la síntesis de la serie A, permiten obtener nanoalambres de un diámetro también nanométrico pero de longitudes que difícilmente superan la micra. Sus relaciones de aspecto son de aproximadamente la mitad que las obtenidas con la serie B, pero aun así son altas en comparación con las obtenidas para la serie C. Finalmente, las condiciones de la serie C nos da nanoestructuras que entran dentro de la definición de nanobarras más que en la de nanoalambres debido a la baja relación de aspecto obtenida.

Serie D

En la tabla 6.4 se muestran las condiciones de crecimiento empleadas para la síntesis de la serie D, resaltando en rojo la temperatura empleada en este caso.

Tabla 6.4: Parámetros de crecimiento serie D

Serie D							
$T_p(^{\circ}C)$	$T_s(^{\circ}C)$	Gas arrastre	Reductor C	$m_m(mg)$	Relación ZnO:C	$Q(sccm)$	$t(min)$
950	400	Ar+O	Grafito	200	1:1	500	60,45

Las imágenes de SEM de las muestras obtenidas usando las condiciones de crecimiento de la serie D se muestran en la Figura 6.21. Podemos ver que en el caso en el que el sustrato se encuentra a una temperatura mucho menor de $950^{\circ}C$ no se favorece la cristalización anisotrópica del ZnO para la formación de nanoalambres. Podemos ver que se forman pequeñas estructuras con nanopartículas de Au en las puntas, sin embargo sus morfologías no se encuentran controladas ni su distribución es homogénea a lo largo de la muestra.

Las nanoestructuras obtenidas, presentan un largo. Puesto que las morfologías obtenidas son muy distintas unas de otras, no se elaboraron histogramas ni se determinó una relación de aspecto.

Como se puede ver en las condiciones que se presentan en la Tabla 6.4, el parámetro que se buscó estudiar en esta serie fue el de la temperatura del sustrato y su repercusión en la morfología de las nanoestructuras obtenidas. Se encuentra reportado, que uno de los parámetros clave para el control de la técnica VLS es la temperatura a la que se encuentra el sustrato, puesto que ésta determina la cinética del crecimiento epitaxial[85].

A temperaturas por debajo de 650 °C, no se puede tener un crecimiento VLS puesto que no se tiene energía suficiente para que la película de oro pase al estado líquido y permita la difusión del Zn para la formación de nanoestructuras. Las morfologías obtenidas a temperaturas bajas deben ser obtenidas por un crecimiento VS en el cual las moléculas de precursor condensan directamente en la superficie sólida del sustrato [86]. Sin embargo, como ya fue mencionado por Kong, los crecimientos VS presentan la desventaja de que es difícil tener un control de la geometría, la alineación y la localización precisa de nanoestructuras de ZnO.[87].

Serie E

En la tabla 6.5 se muestran las condiciones de crecimiento empleadas para la síntesis de la serie E, resaltando en rojo la condición variada.

Tabla 6.5: Parámetros de crecimiento serie E

Serie E							
$T_p(^{\circ}C)$	$T_s(^{\circ}C)$	Gas de arrastre	Reductor C	$m_m(mg)$	Relación ZnO:C	$Q(sccm)$	$t(min)$
950	950	N	Grafito	200	1:1	500	60

En la Figura 6.22 se muestran las imágenes de SEM de las muestras sintetizadas utilizando nitrógeno como gas de arrastre. En las micrografías podemos ver que se obtienen nanoalambres de ZnO con diámetros de aproximadamente 60 nm y longitudes promedio de 3 μ m. Sin embargo podemos ver que las nanoestructuras no presentan una dirección de crecimiento preferencial o bien se encuentran desprendidos de la capa semilla. También se observa que muchas nanoestructuras no presentan nanopartículas de Au en las puntas, por lo que no se puede asegurar que el mecanismo de crecimiento haya sido VLS.

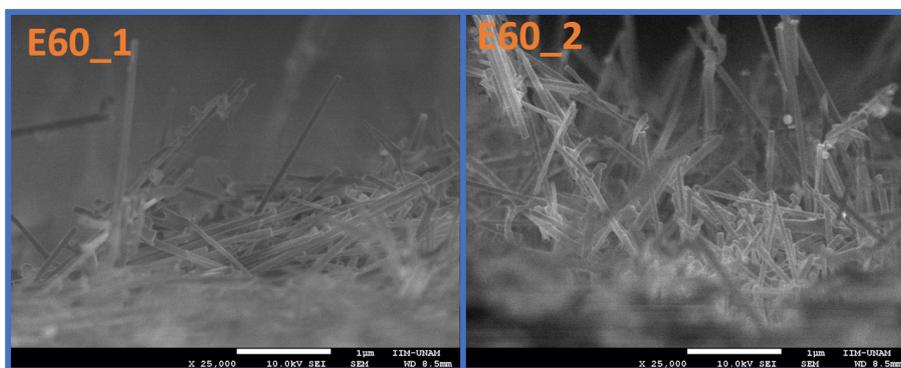


Figura 6.22: Imágenes de SEM en vista transversal de las nanoestructuras obtenidas en la serie E.

En la literatura, se reportan ampliamente condiciones de síntesis de NWs de ZnO utilizando como gas de arrastre Ar o mezclas de Ar con O pero no se menciona el efecto de utilizar nitrógeno como gas de arrastre sobre la morfología de las nanoestructuras obtenidas.

Si bien estas condiciones de crecimiento utilizando nitrógeno como gas de transporte no permiten obtener homogeneidad en las nanoestructuras obtenidas, la principal motivación de sustituir al argón por nitrógeno en el proceso de síntesis es que reduciría considerablemente el coste de producción.

Serie F

En la tabla 6.6 se muestran las condiciones de crecimiento empleadas para la síntesis de la serie F, resaltando en rojo la condición variada respecto a la serie B. En la Figura 6.23 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido para las muestras sintetizadas en esta serie.

Tabla 6.6: Parámetros de crecimiento serie F

Serie F							
$T_p(^{\circ}C)$	$T_s(^{\circ}C)$	Gas arrastre	Reductor	$m_m(mg)$	Relación ZnO:C	$Q(sccm)$	$t(min)$
950	950	Ar+O	Carbóno Activado	200	1:1	500	60

El principal objetivo de realizar esta serie de crecimientos, fue evaluar los resultados de utilizar otro reductor carbotérmico (RC) en lugar de grafito. El papel del reductor carbotérmico en la técnica VLS es fundamental pues determina la tasa de evaporación de la mezcla precursora de ZnO+C. Puesto que el punto de fusión del ZnO es de $1300^{\circ}C$, es necesario hacer una mezcla con carbono que permita desplazar el punto de evaporación hacia temperaturas más bajas.

Como se puede ver en las imágenes de la Figura 6.23, empleando carbono activado para llevar a cabo la reducción carbotérmica no fue posible obtener nanoalambres. Además, en estas imágenes es posible ver como no solo no se obtuvieron nanoestructuras sino que también se dio una erosión de la capa semilla AZO depositada previamente sobre el sustrato. Erosión que en algunos casos desprendió la película delgada en su totalidad dejando una superficie completamente inhomogénea.

El uso de carbono activado como RC en sustitución de grafito es reportada por Biswas [88], obteniendo nanoestructuras de ZnO de una morfología y tamaños inhomogéneos. Sin embargo, debido a que sus crecimientos se realizaron sobre sustratos de zafiro, no presenta una erosión en sus muestras. Atribuimos el proceso de erosión a la misma reacción de reducción carbotérmica dándose en la superficie del sustrato, provocando que el ZnO(s) forme Zn(g) y CO(g) que sale del sistema por efecto del gas de arrastre.

Si bien se sabe que la diferencia que introduce el uso de carbono activado es en la cinética de las reacciones y en la termodinámica del proceso, se desconoce cuál de las dos causas domine el fenómeno. La energía libre de Gibbs para las especies no grafíticas de carbono tales como el carbono activado varían entre 2 a 20 kJ/mol (con respecto al grafito), lo cual provocaría un cambio en la constante de reacción.

Los argumentos cinéticos que se tienen consisten en considerar la alta área superficial de car-

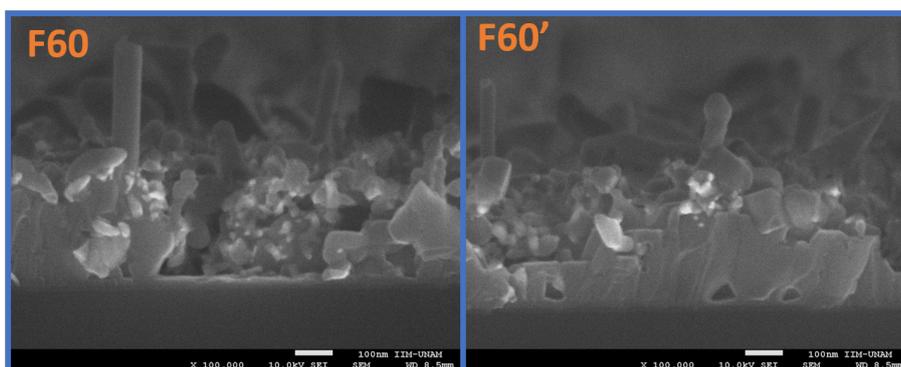


Figura 6.23: Imágenes de SEM en vista transversal de las nanoestructuras obtenidas en la serie F.

bono activado en comparación con los polvos de grafito, teniendo como consecuencia un aumento en la velocidad de reacción. Además algunos autores aseguran que es posible obtener una presión parcial de Zn(g) a temperaturas menores empleando carbono activado [89].

Si bien es posible tener una evaporación más eficiente utilizando carbono activado, su uso en nuestra técnica VLS no permitió la obtención de nanoalambres con una buena orientación ni homogeneidad. Es posible que el exceso de vapores de Zn y CO desplacen el oxígeno de la superficie del sustrato e inhiban el crecimiento de los nanoalambres.

6.3.1.2. STEM

En la Figura 6.24 (a) se muestra una imagen de STEM de un nanoalambre de ZnO (diámetro=100nm) obtenido por la técnica VLS con las condiciones de crecimiento de la Serie B. (b),(c),(d),(e) muestran los mapeos elementales EDX de O, Zn, Au y C respectivamente. A través de estas imágenes podemos determinar que la punta del nanoalambre es de Au lo cual corrobora la hipótesis de que la ruta de crecimiento de las nanoestructuras fue a través de la técnica VLS.

Buscando entender la manera en que el Zn se difundió dentro de la gota de Au, así como la posible difusión de átomos de Au en la punta hacia el interior del nanoalambre, se realizó un barrido EDX a lo largo del eje longitudinal del nanoalambre. La imagen junto con el perfil de composición se muestran en la Figura 6.25. En esta imagen podemos ver que existe una cantidad detectable de Zn en el interior de la gota por lo que la difusión de este elemento hasta la interfaz de crecimiento se dio a través del interior y no únicamente por la superficie de la misma como afirma [90]. El carbono detectado en la base de la estructura corresponde rejilla usada durante la medición. La parte de la punta es la que se encontraba flotada en la rejilla.

También se puede observar que no hay una difusión considerable de Au a lo largo de la estructura por lo que podemos considerar el sistema como uno donde se tiene una metalización. El depósito de metales nobles como Ag, Au, Pt, Ni, Cu, Rh, y Pd sobre las estructuras semiconductoras se conoce como metalización. Este proceso disminuye la probabilidad de recombinación electrón-hueco, provoca una separación de cargas más eficiente, y aumenta la razón de reacción. Estos metales pueden también asistir los procesos de transferencia electrónica, provocando un aumento de la actividad fotocatalítica o bien presentar efecto SERS aprovechable en biosensores ópticos.

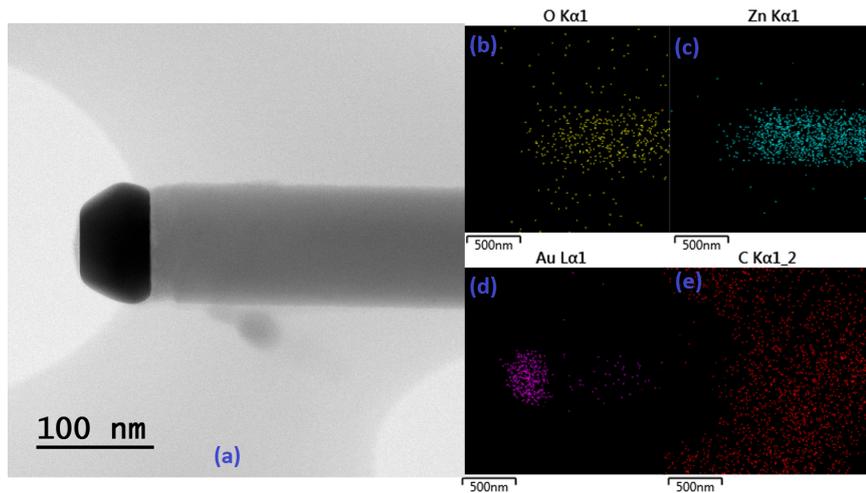


Figura 6.24: (a) Imagen STEM de nanoalambre de ZnO (serie B). (b),(c),(d),(e) muestran los mapeos elementales EDX de O, Zn, Au y C respectivamente.

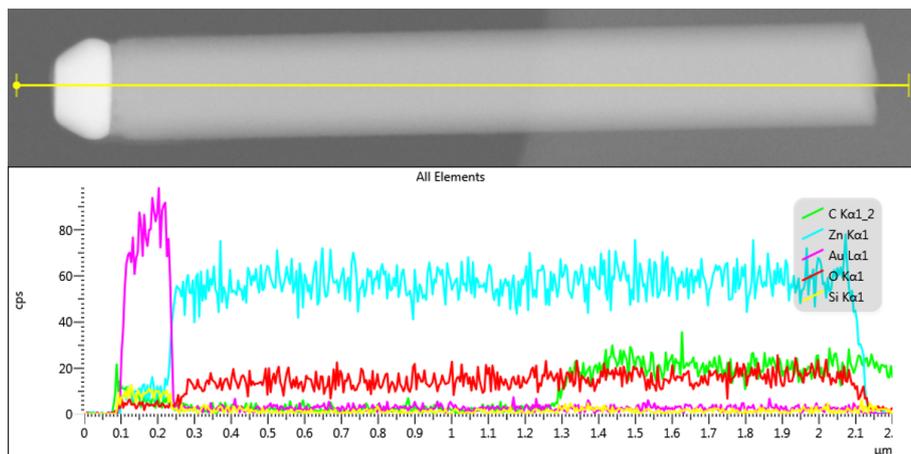


Figura 6.25: Perfil EDX de micrografía STEM a lo largo del nanoalambre de ZnO (serie B).

Si bien en este caso no se depositaron metales nobles posterior a la síntesis de las nanoestructuras, como es el caso común en la estrategia de metalización, la técnica VLS nos permite obtener nanoestructuras con nanopartículas metálicas de manera in situ. Este resultado alienta la implementación de los sistemas obtenidos en aplicaciones de fotocatalisis tales como la producción de hidrógeno.

6.3.1.3. XRD

En la Figura 6.2 se muestran los difractogramas de rayos X para las series A y B. Podemos ver que en estos casos, las orientaciones cristalográficas que se muestran en los difractogramas coinciden con las direcciones de crecimiento observadas en las imágenes de SEM (Figuras 6.13 y 6.15). La intensidad y estrechez del pico principal (002) en comparación con otros picos indican que las nanoestructuras obtenidas tienen una estructura altamente cristalina con un crecimiento preferencial a lo largo del eje c perpendicular al plano del sustrato.

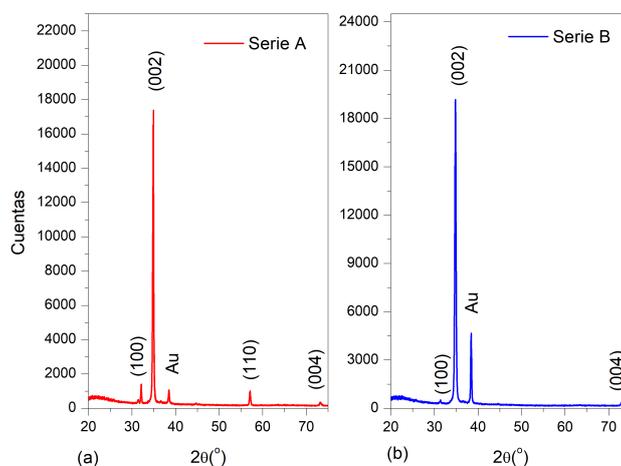


Figura 6.26: Difractogramas de rayos x de las muestras sintetizadas (a) Serie A, (b) Serie B.

En el difractograma correspondiente a la serie A, se presentan los picos (100) y (110) con una intensidad mayor que en la serie B. Esto es un reflejo de los resultados mostrados en las imágenes de la Figura 6.13, en las que se observa como gran parte de las nanoestructuras tuvieron direcciones de crecimiento distintas a las (002) como consecuencia de la orientación cristalográfica ligeramente distinta de la capa semilla empleada durante este crecimiento.

En ambos difractogramas observamos la presencia de un pico en aproximadamente 39° correspondiente al Au presente en el sistema.

6.3.2. Caracterización optoelectrónica

6.3.2.1. Fotoluminiscencia (PL)

Los espectros de fotoluminiscencia de las muestras sintetizadas mediante la técnica VLS se muestran en la Figura 6.27. A diferencia de los espectros que se mostraron en las Figuras 6.5 y 6.10, en los espectros de PL de la Figura 6.27, podemos ver que la mayor intensidad de emisión corresponde a la banda atribuida a defectos en el material. Para poder determinar el origen de estas bandas de emisión, se realizó la deconvolución de las curvas utilizando el programa Fytik (Figura 6.28) y asociarlas, de acuerdo con la literatura a algún tipo de defecto en la red de ZnO.

La Figura 6.27 (a) muestra el espectro PL de las muestras de la serie A. Dicho espectro presenta una banda de emisión centrada en color verde 527 nm (2.35eV). La emisión PL en color verde puede atribuirse a la recombinación entre electrones en la banda de conducción hacia niveles dentro de la banda prohibida producto de vacancias de oxígeno (V_O) [92]. Mediante la deconvolución del espectro de la Figura 6.27 (a), se identificó una contribución de otra banda de emisión, en este caso centrada en 598 nm (2.07eV).

La emisión naranja en 598 nm se atribuye a estados dentro de la banda, atribuidos a intersticios de oxígeno (O_i) [93] y se cree que se origina por la transición de banda entre los niveles de intersticios de zinc (Zn_i) y los intersticios de oxígeno. La posición del nivel O_i se encuentra apro-

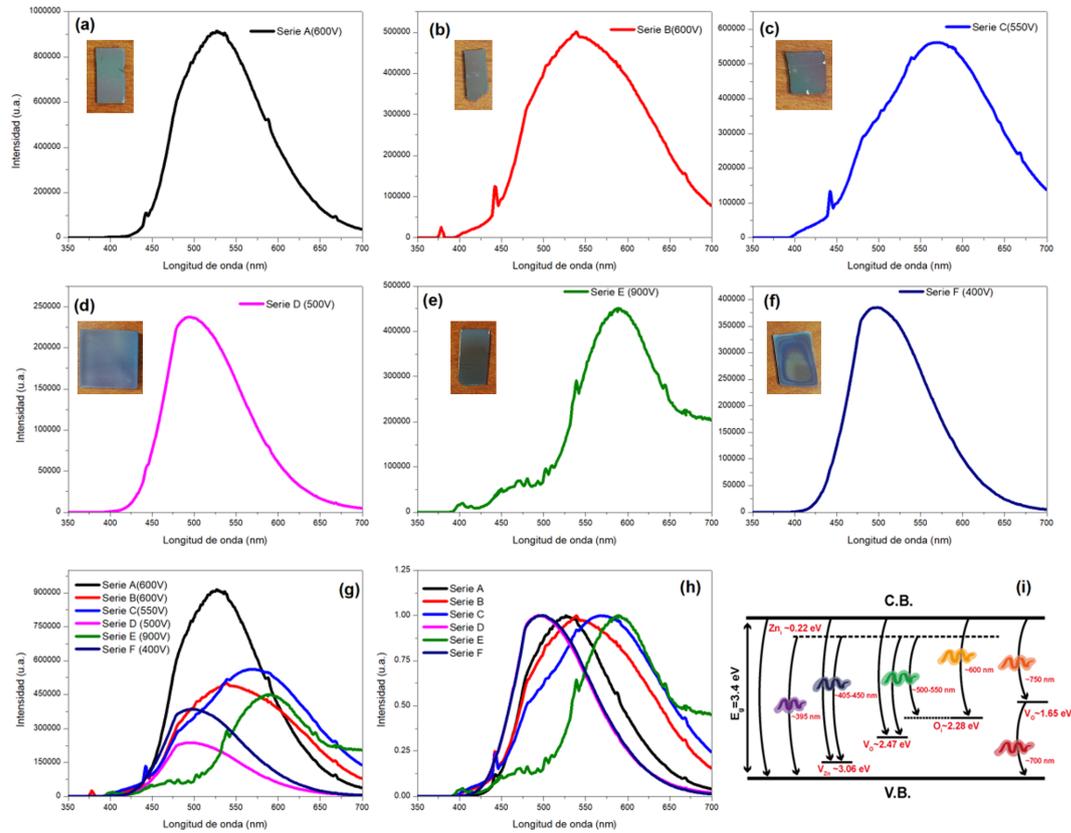


Figura 6.27: (a-g) Espectros de fotoluminiscencia de las muestras obtenidas junto con las fotografías de las muestras. (h) Espectros de fotoluminiscencia normalizados. (i) Estados permitidos dentro del band gap debido a la presencia de defectos en la red [91].

ximadamente 2.28 eV debajo de la banda de conducción por lo que se calcula que la transición entre los niveles de Zn_i a O_i sea de aproximadamente 2.06 eV.

En la Figura 6.27 (b) se muestra el espectro de PL de los nanoalambres obtenidos utilizando las condiciones de crecimiento de la serie B. Este espectro presenta una gran similitud al de la serie A, por lo que atribuimos los picos de emisión en el color verde y naranja a los mismos defectos discutidos anteriormente. Podemos entonces decir que el crecimiento de nanoalambres de ZnO empleando las condiciones de la serie A y B genera niveles permitidos dentro de la banda prohibida del semiconductor asociados a distintos defectos relacionados con átomos de oxígeno, lo cual provoca un incremento en la emisión del material en la región visible.

Ambas series A y B, presentan una tercera banda de emisión en 486 nm (2.55 eV) y 490 nm (2.53 eV) respectivamente. La emisión en color azul-cyan es atribuida en la literatura comúnmente a la transición entre CB y antisitios de oxígeno (O_{Zn}) [94]. En el espectro de la serie B, es posible también ver el pico en 375 nm (3.31 eV) asociado a la transición excitónica del material.

En la Figura 6.27 (c) se muestra el espectro de fotoluminiscencia de las nanobarras obtenidas con las condiciones de crecimiento de la serie C. Como se puede apreciar en la Figura 6.27 (h) donde se muestran los todos los espectros normalizados, la serie C presenta un considerable co-

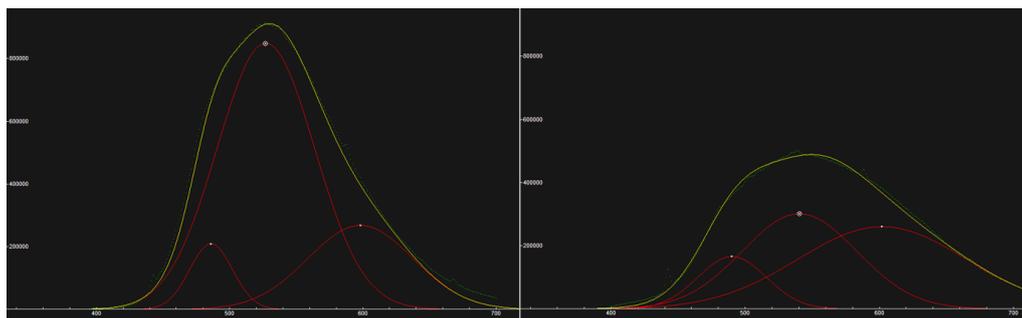


Figura 6.28: Proceso de deconvolución de los espectros de fotoluminiscencia de las muestras obtenidas en las series A y C empleando el programa Fytik.

rimiento hacia el color rojo, en comparación con los espectros de las series A y B. Mediante la deconvolución del espectro, se encontró que el máximo de emisión está en 570 nm (2.17eV). Esta emisión verde-amarilla, tiene su origen en la transición que se da entre la banda de conducción y un complejo V_oZn_i , formado por una vacancia de oxígeno y un Zn intersticial [95].

El espectro de la serie C, presenta dos bandas de emisión adicionales. La primera centrada 668 nm (1.86 eV) y la segunda en 481 nm (2.53 eV). El origen de la segunda banda azul-cyan es el mismo que ya se ha discutido en las series A y B. La banda en amarillo-naranja (668nm) tiene su origen, de acuerdo a la literatura, en la transición entre portadores en niveles de Zn_i y vacancias de oxígeno ionizadas V_o^+ [96].

La serie D presentó bandas en 489 nm (2.53 eV), 589 nm (2.11 eV) y 539 nm (2.30 eV). Dichas bandas son producidas por transiciones presentes en las series anteriormente discutidas.

Los espectros de PL de la serie E, se presentan en la Figura 6.27 (e). La emisión dominante se presenta en 582 nm (2.13 eV) seguida por una emisión de bastante intensidad también en 666 nm (1.86 eV). Estas emisiones en amarillo-naranja son atribuidas, como ya se mencionó anteriormente a $Zn_i \rightarrow O_i$ y $Zn_i \rightarrow V_o^+$ respectivamente. La tercera banda de emisión del espectro se presenta en 477 nm (2.60 eV) y se atribuye a una transición entre la banda de conducción y vacancias de Zn cargadas negativamente V_{Zn}^- [95]. Finalmente, el pequeño hombro de emisión que se observa en 400 nm (3.10 eV), se debe a la transición entre $CB \rightarrow V_{Zn}$ [95].

Como se puede apreciar en la Figura 6.27 (h), el espectro de fotoluminiscencia de la serie F presenta la misma forma que el espectro de la serie D. El pico principal corresponde al pico máximo de la serie D, sin embargo los siguientes dos picos presentan corrimientos. El segundo pico 541 nm (2.29eV) corresponde a la emisión en color verde explicada en las series A y B, mientras que el tercero 629nm (1.97eV), corresponde a una emisión en color naranja debida a la transición desde la banda de valencia hacia un nivel originado por una vacancia ionizada de O (V_o^+).

Los defectos intrínsecos en la red de ZnO causantes de estas transiciones quedan ilustrados en la Figura B.1 del Anexo 2 de este trabajo. En dicha figura se muestran las redes de ZnO distorsionadas por el efecto de vacancias e intersticios de O y Zn en distintas cargas.

Tabla 6.7: Detalles de curvas gaussianas ajustadas con el programa Fytik para explicar la emisión de las muestras sintetizadas

Centro (nm)	Energía (eV)	Intensidad	FWHM	Transición
Serie A				
527	2.35	1.000	86	$CB \rightarrow V_O$ [92]
598	2.07	0.316	93	$Zn_i \rightarrow O_i$ [93]
486	2.55	0.246	38	$CB \rightarrow O_{Zn}$ [94]
Serie B				
540	2.30	1.000	101	$CB \rightarrow V_O$ [92]
602	2.06	0.864	147	$Zn_i \rightarrow O_i$ [93]
490	2.53	0.551	60	$CB \rightarrow O_{Zn}$ [94]
Serie C				
570	2.17	1.000	140	$CB \rightarrow V_O Zn_i$ [95]
668	1.86	0.166	94	$Zn_i \rightarrow V_O^+$ [96]
481	2.58	0.160	49	$CB \rightarrow O_{Zn}$ [94]
Serie D				
489	2.53	1.000	68	$CB \rightarrow O_{Zn}$ [94]
589	2.11	0.254	103	$Zn_i \rightarrow O_i$ [93]
539	2.30	0.495	68	$CB \rightarrow V_O$ [92]
Serie E				
582	2.13	1.000	89	$Zn_i \rightarrow O_i$ [93]
666	1.86	0.491	177	$Zn_i \rightarrow V_O^+$ [96]
477	2.60	0.109	66	$CB \rightarrow V_{Zn}^-$ [95]
400	3.10	0.312	12	$CB \rightarrow V_{Zn}$ [95]
Serie F				
488	2.54	1.000	68	$CB \rightarrow O_{Zn}$ [94]
541	2.29	0.804	95	$CB \rightarrow V_O$ [92]
629	1.97	0.101	84	$CB \rightarrow V_O^+$ [95]

6.4. Aplicación en biosensado

Los resultados aquí presentados se encuentran publicados en el artículo **”DNA probe functionalization on different morphologies of ZnO/Au nanowire for bio-sensing application”** publicado en la revista *Materials Letters* 235(2019) 250-253. Los resultados fueron obtenidos en colaboración con el Dr. Goldie Oza del Laboratorio Nacional de Micro y Nanofluidica-Conacyt del CIDETEQ. El artículo publicado se anexa al final de esta tesis.

DNA probe functionalization on different morphologies of ZnO/Au nanowire for bio-sensing applications

A. Galdamez^a, A. Serrano^a, G. Santana^a, N. Arjona^c, L.G. Arriaga^c, Jose Tapia Ramirez^b, Goldie Oza^{c,*}, A. Dutt^{a,*}

^aInstituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Mexico D.F., Mexico

^bDepartamento de Genética y Biología Molecular, CINVESTAV, Mexico D.F., Mexico

^cLABMyN, CIDETEQ, Queretaro 76703, Mexico



Figura 6.29: Artículo publicado con el sistema de nanoalambres ZnO/Au aplicado en biosensado óptico.

Una vez caracterizadas las propiedades morfológicas y optoelectrónicas de los nanoalambres de la serie B, se evaluó su uso como biosensores ópticos para la detección de DNA. Para esto, se inmovilizaron cadenas de DNA (oligonucleótido tiolado-cy5) en la superficie de las puntas de los nanoalambres mediante la formación de un enlace covalente Au-S. En la Figura 6.30, podemos ver la etapa experimental a la que corresponden estos resultados experimentales.



Figura 6.30: Esquema resultados experimentales aplicación en biosensado óptico.

Además, para poder evaluar el papel de la morfología de las nanoestructuras sobre la sensibilidad del sensado óptico del sistema, se emplearon nanoalambres de ZnO crecidos sobre capas semilla AZO depositadas por rocío pirolítico ultrasónico. Dicha variación, permite obtener nanoalambres con una **orientación de crecimiento aleatoria** y con propiedades ópticas distintas (fotoluminiscencia distinta) a las series de crecimiento reportadas hasta el momento en esta tesis.

Los detalles de la síntesis de estas nanoestructuras se encuentran reportadas en el artículo **”Effect of the seed layer on the growth and orientation of the ZnO nanowires: Consequence on structural and optical properties”**. publicado en la revista *Vacuum* 146 (2017). En el Anexo C de este trabajo se incluyen también los principales resultados de este trabajo.

Así pues, en esta parte del trabajo se reporta la aplicación de nanoalambres de ZnO obtenidos por la técnica VLS sobre dos tipos distintos de capa semilla: RPU (orientación aleatoria) y

Sputtering (orientación vertical). Las condiciones empleadas para los nanoalambres Sputtering corresponden a los de la Serie B.

6.4.1. Fotoluminiscencia (PL)

Para la caracterización óptica del material, se realizaron mediciones de fotoluminiscencia. En la Figura 6.31 se puede ver que la muestra con nanoalambres sobre capas semilla depositadas por RPU, presentan un mayor cambio en su espectro de emisión posterior a la funcionalización de DNA. Como ya se mencionó, la emisión ultravioleta del ZnO/Au se atribuye a las transiciones excitónicas desde el borde cercano a la banda de conducción, mientras que las emisiones en color verde-amarillo-naranja se asignan a la recombinación radiativa de electrones con huecos generados por defectos puntuales de átomos de oxígeno o zinc en la red del nanoalambre.

En las Figuras 6.31 (a) y 6.32, podemos ver que para los nanoalambres RPU (orientación aleatoria) los picos principales se encuentran en 400 nm (3.09 eV) y 497 nm (2.49 eV), donde, después de la funcionalización del DNA (Figura 6.31 (b)), se presenta una disminución en intensidad del pico de 400 nm, mientras que el pico de 497 nm se separa en dos picos diferentes en 486 nm (2.55 eV) y 521 nm (2.37 eV), respectivamente.

Por otro lado para los nanoalambres obtenidos sobre películas depositadas por Sputtering (orientación vertical) podemos ver que antes de la funcionalización del DNA, se tienen picos de emisión en 378 nm (3.28 eV) y 582 nm (2.13 eV) con un hombro en 497 nm (2.49 eV). Posterior a la funcionalización del DNA, se observa que se conserva la misma forma del espectro teniendo como principales cambios la disminución en intensidad del pico excitónico, así como también un corrimiento del pico de 378 nm (3.28 eV) a 402 nm (3.08 eV) y del pico de 582 nm (2.13 eV) a 596 nm (2.08 eV).

El cambio en la forma de los espectros y en los picos de emisión después de la funcionalización de los NWS, podría deberse a la generación de nuevos niveles de energía, introducidos por la adición de moléculas de DNA en el sistema (Figura 6.32). Como se mencionó anteriormente, el nivel de Fermi genera una gran densidad de electrones y, además, con la interacción del DNA podría crear una nueva densidad de estados ocupados y desocupados para el material.

En este caso, la gran probabilidad de las transiciones de pares electrón hueco entre la banda ocupada de valencia y la banda semillena de conducción junto con los distintos niveles de transición podrían favorecer el atrapamiento de pares excitónicos lo que a su vez podría dar lugar al corrimiento del pico de fotoluminiscencia.

6.4.2. Raman

Antes de funcionalizar el DNA, se realizó una dispersión Raman a temperatura ambiente para estudiar las propiedades vibracionales de los nanoalambres de ZnO. Se sabe que los modos Raman activos para el ZnO son $A_1 + E_1 + 2E_2$. En la Figura 6.33 (negro), es posible ver que los nanoalambres ZnO presentan picos alrededor de 389 cm^{-1} $A_1(TO)$, 433 cm^{-1} E_2^{high} , 660 cm^{-1} $A_1(Low) + T_2(Low)$. Además de estos picos, se observan picos a 304 cm^{-1} , 521 cm^{-1} y 942 cm^{-1} corresponden al sustrato de Si.

Además, para la muestra con nanoalambres orientados aleatoriamente (RPU NWS) (Figura 6.33) se presentan algunos corrimientos así como también la aparición nuevos picos. Los picos principales se presentan en 437 cm^{-1} E_2^{high} , 574 cm^{-1} $A_1(Low)/E_1(Low)$, 583 cm^{-1} $E_1(Low)$,

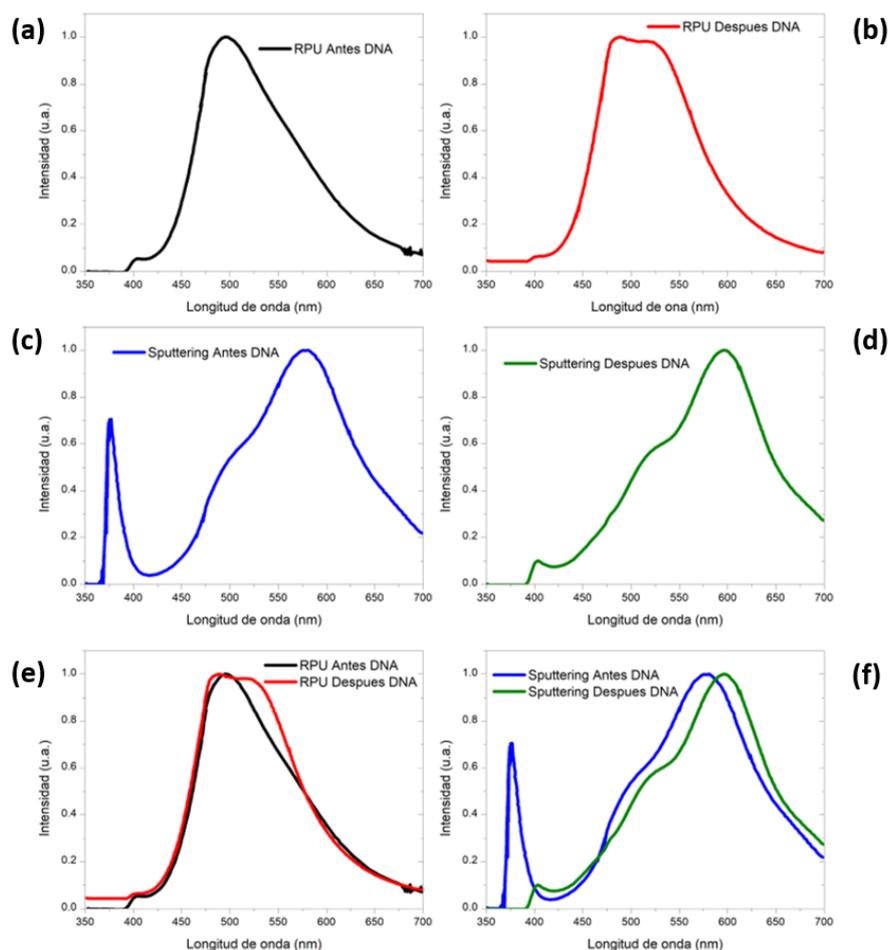


Figura 6.31: Espectros de fotoluminiscencia de las muestras. Emisión de nanoalambres antes (a,c) y despues de la funcionalización de DNA(b,d). Espectros comparativos antes y despues de la funcionalización (e,f) [73].

$660\text{ cm}^{-1} A1(LOW) + T2(LOW)$ y $1151\text{ cm}^{-1} (A1)$. La diferencia en los espectros Raman de las muestras puede deberse a las distintas morfologías, homogeneidad y orientación. El cambio también puede ser explicado en términos de la interacción del Au presente en la punta de los nanoalambres. Como ya se ha mencionado anteriormente, el compuesto ZnO/Au presenta un efecto de resonancia plasmónica (SPR) considerable, lo que provoca un atrapamiento de la luz y por tanto incrementa la intensidad de la señal Raman (efecto SERS). Por esta razón, se esperaba que los nanoalambres ZnO+Au, después de la inmovilización del DNA, se desempeñen como un buen sistema de biosensado.

En la Figura 6.34 se muestran los espectros SERS del sistema posterior a la funcionalización de DNA. La lista de todos los picos identificados se muestra en las Tablas D.1 y D.2 del anexo D. La señal SERS tiene una mejora (más picos presentes) en las muestras de nanoalambres con orientados de manera aleatoria. Puesto que ambas muestras fueron preparadas utilizando 4 nm de Au como metal catalizador, la diferencia entre las muestras radica únicamente en la morfología,

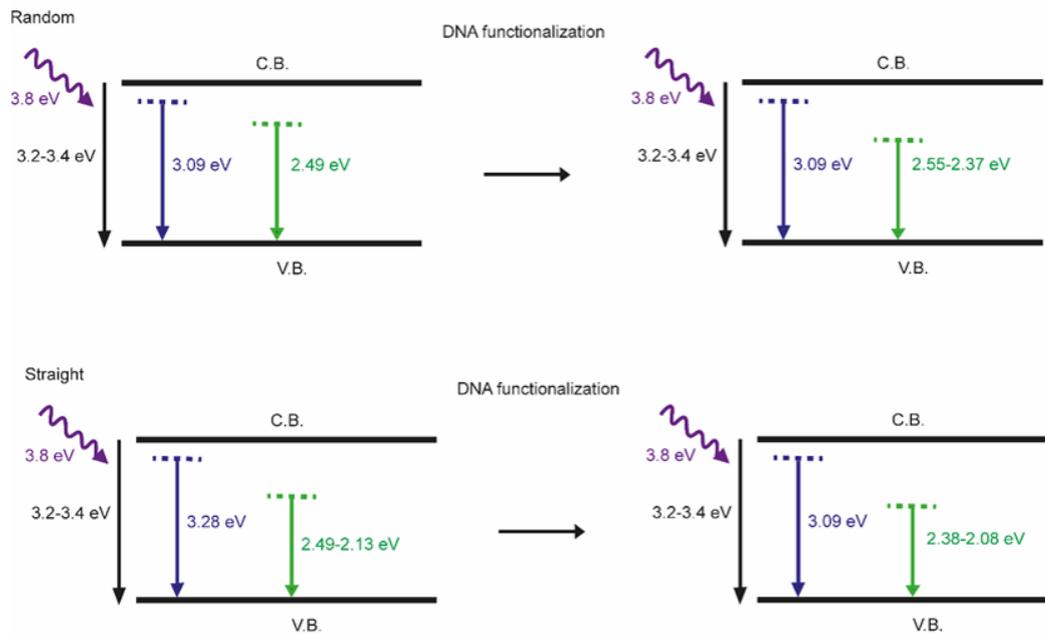


Figura 6.32: Diagrama de niveles de energía antes y después de la funcionalización de DNA en nanoalambres de ZnO.

la distribución y la distancia entre nanopartículas de Au. Dicha diferencia, provoca una diferente absorción del DNA y por tanto una distinta señal SERS. El aumento SERS observado en el sistema ZnO/Au, puede ser explicada en función del mecanismo electromagnético, consecuencia de la resonancia SPR de las nanopartículas de Au, así como también por los efectos de la intensificación química del ZnO.

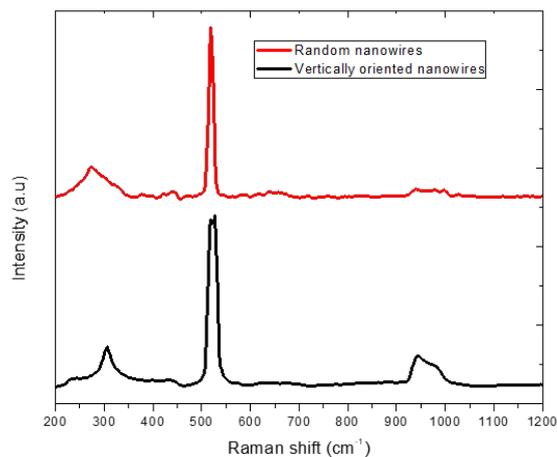


Figura 6.33: Espectro Raman de los NWs previo a la funcionalización de DNA. En color negro Sputtering NWs y en rojo RPU NWs.

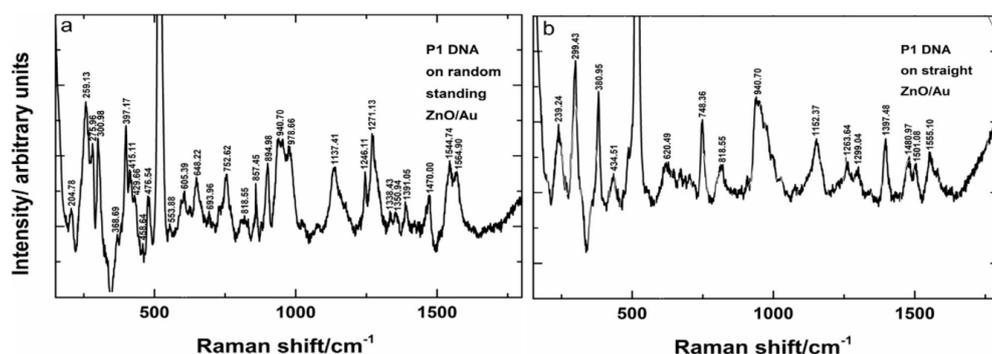


Figura 6.34: Espectro SERS de los nanoalambres sintetizados (a) previo y (b) posterior la funcionalización de DNA.

Las interacciones electromagnéticas y químicas se consideran factores dominantes para el incremento de la señal SERS. Además, el factor electromagnético es fuertemente dependiente del tamaño, los estados superficiales, la distribución del tamaño, el entorno circundante, la forma y la naturaleza de las nanoestructuras metálicas. Especialmente, los sustratos basados en nanoalambres mejoran favorablemente las señales SERS, ya que se generan una gran cantidad de puntos calientes SERS en dichos nanoalambres. Las imágenes de SEM muestran que una gran cantidad de nanopartículas de oro se obtienen en las puntas de los nanoalambres de ZnO. Estas nanopartículas en la punta de los nanoalambres de óxido de zinc son puntos de acceso SERS altamente efectivos. Estos sitios específicos acoplados a un DNA fluorescente conducen a su vez a la mejora de las señales SERS. En último caso, la mejora química es responsable de la mejora SERS observada.

Las nanopartículas de Au cargadas positivamente junto con el nanoalambre de ZnO cargado negativamente, generan una región con alta densidad de carga en la superficie del sistema. Esto provoca un incremento del campo electromagnético localizado que es excitado por la resonancia SPR y dando lugar a una señal Raman más intensa de los analitos. Por esta razón, es que después de la funcionalización de las secuencias de DNA en la superficie de los nanoalambres, se observa la aparición de más picos Raman.

Juntos, la señal SERS y PL muestran la positiva implementación de nanoalambres de ZnO/Au para la detección de DNA y su potencial aplicación en un dispositivo de biosensado óptico.

CAPÍTULO 7

Conclusiones

Se determinó la influencia de determinados parámetros de crecimiento de la técnica VLS (temperatura del sustrato, gas de arrastre, presión de O, reductor carbotérmico) sobre la estructura, morfología, y propiedades optoelectrónicas de las nanoestructuras de ZnO obtenidas.

(a) La temperatura a la que es colocado el sustrato es un parámetro fundamental para poder controlar la morfología de la estructura obtenida. Mediante la variación de la temperatura a la que era colocado el sustrato (950, 900, 400 °C), fue posible observar como temperaturas por debajo 650 °C, no se presentaba un crecimiento VLS puesto que no era posible pasar las nanopartículas de Au a estado líquido y por consecuencia tener una aleación Au+Zn. Se presentó pues, un crecimiento VS para el caso de 400°C, obteniendo estructuras sin periodicidad ni morfología reiterada. Por otra parte, se obtuvieron nanoalambres de altas relaciones de aspecto, buena orientación cristalográfica (002) y homogeneidad a lo largo de la muestra para las condiciones de 900 y 950 °C.

(b) La presión parcial de O_2 en la cámara de crecimiento influencia la tasa de crecimiento VLS o incluso inhibe el crecimiento de las nanoestructuras. Si bien, se trabajó utilizando gases de arrastre distintos; Ar, Ar + O_2 y N_2 , se observó que la ausencia de oxígeno en la atmósfera de crecimiento, reduciendo a cientos de nm el crecimiento vertical de las nanoestructuras. Se toma el modelo de Heike para dar explicación a este fenómeno. Aunque no fue posible realizar una medición cuantitativa respecto a la cantidad de O_2 en la cámara puesto que no se cuenta con un sistema de control en el horno, si se puede asegurar que el uso de sellos adecuados en el horno y una purga del sistema con flujos altos de Ar, daban como resultado una atmósfera pobre en O_2 . Como mejora a futuro se propone incorporar barómetros al sistema para monitorear presiones parciales de los gases.

(c) El área superficial del reductor carbotérmico no solo determina la velocidad de la reacción carbotérmica y por tanto la evaporación de la mezcla precursora, sino que también puede producir un fenómeno de erosión en la capa semilla AZO utilizada como sustrato. Bajo las condiciones de síntesis que emplearon carbono activado como reductor carbotérmico no fue posible obtener nanoalambres con buena orientación ni con buena homogeneidad. Aunque, si fue posible realizar una evaporación más eficiente de la mezcla precursora, se cree que la reacción carbotérmica podría estarse dando de manera reversible en la superficie de la capa semilla dando como resultado la erosión de la película delgada AZO.

(d) Los espectros de fotoluminiscencia de las muestras sintetizadas fueron identificadas en la literatura y asociadas a determinados defectos en la red cristalina del sistema. Se encontró que cada morfología tiene un tipo característico de emisión (forma y picos). Dicha clasificación puede ser

7. CONCLUSIONES

empleada como indicador indirecto para identificar crecimientos exitosos de crecimientos fallidos sin necesidad de recurrir a microscopia electrónica de barrido.

(e) Las condiciones de crecimiento VLS reportadas en la Serie B permitieron nanocompositos NWs(ZnO)/NPs(Au). Resultado que fue corroborado por mapeos elementales EDX de las muestras. Dicha estructura sugiere un uso potencial en biosensores.

(f) La funcionalización de los nanoalambres ZnO con cadenas de DNA (oligonucleótido tiolado-cy5) produjo un cambio en los espectros Raman y PL de las muestras. Dicho cambio es utilizado como señal de biosensado. Estos resultados indican que el sistema de NWs ZnO proporciona una mejor modificación de la superficie después de una interacción con el DNA, hecho que podría abrir una puerta para el desarrollo de su uso como un dispositivo de biosensado óptico.

APÉNDICE A

Calibración Horno de alta temperatura

Puesto que este trabajo experimental se desarrolló como una continuación del desarrollado en la tesis de licenciatura "Análisis de las propiedades optoelectrónicas de nanoalamabres de Zn", se tomaron condiciones de crecimiento reportadas en este documento para desarrollar las primeras etapas experimentales este trabajo de maestría.

En este trabajo se reportó que la temperatura de crecimiento de los NWs era de 700°C que correspondía a aproximadamente 900°C tomando en consideración la calibración del horno de alta temperatura del laboratorio MAVER en ese entonces.

Debido a reparaciones técnicas que se le realizaron al horno fue necesario hacer una curva de calibración al horno para poder asegurar las temperaturas con las que se estaría trabajando. La calibración realizada se muestra en la Figura A.1. De acuerdo con el ajuste lineal realizado sobre los datos de esta gráfica, podemos determinar que la ecuación que se obedece es $T_m = 0,9937T_h - 14,2076$: donde T_m es la temperatura medida en el termopar y T_h la temperatura que se marca en la pantalla de control del horno. Ambas temperaturas tienen unidades de $^{\circ}\text{C}$

Se realizó también un mapeo de la temperatura del horno en función de la posición dentro

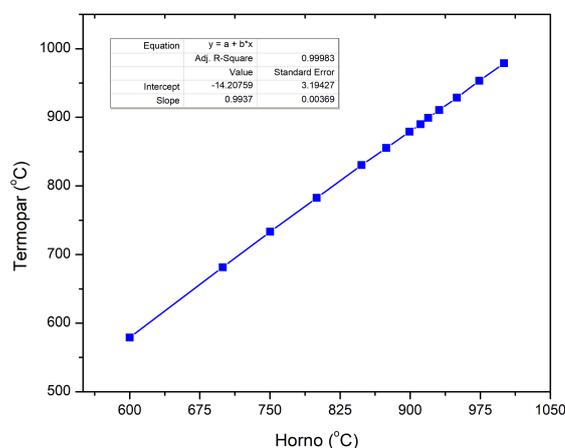


Figura A.1: Curva de calibración horno de alta temperatura laboratorio MAVER.

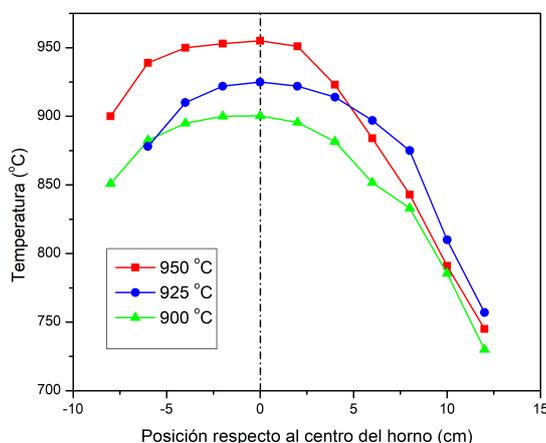


Figura A.2: Mapeo de la temperatura en función de la posición dentro del horno. Temperatura central establecida en 950°C, 925°C y 900°C.

del horno para determinar las zonas con las que se tenía homogeneidad en la temperatura y por tanto adecuadas para realizar los crecimientos VLS. Se midió tomando como punto de referencia el centro del horno midiendo 12 cm hacia el lado derecho y 8 cm hacia la izquierda. Con estas mediciones se hizo un mapeo de la zona central del horno a temperaturas de 950, 925 y 900°C. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla A.1.

Tabla A.1: Mapeo de la temperatura en función de la posición dentro del horno. Temperatura central establecida en 950°C, 925°C y 900°C.

Posición (cm)	T=950°C	T=925°C	T=900°C
12.0	745	757	730
10.0	791	810	786
8.0	843	875	833
6.0	884	897	852
4.0	923	914	882
2.0	951	922	896
0.0	955	925	900
-2.0	953	922	900
-4.0	950	910	895
-6.0	939	878	883
-8.0	900	-	851

En la Figura A.2, se muestran los perfiles de temperatura del horno a determinadas temperaturas de operación. Como se puede ver en estas gráficas, la zona de homogeneidad que se tiene en el horno no supera los 7 cm en ninguna de las temperaturas empleadas para el desarrollo de este trabajo. Esta pequeña zona de homogeneidad limitaba que se pudiese realizar el crecimiento de más de una muestra de manera simultánea, así como también reproducibilidad de las muestras

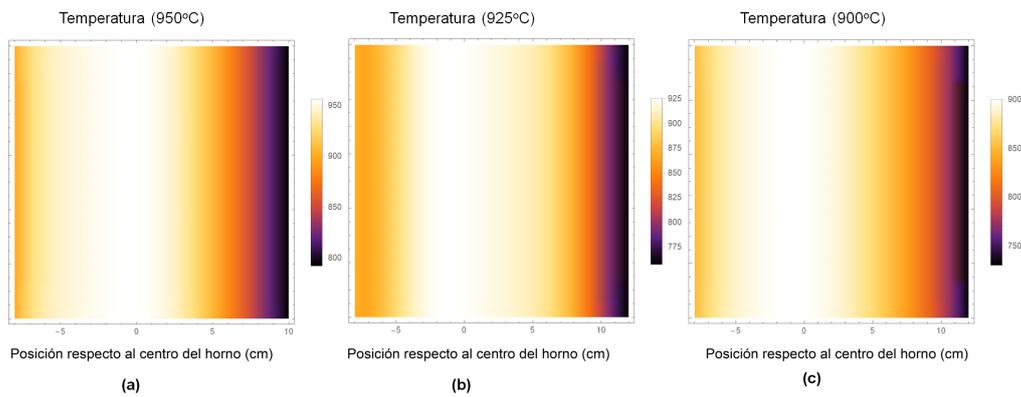


Figura A.3: Perfiles de temperatura horno laboratorio MAVER.

obtenidas.

Utilizando el programa Mathematica, se elaboraron los perfiles de térmicos en función de la posición dentro del horno. Las imágenes que se muestran en la Figura A.3 se observa nuevamente lo reducido del área de homogeneidad y el rápido gradiente de temperatura al que se encontraban muchas veces sometidas algunas de las muestras sintetizadas, obteniendo en consecuencia nanoestructuras de distintas dimensiones bajo mismas condiciones de crecimiento. En este trabajo, se reportan muestras sintetizadas dentro de esta zona de homogeneidad.

Actualmente, el laboratorio MAVER ha adquirido un nuevo horno de alta temperatura de 3 zonas donde se tiene una zona de homogeneidad mucho más grande, por lo que se podrán obtener lotes de muestras con iguales dimensiones durante un único crecimiento.

APÉNDICE B

Defectos puntuales ZnO

En la Figura B.1 se muestran los defectos intrínsecos en la estructura de ZnO. En la primera fila se muestran las vacancias de O; en la segunda fila: intersticios de O; en la tercera fila: vacancias de Zn y en la cuarta fila: intersticios de Zn. En la primera columna se muestran los defectos neutrales, en la segunda defectos simplemente cargados y en la tercera columna defectos doblemente cargados.

Los átomos de oxígeno se muestran en color rojo mientras que los átomos de zinc se muestran en color azul.

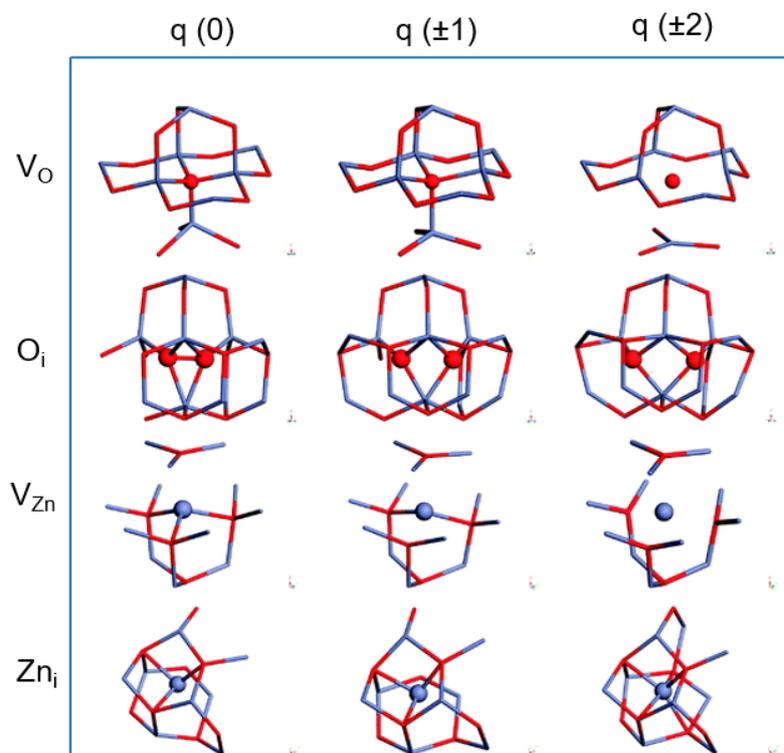


Figura B.1: Defectos puntuales en la red de ZnO [97].

APÉNDICE C

Nanoalambres ZnO sobre AZO depositado por RPU

Los resultados que se presentan en este anexo se encuentran publicaddos en el artículo **”Effect of the seed layer on the growth and orientation of the ZnO nanowires: Consequence on structural and optical properties”** de la revista Vacuum 146(2017) 509-506.

Effect of the seed layer on the growth and orientation of the ZnO nanowires: Consequence on structural and optical properties

A. Serrano ^a, A. Arana ^a, A. Galdámez ^a, A. Dutt ^a, B.M. Monroy ^a, F. Güell ^b, G. Santana ^{a,*}

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, México City, 04510, Mexico

^b Departament d'Enginyeries: Electrònica, Universitat de Barcelona, C/Martí i Franquès 1, E-08028 Barcelona, Catalunya, Spain



Figura C.1: Artículo publicado sobre efecto de la capa semilla sobre la morfología de los nanoalambres obtenidos.

El crecimiento epitaxial de los nanoalambres respecto a la orientación cristalográfica del sustrato sobre el que son sintetizados es un trabajo estudiado con anterioridad dentro del grupo de trabajo [76, 77, 98, 99]. En estos trabajos se reporta el crecimiento VLS de nanoalambres de ZnO utilizando capas semilla de ZnO dopadas con aluminio depositadas por técnica de rocío pirolítico ultrasónico (RPU).

La técnica implica atomizar una solución de una sal metálica y dirigirla con un gas portador hacia un sustrato caliente. Las gotas de solución impactan la superficie del sustrato, donde se esparcen en estructuras con forma de disco para después pasar a un proceso de descomposición térmica. La forma y el tamaño del disco que se produce dependen del momento y del volumen de la gota, así como de la temperatura del sustrato. Por lo tanto, la película depositada consiste en una superposición de discos de sales metálicas siendo convertidas en óxidos por el calor del sustrato [100].

Para el depósito de las películas AZO por la técnica RPU, se utilizó una solución precursora con una concentración 0.1M de acetato de zinc y 4.45 % de acetilacetato de aluminio diluidos en una mezcla de 100 ml de metanol (84.6 %) y agua desionizada (15.4 %). Se agregó también 0.5mL de ácido acético para mejorar la solubilidad de las sales en la solución precursora. La solución era agitada durante una hora para asegurar su homogeneidad.

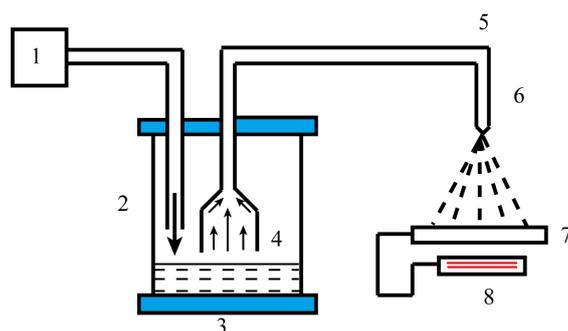


Figura C.2: Diagrama de sistema de depósito de película delgada AZO por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. (1) Embudo de goteo. (2) Cámara nebulizadora. (3) Nebulizador. (4) Gas portador. (5) Gas director. (6) Campana de síntesis. (7) Soporte de sustrato. (8) Resistencias.

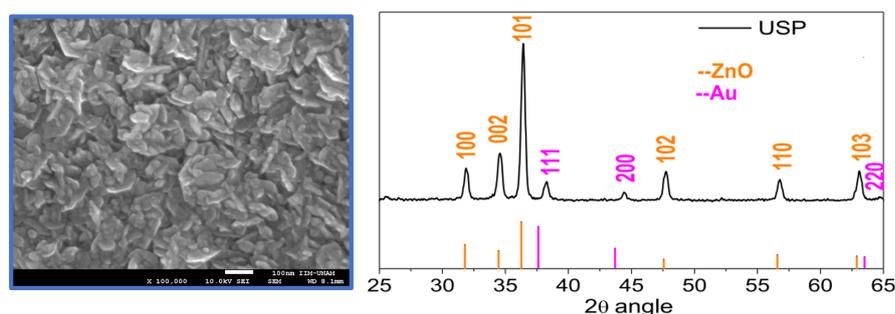


Figura C.3: (Derecha) Imagen SEM de películas delgadas AZO depositadas por RPU. (Izquierda) Difractograma de XRD de películas AZO depositadas por RPU.

Se utilizó un conjunto de resistencias para calentar la bañera donde se colocaban sustratos de silicio y donde se llevaría a cabo la descomposición térmica de los precursores. La solución precursora era colocada en un embudo de goteo mediante el cual se introducía en la cámara de nebulización dentro de la cual se formaban pequeñas gotas de la solución precursora. El gas de nebulización se llevaba a la cámara de síntesis mediante un gas portador (aire comprimido) y se dirigía a los sustratos utilizando un gas director (aire comprimido). El proceso se llevó a cabo a una temperatura de 475°C durante 17 minutos con flujos controlados de 0.642 l/min y 2.564 l/min para el gas portador y director, respectivamente.

La principal diferencia de las películas delgadas de AZO obtenidas por la técnica RPU en comparación con las películas depositadas por sputtering radica en su morfología y estructura. Mediante XRD se determinó que el pico de difracción principal corresponde al (101) en contraste con el pico (002) dominante en las películas depositadas por sputtering. En la Figura C.3 se muestra una imagen de SEM de las películas obtenidas por la técnica RPU. Podemos ver que la superficie se conforma de granos bien definidos de tamaños similares entre sí. Las muestras presentan estructuras con formas de plaqueta características de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Dichas plaquetas presentan bordes y aristas rectas características de estructuras cristalinas, hecho que es congruente con los resultados obtenidos de XRD.

Posterior a la obtención de las películas delgadas, el depósito del catalizador metálico y el

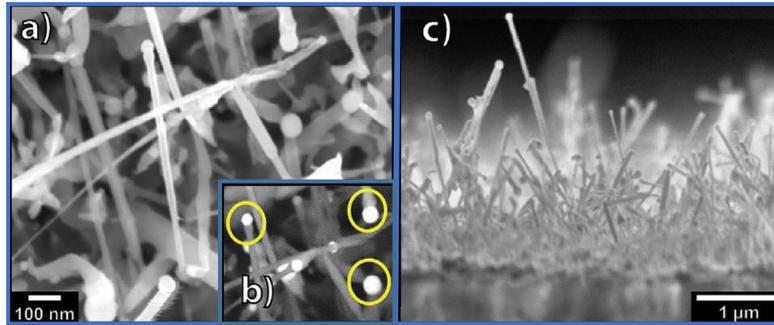


Figura C.4: Imágenes de SEM de nanoalambres de ZnO crecidos sobre capas semilla AZO depositadas por la técnica RPU (Resolución 100,000x): a) Vista superior (SEI), b) Vista superior (LEI) y c) vista en sección transversal (Resolución 10,000x) [98].

crecimiento VLS, se efectuaron con las mismas condiciones de trabajo empleadas para la obtención de la serie A reportada en este trabajo de tesis. Puesto que la dirección de crecimiento de nanoalambres de ZnO se ve fuertemente influenciado por la orientación cristalográfica del sustrato empleado, los nanoalambres obtenidos sobre estas capas semilla presentaron una orientación completamente distinta a los obtenidos sobre películas depositadas por sputtering. Las imágenes de los nanoalambres obtenidos se muestran en la Figura C.4 [98].

La vista frontal (Figura C.4 (a)) se puede observar la morfología de los nanoalambres obtenidos, además la magnificación tomada con detectores LEI (Figura C.4 (b)) muestra el contraste entre la punta y el resto de la nanoestructura. Mediante análisis EDS, se determinó que la punta se encuentra conformada por Au, lo cual nuevamente es una evidencia de que la ruta de crecimiento fue VLS. En la imagen tomada en sección transversal (Figura C.4), se puede observar que el crecimiento de las nanoestructuras se da de manera multidireccional. Mediante el análisis de más imágenes de SEM, se determinó que el diámetro promedio de las nanoestructuras era de (59 ± 14) nm con una longitud promedio de (1.6 ± 1.0) μ m.

Las propiedades de biosensado óptico de los nanoalambres ZnO que se presentan en este anexo fueron evaluadas como parte de este trabajo de tesis. Esto determinar el papel de la morfología de las nanoestructuras sobre el desempeño del biosensor óptico.

APÉNDICE D

Picos SERS

La lista de picos SERS identificados posterior a la funcionalización de DNA en la superficie de los nanoalambres de ZnO se muestra en las Tablas D.1 y D.2.

Tabla D.1: Picos SERS de los nanoalambres de ZnO (orientación vertical) posterior a la funcionalización de DNA en las puntas de Au.

Sputtering NWs		
Picos	Corrimiento Raman cm^{-1}	Grupos Funcionales
1	239.24	X metal-O (strong intensity)
2	299.43	X metal-O (strong intensity)
3	380.95	X metal-O (strong intensity)
4	434.51	S-S (strong intensity)
5	620.49	ν (C-S) aliphatic
6	748.36	ν (C-S) aliphatic
7	818.55	C-O-C (Weak intensity)
8	940.7	ν (C-O-C) medium
9	1152.37	ν (C-O-C) asym
10	1263.64	ν (C=S)
11	1299.04	ν (C=S)
12	1397.48	δ (CH ₃)
13	1480.97	ν (CC) aromatic ring chain vibrations
14	1501.08	ν (CC) aromatic ring chain vibrations
15	1555.1	ν (CC) aromatic ring chain vibrations

Tabla D.2: Picos SERS de los nanoalambres de ZnO (orientación aleatoria) posterior a la funcionalización de DNA en las puntas de Au.

RPU NWs		
Picos	Corrimiento Raman cm^{-1}	Grupos Funcionales
1	204.78	X metal-O (strong intensity)
2	275.96	X metal-O (strong intensity)
3	300.98	X metal-O (strong intensity)
4	397.17	X metal-O (strong intensity)
5	415.11	S-S (strong intensity)
6	429.66	S-S (strong intensity)
7	458.64	S-S (strong intensity)
8	476.54	S-S (strong intensity)
9	553.88	S-S (strong intensity)
10	605.39	ν (C-S) aliphatic
11	648.22	ν (C-S) aliphatic
12	693.96	ν (C-S) aliphatic
13	752.62	ν (C-S) aliphatic
14	818.55	C-O-C (Weak intensity)
15	857.45	C-O-C (Weak intensity)
16	894.98	Carboxylic acid dimer (Weak intensity)
17	940.7	ν (C-O-C) medium
18	978.66	ν (C-O-C) medium
19	1137.41	ν (C-O-C) asym
20	1246.11	ν (C=S)
21	1271.13	ν (C=S)
22	1299.04	ν (C=S)
23	1338.43	ν (C-(NO ₂))
24	1350.94	δ (CH ₃)
25	1391.05	Aromatic azo (Very strong intensity)
26	1470	ν (N=N) aromatic
27	1544.74	Aromatic/hetero ring (Strong intensity)

Artículos publicados con este trabajo experimental

[1] A. Galdamez et al., “DNA probe functionalization on different morphologies of ZnO/Au nanowire for bio-sensing applications,” *Mater. Lett.*, vol. 235, pp. 250–253, 2019.

[2] A. Serrano et al., “Effect of the seed layer on the growth and orientation of the ZnO nanowires: Consequence on structural and optical properties,” *Vacuum*, 2017.

[3] A. Galdamez et al., “Análisis de las propiedades optoelectronicas de nanoalambres de ZnO”, *Materiales Avanzados*, vol. 28, pp.59-64, 2018.



DNA probe functionalization on different morphologies of ZnO/Au nanowire for bio-sensing applications



A. Galdamez^a, A. Serrano^a, G. Santana^a, N. Arjona^c, L.G. Arriaga^c, Jose Tapia Ramirez^b, Goldie Oza^{c,*}, A. Dutt^{a,*}

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Mexico D.F., Mexico

^b Departamento de Genética y Biología Molecular, CINVESTAV, Mexico D.F., Mexico

^c LABMyN, CIDETEQ, Queretaro 76703, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 May 2018

Received in revised form 24 August 2018

Accepted 6 October 2018

Available online 8 October 2018

Keywords:

ZnO/Au nanowires

SERS

Photoluminescence

DNA

Biosensor

ABSTRACT

This article demonstrates the fabrication of ZnO nanowires using the VLS technique for the development of an optical biosensor to detect thiolated oligonucleotide probe labeled by cy5. In the present work, the development of the two different morphologies of nanowires (i.e., random and straight orientation) was studied by scanning electron microscopy (SEM). After that, surface functionalization of both kinds of orientations of nanowires were carried out using thiolated oligonucleotide, and interaction mechanism between the DNA and ZnO nanowires were studied. Later on, surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) and photoluminescence (PL) characterization techniques were carried out to study the transformation induced on the optical properties as a result of the modified surface properties of the nanowires, and a brief comparison was carried out. Present work could provide a good basis for the development of new type of optical biosensor for the detection of wide series of biological molecules.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Semiconductor and noble metal nanocomposite materials have created a niche in the biosensing applications [1,2]. There is a need for developing semiconductor/noble metal nanocomposites that possess enhanced optical, electrical and sensing properties. ZnO/Au metal hetero-nanostructures are investigated for such enhanced properties that can be exploited in biosensors. ZnO has high optical band gap (3.37 eV), large exciton energy value (60 meV) as well as excellent light emission, thus rendering this semiconductor material as a favorable candidate for the electronic applications such as solar cells or light-emitting devices [3–6]. Furthermore, it has special applications in biosensing, since it exists in its oxide form [7]. Also, noble metals such as Au exhibits surface plasmon resonance (SPR) that has a strong optical absorption at approximately 520 nm due to its plasmon polariton resonance. Gold nanoparticles in association with ZnO affect UV and green emissions of ZnO through their surface plasmons [8,9].

ZnO as the semiconducting material and Au as the plasmonic metal together have gained attraction since the nanocomposite can exhibit surface-enhanced Raman scattering (SERS). This conju-

gation can help in the increment of the biological as well as chemical sensing capacity which is purely due to increase in the Raman signals, as in contrast, Raman cross-section is inherently negligible. There are a plethora of detection methodologies for DNA and proteins that are used for critical applications such as environmental monitoring, clinical diagnostics as well as food safety monitoring. The different detection techniques employed are electrochemistry [10] SPR [11], and mass spectroscopy [12]. The major analytical advantages of SERS-based detection are the inherent molecular specificity over others, as well as relatively large sensitivity and sharp spectral signals [13,14]. SERS provides complete structural information about the surface orchestrated molecules, and Raman signals, in this case, can also be amplified to 10^{10} – 10^{14} folds, thus permitting the detection of one single target molecule.

Optical biosensor offers additional benefits such as high throughput, real-time monitoring, and no sample pretreatment. In the case of optical biosensor, when a molecular probe is attached to an optical transducer, different techniques such as photoluminescence (PL), SERS, absorbance or conductivity measurements could be carried out to study the transformations induced on the surface of the thin films and hence aid in diagnosis.

In this article, we have studied the consequence of the orientations of the Au orchestrated ZnO nanowires on the detection sensitivity of DNA using optical and morphological studies. Thiolated

* Corresponding authors.

E-mail addresses: goza@cideteq.mx (G. Oza), adutt@iim.unam.mx (A. Dutt).

oligonucleotide probe labeled by cy5 is used for its biofunctionalization with ZnO/Au nanowire. The current study could help to design compact biosensors, which could be easier to fabricate and the detection of the transformation of the biological to a physical signal, in this case, could be much easier.

2. Experimental

2.1. Sample preparation

Please refer to the previous work [4] where complete details about the sample preparation and ZnO nanowire growth has been presented.

2.2. DNA immobilization

A single crystal ZnO–Au sputtered silicon wafer, was immersed in the aqueous solution of one nanomolar thiolated oligonucleotide probe DNA in a humidity chamber at 42 °C for 2 h. After 2 h, the ZnO/Au nanocomposites modified with the thiolated probe DNA were obtained due to the formation of the Au–S covalent bond. The films were then washed with SDS, deionized water and ethanol to remove weakly attached non-covalent bonded DNA and subsequently were dried.

2.3. Characterization techniques

Morphological properties were studied using a field emission scanning electron microscopy (FESEM) in a JEOL JSM-7600F. Photoluminescence (PL) was measured using a He–Cd laser (Kimmon Koha Co., Ltd., Centennial, CO, USA) with an excitation wavelength of 325 nm. SERS was performed using a HORIBA Xplora with a CCD detector and a holographic grating of 1200 gr. mm⁻¹. The slit thickness was 100 μm, and the confocal hole was set at 300 μm. Detection of Raman scattering was accomplished with the use of an asymmetrical crossed Czerny–Turner spectrometer, back illuminated CCD camera (1024 × 256 pixels), and a 90-mW laser at 785 nm with a filter of 10%. The laser beam focused by an Olympus 10X microscope objective was positioned at a 1 cm distance from the electrode surface, with this configuration a resolution of 1 cm⁻¹ was achieved.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows SEM images of the ZnO nanowires grown by VLS technique on Au-covered seed layers. Depending on the growth technique utilized for the formation of the seed layer (AZO) such

as ultra-sonic spray pyrolysis and sputtering, nanowires showed two different kinds of morphology such as random, Fig. 1(a) and vertical orientation, Fig. 1(b). Supplementary Fig. 1(a) and (b), exhibits Raman spectra of both the morphologies before DNA functionalization.

Optical characterization of the material was carried using the photoluminescence measurements. From the Fig. 2 it can be seen that the sample with random orientation of nanowires shown more profound changes in the emission after the immobilization of DNA. Please refer Supplementary Fig. 2 for the energy level diagrams and detailed description of the peak positions. In general, for ZnO/Au material the ultraviolet emission is attributed to the near band edge excitonic transitions, while the green and yellow emissions are assigned to the radiative recombination of the electrons from shallow donors with the trapped holes from singly ionized oxygen vacancies and interstitial oxygen [15]. Different blue and green emissions for the random nanowires and straight oriented nanowires before DNA functionalization could be due to the difference in the concentration of species such as Zn and O and/ or interstitial or their complexes depending on the morphological properties [16]. However, after functionalization of NWs, change in the form of spectra and shift in the emission peaks (both cases) could be due to the new energy levels created because of the DNA immobilization. As mentioned above, Fermi level equilibrium generates a huge density of electrons and additionally, with the interaction of DNA it could create a new density of occupied and unoccupied states for the material.

In that case, the probability of transitions of e–h pairs between the occupied valence band and a half-filled/vacant conduction band is quite large and different transition levels could help in the trapping of the exciton pairs which subsequently could induce a shift in the peak of luminescence.

Fig. 3(a) and (b) shows the SERS spectra of random and straight ZnO/Au nanowires attached with thiolated oligonucleotide-Cy5 SERS nanotag. A complete list of the peaks observed in SERS has been specified in Supplementary data (Table 1). The SERS activity is enhanced (more peaks) in randomly arranged ZnO/Au nanowires. Furthermore, Au sputtering duration is same in both cases (4 nm), but as a product of difference in the morphology, the distribution and distance of gold nanoparticles caused different adsorption of cy5 DNA as well as enhanced SERS activity. Additionally, the observed SERS enhancement from the ZnO/Au can be explained based upon the electromagnetic enhancement mechanism that is a consequence of SPR of Au-Nps and chemical enhancement effects of ZnO [17]. More explanation can be consulted in supporting information.

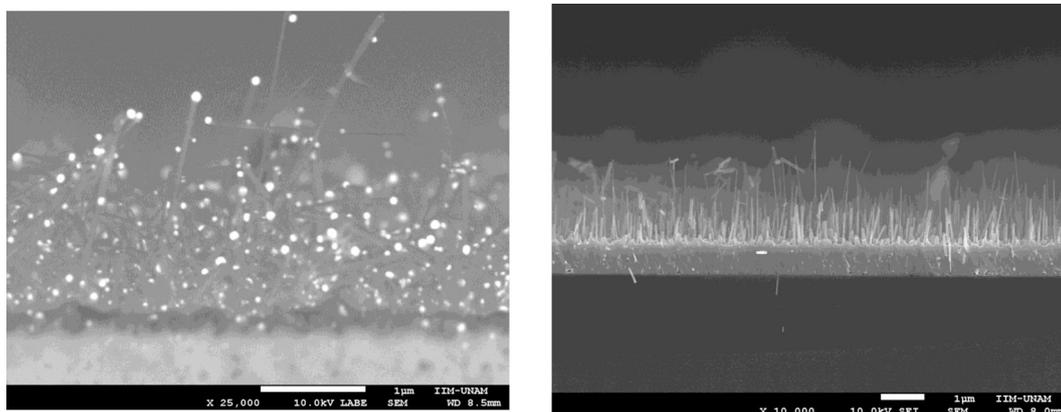


Fig. 1. (a) SEM images of the ZnO nanowires (a) random oriented ZnO NWs (b) High ordered orientation of ZnO NWs.

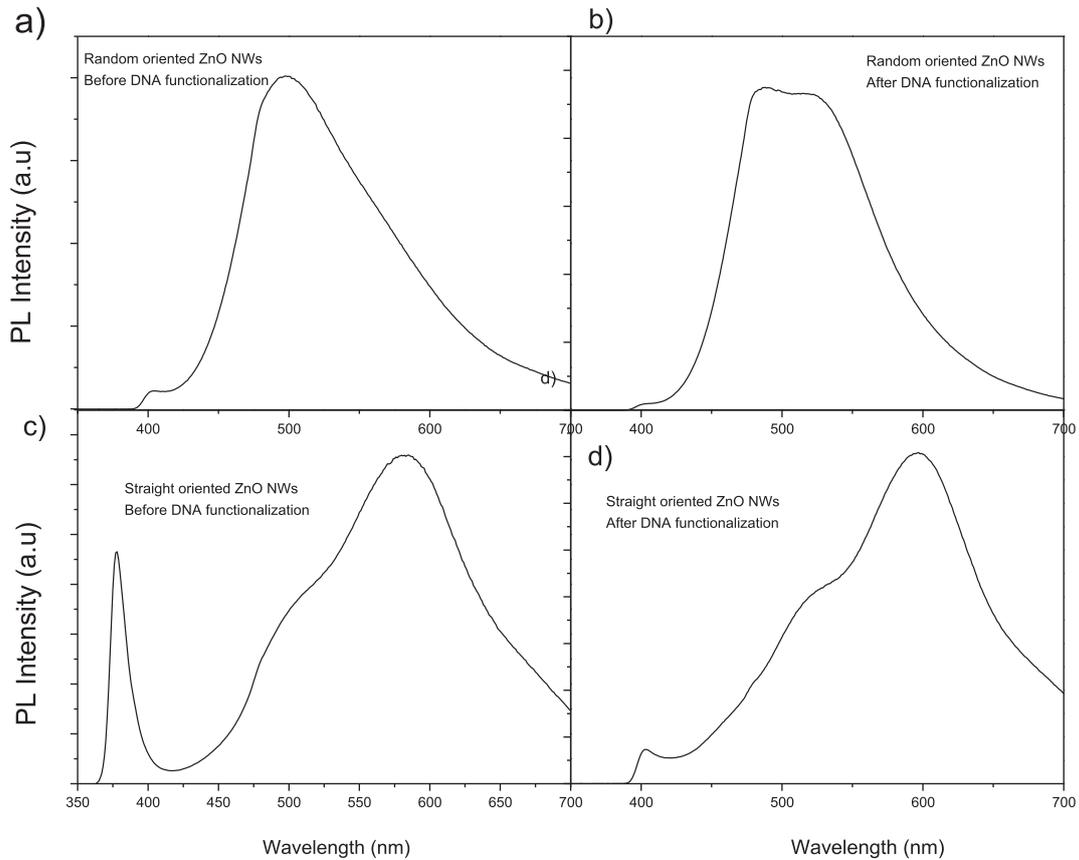


Fig. 2. PL spectra of samples at room temperature (a), (b) Emission for the randomly oriented ZnO NWs before and after DNA functionalization (c), (d) Emission for the straight ZnO NWs before and after functionalization.

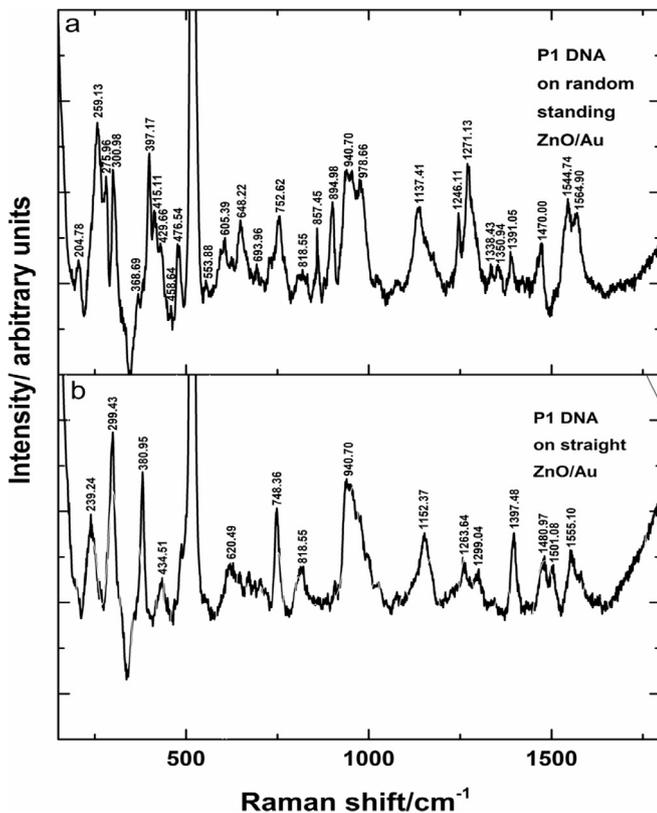


Fig. 3. SERS spectra of (a) random standing and (b) straight ZnO/Au nanowires attached with a thiolated oligonucleotide with Cy5 SERS nanotag.

The positively charged Au, as well as negatively charged ZnO, causes high charge density region on both the surfaces of ZnO as well as Au-Nps. This leads to enhancement of the localized electromagnetic field that is excited by the SPR for the improvement of the Raman scattering of the analytes [18,19]. For that reason, in the present case, when thiolated oligonucleotide with Cy5 SERS nanotags are attached on the surface of randomly arranged ZnO/Au, additional Raman peaks modes are observed. Together SERS and PL remark the positive functionalization of the ZnO nanowires for the detection of DNA which shows the important properties of the present material as an optical biosensor.

4. Conclusions

In the present work, functionalization of different orientations of ZnO nanowires has been carried out for the development of an optical biosensor for the detection of thiolated oligonucleotide probe-cy5. Morphology of the nanowires has been studied by using SEM. Before functionalization, Raman spectra were found to be almost same for both types of nanowires. After immobilization of DNA, the sensitivity of the nanowires was studied by optical characterization techniques such as SERS and PL. The SERS signal was found to be enhanced for the random-standing nanowires which was attributed to the electromagnetic and chemical enhancement. The PL of DNA-functionalized ZnO NWs established the alterations on the surface of the nanowires before and after the immobilization of DNA. These results indicate that the zig-zag orientation of ZnO NWs provides better surface modification after an interaction with DNA which could

open a gateway for the development of the optical biosensor based on the optical signal changes induced by an interaction with the subcellular target biomolecules.

Acknowledgments

The authors acknowledge financial support from CONACYT PN4797 and DGAPA-UNAM PAPIIT IA100219 projects.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.026>.

References

- [1] X. Yin, W. Que, D. Fei, F. Shen, Q. Guo, J. Alloys Compd. 524 (2012) 13–21.
- [2] P. Sangpour, F. Hashemi, A.Z. Moshfegh, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 13955–13961.
- [3] Z. Zang, Appl. Phys. Lett. 112 (2018) 042106.
- [4] A. Serrano et al., Vacuum 146 (2017) 509–516.
- [5] R. Bahramian et al., Mater. Lett. 179 (2016) 222–225.
- [6] C. Li et al., Nano Energy 172 (2017) 341–346.
- [7] M. Adiraj Iyer, Goldie Oza, et al., Sens. Actuators B 202 (2014) 1338–1348.
- [8] T. Chen, G.Z. Xing, Z. Zhang, H.Y. Chen, T. Wu, Nanotechnology 19 (2008) 435711.
- [9] L.L. Sun, D.X. Zhao, Z.M. Song, C.X. Shan, Z. Zhang, B.H. Li, D.Z. Shen, J. Colloid Interface Sci. 363 (2011) 175–181.
- [10] L. Fang et al., Sens. Actuators, B 222 (2016) 1096–1102.
- [11] C. Campagnolo et al., J. Biochem. Bioph. Methods 61 (2004) 283–298.
- [12] A. Wei et al., Mater. Sci. Eng., B 176 (2011) 1409–1421.
- [13] X.-M. Qian et al., Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 912–920.
- [14] Y.S. Huh et al., Microfluid Nanofluid 6 (2009) 285–297.
- [15] L. Dai et al., J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) 2221–2226.
- [16] H. Chen et al., RSC Advances 3 (2013) 12327–12333.
- [17] Y. Wang et al., Raman Spectrosc. 40 (2009) 1072.
- [18] P. Chen et al., Mater. Chem. Phys. 122 (2010) 41.
- [19] K. Bhatt, S. Tan, S. Karumuri, A.K. Kalkan, Nano Lett. 10 (2010) 3880.

Lista de figuras

2.1.	Representación esquemática de (a) punto cuántico, (b) nanoalambre, (c) pozo cuántico y (d) material en bulto con sus respectivas densidades de estado[19].	6
2.2.	Representación de las aproximaciones top-down and bottom-up para la síntesis de nanopartículas [24].	7
2.3.	Colección de nanoestructuras de ZnO sintetizadas bajo condiciones controladas utilizando técnicas de evaporación térmica [25]	8
2.4.	Representación esquemática del crecimiento VLS de nanoalambres. Heteroestructuras axiales y radiales [30].	9
2.5.	Representación esquemática del crecimiento de nanoalambres por la técnica hidrotermal [27]. . .	11
2.6.	Estructura cristalina wurzita del ZnO [34].	12
2.7.	Espectro de fotoluminiscencia de nanoalambres de ZnO [40].	14
3.1.	(a) Mecanismo de hidrólisis fotocatalítica del agua. (b) Posición de las bandas de valencia y de conducción de distintos semiconductores empleados en producción fotocatalítica de hidrógeno [44]. (c) Diagrama del proceso fotoelectroquímico de una celda DSSC[45]. (d) Coordenadas de cromaticidad CIE de la emisión de luz desde el LED NWs ZnO/GaN[46].	16
3.2.	Esquema de un biosensor óptico basado en ZnO [48]	17
3.3.	Respuesta óptica de la banda PL NBE a <i>Salmonella spp</i> en diferentes concentraciones [61]. . . .	19
3.4.	Espectros de absorción UV-Vis de nanoestructuras de Au – ZnO con diferentes espesores de oro[63].	20
3.5.	Señal SERS de nanodornos de ZnO-Ag empleados en la detección de verde malaquita (MG) en concentraciones 10^{-17} a 10^{-5} M utilizando la excitación de un láser de 633 nm[65].	21
5.1.	Esquema del procedimiento experimental para la obtención de nanoalambres de ZnO.	23
5.2.	Proceso de crecimiento VLS para la obtención de nanoestructuras 1D [68].	25
5.3.	Arreglo experimental crecimiento VLS/tratamiento térmico en horno de alta temperatura. . . .	26
5.4.	Esquema de funcionamiento señal SERS[74].	31
5.5.	Representación esquemática de mecanismo de transferencia de carga para intensificación química de la señal Raman [75].	32
6.1.	Esquema resultados experimentales capa semilla.	33
6.2.	Espectro de difracción de rayos X de película delgada AZO. Fotografía tomada de la muestra posterior a su depósito.	34
6.3.	Imagen de SEM de película delgada AZO.	35
6.4.	Espectro de transmitancia de las capas semilla.	36
6.5.	Espectro de fotoluminiscencia de las capas semilla.	37
6.6.	Esquema resultados experimentales catalizador metálico.	37
6.7.	Imagen de SEM en vista superior del catalizador metálico posterior al tratamiento térmico realizado a 950°C.	38
6.8.	Histograma de los diámetros de nanopartículas de Au formadas después del tratamiento térmico del catalizador.	39
6.9.	Espectro de absorbancia (a) y reflectancia (b) de las capas semilla con catalizador metálico. . . .	39
6.10.	Espectro de fotoluminiscencia de películas delgadas AZO+Au. Diagrama esquemático de emisión ZnO+Au[83].	40
6.11.	Esquema resultados experimentales síntesis de nanoalambres.	40

6.12.	Imágenes de SEM de las morfologías obtenidas en cada una de las distintas series de crecimiento. Las muestras se encuentran etiquetadas por la letra de la serie a la que pertenecen.	41
6.13.	Imágenes de SEM(SEI) de las nanoestructuras obtenidas en la serie A a una inclinación de 45°.	42
6.14.	Histogramas de las dimensiones de las nanoestructuras obtenidas en la Serie A obtenidos con el uso de Image J.	43
6.15.	Imágenes de SEM (SEI) en sección transversal de las nanoestructuras obtenidas en la serie B.	43
6.16.	Histogramas de las dimensiones de las nanoestructuras obtenidas en la Serie B obtenidos con el uso de Image J	44
6.17.	Imagen de SEM mostrando nanopartículas de Au en la punta de los NWs.	44
6.18.	Imágenes de SEM en vista transversal de las nanoestructuras obtenidas en la serie C.	45
6.19.	Histogramas de las dimensiones de las nanoestructuras obtenidas en la Serie C obtenidos con el uso de Image J	46
6.20.	Comportamiento de las longitudes, diámetros y relaciones de aspecto para las series de crecimiento A, B y C.	46
6.21.	Imágenes de SEM en vista transversal de las nanoestructuras obtenidas en la serie D.	47
6.22.	Imágenes de SEM en vista transversal de las nanoestructuras obtenidas en la serie E.	48
6.23.	Imágenes de SEM en vista transversal de las nanoestructuras obtenidas en la serie F.	50
6.24.	(a) Imagen STEM de nanoalambre de ZnO (serie B). (b),(c),(d),(e) muestran los mapeos elementales EDX de O, Zn, Au y C respectivamente.	51
6.25.	Perfil EDX de micrografía STEM a lo largo del nanoalambre de ZnO (serie B).	51
6.26.	Difractogramas de rayos x de las muestras sintetizadas (a) Serie A, (b)Serie B.	52
6.27.	(a-g) Espectros de fotoluminiscencia de las muestras obtenidas junto con las fotografías de las muestras. (h) Espectros de fotoluminiscencia normalizados. (i) Estados permitidos dentro del band gap debido a la presencia de defectos en la red [91].	53
6.28.	Proceso de deconvolución de los espectros de fotoluminiscencia de las muestras obtenidas en las series A y C empleando el programa Fytk.	54
6.29.	Artículo publicado con el sistema de nanoalambres ZnO/Au aplicado en biosensado óptico.	56
6.30.	Esquema resultados experimentales aplicación en biosensado óptico.	56
6.31.	Espectros de fotoluminiscencia de las muestras. Emisión de nanoalambres antes (a,c) y después de la funcionalización de DNA(b,d). Espectros comparativos antes y después de la funcionalización (e,f) [73].	58
6.32.	Diagrama de niveles de energía antes y después de la funcionalización de DNA en nanoalambres de ZnO.	59
6.33.	Espectro Raman de los NWs previo a la funcionalización de DNA. En color negro Sputtering NWs y en rojo RPU NWs.	59
6.34.	Espectro SERS de los nanoalambres sintetizados (a) previo y (b) posterior la funcionalización de DNA.	60
A.1.	Curva de calibración horno de alta temperatura laboratorio MAVER.	63
A.2.	Mapeo de la temperatura en función de la posición dentro del horno. Temperatura central establecida en 950°C, 925°C y 900°C.	64
A.3.	Perfiles de temperatura horno laboratorio MAVER.	65
B.1.	Defectos puntuales en la red de ZnO [97].	66
C.1.	Artículo publicado sobre efecto de la capa semilla sobre la morfología de los nanoalambres obtenidos.	67
C.2.	Diagrama de sistema de depósito de película delgada AZO por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. (1) Embudo de goteo. (2) Cámara nebulizadora. (3) Nebulizador. (4) Gas portador. (5) Gas director. (6) Campana de síntesis. (7) Soporte de substrato. (8) Resistencias.	68
C.3.	(Derecha)Imagen SEM de películas delgadas AZO depositadas por RPU. (Izquierda) Difractograma de XRD de películas AZO depositadas por RPU.	68
C.4.	Imágenes de SEM de nanoalambres de ZnO crecidos sobre capas semilla AZO depositadas por la técnica RPU (Resolución 100,000x): a) Vista superior (SEI), b) Vista superior (LEI) y c) vista en sección transversal (Resolución 10,000x) [98].	69

Lista de tablas

2.1. Métodos de síntesis de nanomateriales[23].	6
2.2. Modos Raman cristal de ZnO a temperatura ambiente [29]	14
5.1. Proceso de limpieza de sustratos.	24
5.2. Condiciones de depósito de la capa semilla en el equipo de sputtering.	24
5.3. Condiciones de depósito de catalizador metálico.	25
5.4. Variables consideradas durante el crecimiento VLS.	26
5.5. Matriz de experimentos realizados	27
6.1. Parámetros de crecimiento serie A	42
6.2. Parámetros de crecimiento serie B	43
6.3. Parámetros de crecimiento serie C	45
6.4. Parámetros de crecimiento serie D	47
6.5. Parámetros de crecimiento serie E	48
6.6. Parámetros de crecimiento serie F	49
6.7. Detalles de curvas gaussianas ajustadas con el programa Fytik para explicar la emisión de las muestras sintetizadas	55
A.1. Mapeo de la temperatura en función de la posición dentro del horno. Temperatura central establecida en $950^{\circ}C$, $925^{\circ}C$ y $900^{\circ}C$	64
D.1. Picos SERS de los nanoalambres de ZnO (orientación vertical) posterior a la funcionalización de DNA en las puntas de Au.	70
D.2. Picos SERS de los nanoalambres de ZnO (orientación aleatoria) posterior a la funcionalización de DNA en las puntas de Au.	71

Referencias

- [1] Y. N. Xia, P. D. Yang, and Sun, "One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 5, pp. 353–389, 2003.
- [2] Y. Li, F. Qian, J. Xiang, and C. M. Lieber, "Nanowire electronic and optoelectronic devices," *Materials Today*, vol. 9, no. 10, pp. 18–27, 2006.
- [3] P. Yang, R. Yan, and M. Fardy, "Semiconductor nanowire: Whats Next?" *Nano Letters*, vol. 10, no. 5, pp. 1529–1536, 2010.
- [4] Z. L. Wang, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, pp. R829–R858, 2004.
- [5] R. S. Wagner and W. C. Ellis, "Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 4, no. 5, pp. 89–90, 1964.
- [6] A. Baltakesmez, S. Tekmen, and S. Tüzemen, "ZnO homojunction white light-emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 5, 2011.
- [7] H. Simon, T. Krekeler, G. Schaan, and W. Mader, "Metal-seeded growth mechanism of ZnO nanowires," *Crystal Growth and Design*, vol. 13, no. 2, pp. 572–580, 2013.
- [8] J. Grabowska, K. K. Nanda, E. McGlynn, J. P. Mosnier, and M. O. Henry, "Studying the growth conditions, the alignment and structure of ZnO nanorods," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 1-4 SPEC. ISS., pp. 1093–1096, 2005.
- [9] X. Yin, W. Que, D. Fei, F. Shen, and Q. Guo, "Ag nanoparticle/ZnO nanorods nanocomposites derived by a seed-mediated method and their photocatalytic properties," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 524, pp. 13–21, 2012. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.052>
- [10] P. Sangpour, F. Hashemi, and A. Z. Moshfegh, "Photoenhanced degradation of methylene blue on cosputtered M:TiO₂ (M = Au, Ag, Cu) nanocomposite systems: A comparative study," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 33, pp. 13 955–13 961, 2010.
- [11] B. P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, and H.-j. Choi, "Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties," *Advanced Functional Materials*, vol. 12, no. 5, pp. 323–331, 2002.
- [12] L. Sun, D. Zhao, Z. Song, C. Shan, Z. Zhang, B. Li, and D. Shen, "Gold nanoparticles modified ZnO nanorods with improved photocatalytic activity," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 363, no. 1, pp. 175–181, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.005>
- [13] R. K. Goyal, *Nanomaterials and Nanocomposites*. CRC Press, 2016. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527683772>
- [14] P. J. Borm, D. Robbins, S. Haubold, T. Kuhlbusch, H. Fissan, K. Donaldson, R. Schins, V. Stone, W. Kreyling, J. Lademann, J. Krutmann, D. B. Warheit, and E. Oberdorster, "The potential risks of nanomaterials: A review carried out for ECETOC," *Particle and Fibre Toxicology*, vol. 3, pp. 1–35, 2006.
- [15] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*. New York: VCH, 1995. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/3527607439>
- [16] Y. Gogotsi, *Nanomaterials handbook*, Y. Gogotsi, Ed. Florida: CRC Press, 2006.
- [17] B. K. Teo and X. H. Sun, "Silicon-based low-dimensional nanomaterials and nanodevices," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 5, pp. 1454–1532, 2007.
- [18] H. Gleiter, "Nanostructured materials: basic concepts and microstructure," *Acta Materialia*, vol. 48, no. 1, pp. 1–29, 2000.
- [19] G. Balasubramanian, *Advances in Nanomaterials*. Springer, 2016, vol. 79. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/978-81-322-2668-0>

- [20] M. Husain, *Advances in Nanomaterials*. New Delhi: Springer, 2016, vol. 79. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/978-81-322-2668-0>
- [21] M. Jurczyk, *Handbook of Nanomaterials for Hydrogen Storage*. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2018.
- [22] D. Vollath, *Nanomaterials. An introduction to synthesis, properties, and applications*, 2nd ed. Wiley-VCH, 2013.
- [23] R. K. Goyal, *Nanomaterials and Nanocomposites*, 2016. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527683772>
- [24] K. Govatsi, *ZnO Nanowires: Growth, Properties and Advantages*. Springer, 2015.
- [25] Z. L. Wang, "Nanostructures of zinc oxide," *Materials Today*, vol. 7, no. 6, pp. 26–33, 2004.
- [26] C. M. Lieber and Z. L. Wang, "Functional nanowires," *MRS Bulletin*, vol. 32, pp. 99–108, 2007.
- [27] P. Petkov, D. Tsiulyanu, C. Popov, and W. Kulisch, *Nanoscience advances in CBRN agent detection, information and energy security: An introduction*, 2015.
- [28] V. Srikant and D. Clarke, "On the optical band gap of zinc oxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 1998, p. 5447, 1998.
- [29] J. Chennupati, *Zinc Oxide Bulk, Thin films and Nanostructures, Processing, Properties and Applications*. Elsevier, 2006.
- [30] X. Wang, J. Song, and Z. L. Wang, "Nanowire and nanobelt arrays of zinc oxide from synthesis to properties and to novel devices," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, no. 8, pp. 711–720, 2007.
- [31] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, "Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers," *Science (New York, N.Y.)*, vol. 292, no. 5523, pp. 1897–9, 2001.
- [32] S. Xu and Z. L. Wang, "One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties," *Nano Research*, vol. 4, no. 11, pp. 1013–1098, 2011.
- [33] S. K. Shrama, N. Saurakhiya, S. Barthwal, R. Kumar, and A. Sharma, "Tuning of structural, optical, and magnetic properties of ultrathin and thin ZnO nanowire arrays for nano device applications," *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, no. 1, pp. 1–17, 2014. [Online]. Available: [Nanoscale Research Letters](http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.064)
- [34] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, and A. Z. Moshfegh, "Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis," *Thin Solid Films*, vol. 605, pp. 2–19, 2016. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.064>
- [35] H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, 2009.
- [36] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, "Recent progress in processing and properties of ZnO," *Progress in Materials Science*, vol. 50, no. 3, pp. 293–340, 2005.
- [37] S. Zakaria, *Handbook of Zinc Oxide and Related Materials. Volume Two. Devices and Nano-Engineering*. Paris: CRC Press, 2012.
- [38] C. Klingshirn, "ZnO: From basics towards applications* C." *Phys. stat. sol.*, vol. 44, no. 1, pp. 105–111, 2007.
- [39] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and A. V. Rodina, "Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO," *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, vol. 241, no. 2, pp. 231–260, 2004.
- [40] S. Hullavarad, N. Hullavarad, D. Look, and B. Clafin, "Persistent photoconductivity studies in nanostructured ZnO UV sensors," *Nanoscale Research Letters*, vol. 4, no. 12, pp. 1421–1427, 2009.
- [41] P.A.Rodnyi and I.Khodyuk, "Optical and luminescence properties of zinc Oxide (Review)," *Condensed Matter Spectroscopy*, vol. 111, no. 5, pp. 776–785, 2011.
- [42] Z. M. Liao, H. Z. Zhang, Y. B. Zhou, J. Xu, J. M. Zhang, and D. P. Yu, "Surface effects on photoluminescence of single ZnO nanowires," *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, vol. 372, no. 24, pp. 4505–4509, 2008.
- [43] Y. Lai, M. Meng, Y. Yu, X. Wang, and T. Ding, "Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 105, no. 3-4, pp. 335–345, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.04.028>
- [44] G. G. Bessegato, T. T. Guaraldo, J. F. de Brito, M. F. Brugnera, and M. V. B. Zanoni, "Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications," *Electrocatalysis*, vol. 6, no. 5, pp. 415–441, 2015.

REFERENCIAS

- [45] D. Wei, "Dye sensitized solar cells," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 11, no. 3, pp. 1103–1113, 2010.
- [46] C. Baratto, R. Kumar, E. Comini, G. Faglia, and G. Sberveglieri, "Visible electroluminescence from a ZnO nanowires/p-GaN heterojunction light emitting diode," *Optics Express*, vol. 23, no. 15, p. 18937, 2015. [Online]. Available: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=oe-23-15-18937>
- [47] F. W. Scheller, U. Wollenberger, and A. Warsinke, "Research and development in biosensors," *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 12, no. 1, pp. 35–40, 2001.
- [48] A. Tereshchenko, M. Bechelany, R. Viter, V. Khranovskyy, V. Smyntyna, N. Starodub, and R. Yakimova, "Optical biosensors based on ZnO nanostructures: Advantages and perspectives. A review," 2016.
- [49] S. A. Kumar and S. M. Chen, "Nanostructured zinc oxide particles in chemically modified electrodes for biosensor applications," *Analytical Letters*, vol. 41, no. 2, pp. 141–158, 2008.
- [50] J. X. Wang, X. W. Sun, A. Wei, Y. Lei, X. P. Cai, C. M. Li, and Z. L. Dong, "Zinc oxide nanocomb biosensor for glucose detection," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 23, pp. 98–101, 2006.
- [51] X. Liu, P. Lin, X. Yan, Z. Kang, Y. Zhao, Y. Lei, C. Li, H. Du, and Y. Zhang, "Enzyme-coated single ZnO nanowire FET biosensor for detection of uric acid," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 176, pp. 22–27, 2013. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2012.08.043>
- [52] Z. Kang, Y. Gu, X. Yan, Z. Bai, Y. Liu, S. Liu, X. Zhang, Z. Zhang, X. Zhang, and Y. Zhang, "Enhanced photoelectrochemical property of ZnO nanorods array synthesized on reduced graphene oxide for self-powered biosensing application," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 64, pp. 499–504, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2014.09.055>
- [53] P. N. Patel, V. Mishra, and A. S. Mandloi, "Optical Biosensors: Fundamentals & Trends," *Journal of Engineering Research and Studies JERS*, vol. 1, no. 1, pp. 15–34, 2010. [Online]. Available: <http://www.technicaljournalonline.com/jers/Vol I/ Issue I July 2010/Article 3 JERS Vol I Issue I July-Sept.2010.pdf>
- [54] M. S. Thakur and K. V. Ragavan, "Biosensors in food processing," *Journal of Food Science and Technology*, vol. 50, no. 4, pp. 625–641, 2013.
- [55] J. A. Hagen, S. N. Kim, B. Bayraktaroglu, K. Leedy, J. L. Chávez, N. Kelley-Loughnane, R. R. Naik, and M. O. Stone, "Biofunctionalized zinc oxide field effect transistors for selective sensing of riboflavin with current modulation," *Sensors*, vol. 11, no. 7, pp. 6645–6655, 2011.
- [56] R. Niepelt, U. C. Schröder, J. Sommerfeld, I. Slowik, B. Rudolph, R. Möller, B. Seise, A. Csaki, W. Fritzsche, and C. Ronning, "Biofunctionalization of zinc oxide nanowires for DNA sensory applications," *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, pp. 1–7, 2011.
- [57] T.-y. Liu, H.-c. Liao, C.-c. Lin, S.-h. Hu, and S.-y. Chen, "Biofunctional ZnO Nanorod Arrays Grown on Flexible Substrates," no. 24, pp. 5804–5809, 2016.
- [58] S. H. North, E. H. Lock, C. R. Taitt, and S. G. Walton, "Critical aspects of biointerface design and their impact on biosensor development," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 397, no. 3, pp. 925–933, 2010.
- [59] S. Saha and V. Gupta, "Influence of surface defects in ZnO thin films on its biosensing response characteristic," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 6, 2011.
- [60] Y. Cao, E. Galoppini, P. I. Reyes, Z. Duan, and Y. Lu, "Morphology effects on the biofunctionalization of nanostructured ZnO," *Langmuir*, vol. 28, no. 21, pp. 7947–7951, 2012.
- [61] R. Viter, V. Khranovskyy, N. Starodub, Y. Ogorodniichuk, S. Geveliyuk, Z. Gertnere, N. Poletaev, R. Yakimova, D. Erts, V. Smyntyna, and A. Ubelis, "Application of room temperature photoluminescence from ZnO nanorods for salmonella detection," *IEEE Sensors Journal*, vol. 14, no. 6, pp. 2028–2034, 2014.
- [62] V. Khranovskyy, V. Lazorenko, G. Lashkarev, and R. Yakimova, "Luminescence anisotropy of ZnO microrods," *Journal of Luminescence*, vol. 132, no. 10, pp. 2643–2647, 2012.
- [63] R. Viter, Z. Balevicius, A. Abou Chaaya, I. Baleviciute, S. Tumenas, L. Mikoliunaite, A. Ramanavicius, Z. Gertnere, A. Zaleska, V. Vataman, V. Smyntyna, D. Erts, P. Miele, and M. Bechelany, "The influence of localized plasmons on the optical properties of Au/ZnO nanostructures," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, no. 26, pp. 6815–6821, 2015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C5TC00964B>
- [64] L. Wang, Y. Sun, J. Wang, J. Wang, A. Yu, H. Zhang, and D. Song, "Water-soluble ZnO-Au nanocomposite-based probe for enhanced protein detection in a SPR biosensor system," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 351, no. 2, pp. 392–397, 2010. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.07.050>

- [65] K. Sivashanmugan, J. D. Liao, B. H. Liu, C. K. Yao, and S. C. Luo, "Ag nanoclusters on ZnO nanodome array as hybrid SERS-active substrate for trace detection of malachite green," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 207, no. Part A, pp. 430–436, 2015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.088>
- [66] H. Y. Yue, S. Huang, J. Chang, C. Heo, F. Yao, and S. Adhikari, "ZnO Nanowire Arrays on 3D Hierarchical Graphene Foam : Biomarker Detection of Parkinson ' s Disease," *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1639–1646, 2014.
- [67] X. Wang, G. She, H. Xu, L. Mu, and W. Shi, "The surface-enhanced Raman scattering from ZnO nanorod arrays and its application for chemosensors," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 193, pp. 745–751, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.097>
- [68] R. Baxter, N. Hastings, A. Law, and E. J. Glass, *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices*. Berlin: Springer, 2012, vol. 39, no. 5.
- [69] A. Ortiz, "Estudio y construcción de un dispositivo electroluminiscente empleando nanocristales de silicio embebidos en una matriz de nitruro de silicio," Ph.D. dissertation, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, 2016.
- [70] J. Salazar, "Análisis del efecto del cloro sobre el crecimiento de nanoestructuras de silicio por PECVD a partir de SiH₂Cl₂ y NH₃," Ph.D. dissertation, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, 2016.
- [71] P. Bamfield, *Chromic Phenomena*. Cambridge: RSC Publishing, 2010.
- [72] N. Kanda, "Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors - Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra," *Shimadzu*, pp. 2–3, 2012.
- [73] A. Galdamez, A. Serrano, G. Santana, N. Arjona, L. G. Arriaga, J. Tapia Ramirez, G. Oza, and A. Dutt, "DNA probe functionalization on different morphologies of ZnO/Au nanowire for bio-sensing applications," *Materials Letters*, vol. 235, pp. 250–253, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.026>
- [74] H. IDEX and science. (2019) Surface-enhanced raman scattering (sers). [Online]. Available: <https://www.semrock.com/surface-enhanced-raman-scattering-sers.aspx>
- [75] E. L. Ru and P. Etchegoin, *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects*, first edit ed. Oxford: Elsevier, 2009.
- [76] A. Galdamez, "Análisis de las propiedades optoelectronicas de nanoalambres de ZnO," Ph.D. dissertation, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, 2017.
- [77] J. A. S. Lázaro, "Análisis del efecto del catalizador en la obtención de nanoalambres de ZnO por VLS," Ph.D. dissertation, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, 2017. [Online]. Available: <http://132.248.9.195/ptd2017/enero/515024111/Index.html>
- [78] A. Nakrela, N. Benramdane, A. Bouzidi, Z. Kebbab, M. Medles, and C. Mathieu, "Site location of Al-dopant in ZnO lattice by exploiting the structural and optical characterisation of ZnO: Al thin films," *Results in Physics*, vol. 6, pp. 133–138, 2016. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rinp.2016.01.010>
- [79] R. Singh, M. Kumar, and S. Chandra, "Growth and characterization of high resistivity c-axis oriented ZnO films on different substrates by RF magnetron sputtering for MEMS applications," *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 12, pp. 4675–4683, 2007.
- [80] Q. Hou, F. Meng, and J. Sun, "Electrical and optical properties of {Al}-doped {ZnO} and {ZnAl}2O4 films prepared by atomic layer deposition," *Nanoscale Res Lett*, vol. 8, no. 1, p. 144, 2013.
- [81] N. Akin, Y. Ozen, H. I. Efkere, M. Cakmak, and S. Ozcelik, "Surface structure and photoluminescence properties of AZO thin films on polymer substrates," *Surface and Interface Analysis*, vol. 47, no. 1, pp. 93–98, 2015.
- [82] M. T. Islam, R. Saenz-Arana, H. Wang, R. Bernal, and J. C. Noveron, "Green synthesis of gold, silver, platinum, and palladium nanoparticles reduced and stabilized by sodium rhodizonate and their catalytic reduction of 4-nitrophenol and methyl orange," *New Journal of Chemistry*, vol. 42, no. 8, pp. 6472–6478, 2018. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/c8nj01223g>
- [83] L. Ouarez, A. Chelouche, T. Touam, R. Mahiou, D. Djouadi, and A. Potdevin, "Au-doped ZnO sol-gel thin films: An experimental investigation on physical and photoluminescence properties," *Journal of Luminescence*, vol. 203, no. April, pp. 222–229, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.06.049>
- [84] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, K. H. Tam, Y. F. Hsu, L. Ding, W. K. Ge, Y. C. Zhong, K. S. Wong, W. K. Chan, H. L. Tam, K. W. Cheah, W. M. Kwok, and D. L. Phillips, "Defect emissions in ZnO nanostructures," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 9, 2007.
- [85] A. Menzel, K. Subannajui, R. Bakhda, Y. Wang, R. Thomann, and M. Zacharias, "Tuning the growth mechanism of ZnO nanowires by controlled carrier and reaction gas modulation in thermal CVD," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, no. 19, pp. 2815–2821, 2012.

REFERENCIAS

- [86] M. A. Khan and S. Sakrani, "Jurnal Teknologi Full paper Synthesis of Cu₂O and ZnO Nanowires and their Heterojunction Nanowires by Thermal Evaporation : A Short Review," vol. 5, no. August 2016, pp. 83–88, 2014.
- [87] X. Y. Kong and Z. L. Wang, "Spontaneous Polarization-Induced Nanohelices, Nanosprings, and Nanorings of Piezoelectric Nanobelts," *Nano Letters*, vol. 3, no. 12, pp. 1625–1631, 2003.
- [88] M. Biswas, E. McGlynn, and M. O. Henry, "Carbothermal reduction growth of ZnO nanostructures on sapphire-comparisons between graphite and activated charcoal powders," *Microelectronics Journal*, vol. 40, no. 2, pp. 259–261, 2009.
- [89] Y. S. Lim, J. W. Park, M. S. Kim, and J. Kim, "Effect of carbon source on the carbothermal reduction for the fabrication of ZnO nanostructure," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 3, pp. 1601–1605, 2006.
- [90] S. Barth, F. Hernandez-ramirez, J. D. Holmes, and A. Romano-rodriguez, "Progress in Materials Science Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors," *Progress in Materials Science*, vol. 55, no. 6, pp. 563–627, 2010. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.02.001>
- [91] N. H. Alvi, K. ul Hasan, O. Nur, and M. Willander, "The origin of the red emission in n-zno nanotubes/p-gan white light emitting diodes," *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, no. 1, p. 130, 2011. [Online]. Available: <http://www.nanoscalereslett.com/content/6/1/130>
- [92] C. H. Ahn, Y. Y. Kim, D. C. Kim, S. K. Mohanta, and H. K. Cho, "Erratum: A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods (Journal of Applied Physics (2009) 105 (013502))," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 8, 2009.
- [93] N. H. Alvi, M. Willander, and O. Nur, "The effect of the post-growth annealing on the electroluminescence properties of n-ZnO nanorods/p-GaN light emitting diodes," *Superlattices and Microstructures*, vol. 47, no. 6, pp. 754–761, 2010. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2010.03.002>
- [94] D. F. Wang and T. J. Zhang, "Study on the defects of ZnO nanowire," *Solid State Communications*, vol. 149, no. 43-44, pp. 1947–1949, 2009. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2009.07.038>
- [95] A. B. Djurišić and Y. H. Leung, "Optical properties of ZnO nanostructures," *Small*, vol. 2, no. 8-9, pp. 944–961, 2006.
- [96] X. P.S and Y.M. Sun, "The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 199, no. 4, pp. 286–290, 2003.
- [97] A. A. Sokol, S. A. French, S. T. Bromley, R. A. Catlow, J. J. V. Dam, and P. Sherwood, "Point defects in ZnO," vol. 44, no. 0, pp. 267–282, 2007.
- [98] A. Serrano, A. Arana, A. Galdámez, A. Dutt, B. M. Monroy, F. Güell, and G. Santana, "Effect of the seed layer on the growth and orientation of the ZnO nanowires: Consequence on structural and optical properties," *Vacuum*, vol. 146, pp. 509–516, 2017.
- [99] J. A. A. Trenado, "Obtención y caracterización de las propiedades ópticas y estructurales de nanoalambres de óxido de zinc," Ph.D. dissertation, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, 2016.
- [100] C. Falcony, M. A. Aguilar-Frutis, and M. García-Hipólito, "Spray pyrolysis technique; High-K dielectric films and luminescent materials: A review," *Micromachines*, vol. 9, no. 8, pp. 1–33, 2018.