



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

SÍNTESIS, ESTUDIO ESTRUCTURAL Y FUNCIONALIZACIÓN DE ESTRUCTURAS  
UNIDIMENSIONALES DE ÓXIDO DE ZINC

QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

JOSÉ FRANCISCO MALAGÓN GARCÍA

TUTOR PRINCIPAL

ATEET DUTT

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

MONSERRAT BIZARRO SORDO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CITLALI SÁNCHEZ AKÉ

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD DE MÉXICO, MAYO 2022



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.

## Agradecimientos

A mi madre, padre y hermana por su gran apoyo a lo largo de mi vida y mis estudios.

A toda mi familia por su apoyo incondicional.

Al Dr. Ateet Dutt, al Dr. Guillermo Santana Rodríguez, al Dr. Osvaldo De Melo Pereira, al Dr. Carlos Ramos Vilchis, al Dr. Rafael Antonio Salinas Domínguez, a todo el equipo de MAVER y a los miembros de mi comité tutor.

A todos aquellos que, involucrados directa o indirectamente, permitieron y contribuyeron a la realización de este trabajo.

A mis colegas y a todo aquel que disfrute de leer este trabajo

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado durante la maestría, al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica PAPIIT con los proyectos IA100219, IA101321 y IG100320.

## RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron estructuras 1-D de óxido de zinc empleando la técnica Vapor-Líquido-Sólido (VLS), se llevaron a cabo caracterizaciones morfológicas, estructurales y ópticas de las muestras, así como también, se realizaron estudios de adsorción de moléculas orgánicas ((3-aminopropyl) trimethoxysilane) en la superficie de estas estructuras.

Para el crecimiento de estructuras 1-D mediante la técnica Vapor-Líquido-Sólido se requiere una capa semilla previamente depositada, esto con la finalidad de disminuir los esfuerzos que se generan por la diferencia entre los parámetros de red del sustrato (silicio mono-cristalino) y las estructuras 1-D de ZnO. Posterior al depósito de la capa semilla, se deposita una película delgada de oro de 4 nm como catalizador, esto con la finalidad promover el crecimiento de las estructuras 1-D de ZnO.

En este trabajo se analizó el efecto de realizar un tratamiento térmico (TT) tanto a la capa semilla como al catalizador, previos al crecimiento VLS. Se realizaron dos series de trabajo (A y B), en donde la serie A corresponde a las muestras con una capa semilla depositada por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, donde se obtienen estructuras 1-D de ZnO con diferentes orientaciones y direcciones de crecimiento. La serie B corresponde a las muestras con una capa semilla depositada mediante la técnica de pulverización catódica, en cuyo caso se obtuvieron estructuras 1-D de ZnO con una orientación preferencial perpendicular el sustrato (vertical).

En el caso de la serie A el realizar un tratamiento térmico a la capa semilla y al catalizador previo al crecimiento Vapor-Líquido-Sólido tiene un impacto significativo en las nano-estructuras obtenidas, esto en comparación con los trabajos realizados previamente en laboratorio MAVER en el IIM-UNAM. Como resultado se obtuvo por primera vez en el grupo de trabajo el desplazamiento del metal catalizador sobre la superficie de las estructuras 1-D, además de observar estructuras con bifurcaciones o ramificaciones. De igual manera se obtuvo el crecimiento de nano-cintas de ZnO en el caso de la serie A. En cuanto a la serie B, el realizar un tratamiento térmico a la capa semilla y al catalizador previo al crecimiento Vapor-Líquido-Sólido no genera cambios significativos en las estructuras 1-D de ZnO, esto respecto a los resultados obtenidos previamente en el grupo de trabajo, obteniendo siempre para la serie B nano-alambres de cuerpo hexagonal, con una orientación preferencial perpendicular al sustrato y con el catalizador en la punta en todos los casos.

Mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) se obtuvo que tanto para la serie A como para la serie B, la capa semilla cristaliza en la estructura hexagonal wurtzita con carta cristalográfica #96-230-0451. En caso de la serie A se tienen que la capa semilla crece como una película poli-cristalina, mientras que para la serie B se tiene el crecimiento de una película con los planos (002) paralelos al sustrato.

Dado que para la serie A, el realizar los tratamientos térmicos antes del crecimiento VLS tienen un efecto significativo en las estructuras 1-D de ZnO, se realizó un estudio más

detallado sobre el efecto que tiene sobre la capa semilla y el catalizador para esta serie. Para la capa semilla el tratamiento térmico modifico el tamaño, la forma de los granos en la película y la orientación respecto al sustrato, pero no modifica su estructura cristalina hexagonal wurzita. En el caso del catalizador el crecimiento se realiza como un recubrimiento homogéneo y el tratamiento térmico ocasionan que la película delgada forme nano-gotas, cristalizando en el sistema cubico con carta cristalográfica # 96-901-3036.

Tanto para la serie A como para la serie B las estructuras 1-D de ZnO cristalizan en la estructura hexagonal wurzita, al igual que las capas semillas. Mientras que el catalizador después del crecimiento VLS cristaliza en el sistema cubico # 96-901-3036 para ambas series.

Después del crecimiento de las estructuras 1-D se analizó la adsorción de moléculas en la superficie y la formación de mono-capas auto-ensambladas (SAM por sus siglas en inglés Self-Assembled Monolayer), el auto-ensamblaje SAM se debe a que las moléculas absorbidas en la superficie pueden ordenarse y formar enlaces entre sí al momento de la funcionalización, dando como resultado un nuevo grupo funcional superficial.

En este trabajo se empleó la molécula (3-aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS) para llevar a cabo la funcionalización de las estructuras 1-D de ZnO, este tipo de moléculas constan de dos grupos funcionales, uno de cabeza y uno de cola, los cuales están unidos por una columna, esta última al formar enlaces entre sí es la responsable del auto-ensamblaje SAM.

Se seleccionó una muestra representativa de cada serie para realizar las caracterizaciones ópticas (fotoluminiscencia y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FTIR-ATR) antes y después de la funcionalización. En los espectros de fotoluminiscencia, después de la funcionalización, surgen dos nuevas emisiones en la región ultravioleta y un pronunciado corrimiento al rojo para la serie A, esto es atribuido a la formación de nuevos niveles de energía entre las bandas de valencia y la banda de conducción, debido a la adsorción de moléculas eléctricamente activas en la superficie.

Mientras que en los espectros FTIR-ATR surge la señal característica de los grupos funcionales metilo y amino presentes en el APTMS, así como los enlaces Si-O-Si y Si-OCH<sub>3</sub> relacionado al auto-ensamblaje SAM y la formación parcial de mono-capas respectivamente.

Este cambio en la respuesta del sistema debido a la funcionalización, convierte a las muestras en potenciales candidatos para su uso como capa transductora en un sistema de detección óptico para la detección de sustancias químicas como gases y biomoléculas. Al existir una amplia gama de moléculas similares al APTMS en donde se puede cambiar su grupo funcional de cabeza o cola, es posible diseñar dispositivos capaces de detectar múltiples sustancias, además, al nuevo grupo funcional de la superficie es posible unir una estructura secundaria utilizando un bio-receptor para la inmovilización y detección ultrasensible de virus y bacterias.

# Índice

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Hipótesis</b>	<b>2</b>
<b>Objetivo principal</b>	<b>2</b>
<b>Objetivos particulares</b>	<b>2</b>
<b>I. Antecedentes</b>	<b>3</b>
Óxido de zinc	3
Estructura cristalina del óxido de zinc	5
Adsorción superficial	7
Técnicas de síntesis: Crecimiento Vapor-Líquido-Sólido	10
Técnicas para el depósito de la capa semilla	12
pulverización catódica	12
Rocío pirolítico ultrasónico	12
Caracterización estructural	15
Difracción de rayos x	15
Microscopía electrónica de barrido	17
Microscopía electrónica de transmisión	19
Caracterizaciones ópticas	21
Espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FTIR-ATR)	21
Fotoluminiscencia	22
<b>II. Desarrollo experimental</b>	<b>25</b>
Capa semilla	25
Catalizador	26
Crecimiento vapor-líquido-sólido	27
Funcionalización	27
<b>III. Resultados y discusión</b>	<b>28</b>
Capa semilla	28
Catalizador	30
Crecimiento vapor-líquido-sólido	32
Microscopía electrónica de transmisión y simulación estructural	36
Espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FTIR-ATR)	39
Fotoluminiscencia	41

<b>ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS</b>	<b>43</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>47</b>
<b>TRABAJOS FUTUROS</b>	<b>48</b>
<b>ARTÍCULOS PUBLICADOS</b>	<b>49</b>
<b>APENDICE</b>	<b>50</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>53</b>

## Introducción

En la actualidad la nanotecnología se perfila como uno de los campos de mayor impacto en el siglo XXI y aunque se han alcanzado grandes avances en el control y manipulación de la materia a escala micro y nanométrica aún se proyectan importantes desarrollos en el diseño y fabricación de dispositivos <sup>[1]</sup>.

La diferencia en el tamaño de las nano-partículas tiene un efecto importante en sus propiedades estructurales, electrónicas, espectroscópicas, electromagnéticas y químicas, por lo que, sólo modificando su tamaño a escala nano-métrica se pueden obtener cambios en dichas propiedades. Esto debido a que se tiene un incremento en el área superficial por unidad de volumen y en la energía libre superficial respecto al material en bulto <sup>[2,3]</sup>, ya que los átomos en la superficie de las nano-partículas están menos “enlazados” que el resto de sus átomos, dado que su esfera de coordinación se encuentra incompleta, lo que incrementa su energía libre superficial, afectando propiedades como la temperatura de fusión y reactividad química. Por ejemplo, se ha reportado que la temperatura de fusión de nano-partículas de Pt se reduce de 1773 grados centígrados en un sólido volumétrico a 600 grados centígrados en nano-partículas de 8 nm <sup>[4]</sup>.

Además los dispositivos basados en nano-estructuras semiconductoras unidimensionales, pueden presentar una mejora significativa en cuanto a estabilidad y eficiencia frente a los dispositivos convencionales basados en películas delgadas. Este comportamiento se debe a la alta cristalinidad y la gran relación superficie-volumen que generalmente presentan las estructuras 1-D, además de una considerable reducción de las fronteras de grano que generalmente existen en las películas delgadas poly y nanocristalinas <sup>[5,6]</sup>.

Sobre los nano-materiales se pueden adsorber o unir covalentemente moléculas debido a su gran área superficial específica y a una elevada energía libre superficial, producida al reducirse el número de coordinación de los átomos presentes en la superficie <sup>[5,6]</sup>. Por esto, las propiedades de los nano-materiales no solo dependen de su composición, tamaño y forma, sino también, en gran medida, de los grupos funcionales presentes en su superficie. Estos grupos funcionales definen su reactividad y su estabilidad física y química y, por tanto, sus potenciales aplicaciones <sup>[7]</sup>, por lo que una detallada caracterización superficial es indispensable.

Además, la introducción de nano-materiales con propiedades catalíticas en sensores y biosensores electroquímicos puede disminuir los sobrepotenciales de muchas reacciones electroquímicas de importancia analítica <sup>[8,9]</sup>.

## HIPÓTESIS

- El realizar un tratamiento térmico a la capa semilla y al catalizador, previo al crecimiento VLS, tendrán un impacto en la morfología, dirección de crecimiento y estructura superficial en las estructuras 1-D de óxido de zinc.
- La funcionalización con APTMS de las estructuras sintetizadas provocarán un cambio en las propiedades químicas superficiales y en la respuesta óptica del sistema, dichos cambios podrán ser utilizados para la fabricación de una capa transductora basada en estructuras 1-D de ZnO en un dispositivo de detección óptico.
- Los planos cristalinos pueden jugar un papel importante en la adsorción de moléculas en la superficial de las nano-estructuras.

## OBJETIVO GENERAL

- Estudiar los procesos de crecimiento de estructuras 1D de ZnO mediante la técnica VLS, así como la funcionalización en la superficie empleando moléculas de APTMS ((3-aminopropyl)trimethoxysilane).

## OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar nano-estructuras de ZnO empleando la técnica VLS con distintas capas semillas (rocío pirolítico y sputtering).
- Evaluar el efecto de un tratamiento térmico a la capa semilla y al catalizador previo al crecimiento VLS.
- Realizar la caracterización estructural (SEM, DRX, TEM) de las muestras sintetizadas.
- Llevar a cabo las caracterizaciones ópticas (FTIR-ATR y foto-luminiscencia) antes y después de la funcionalización con APTMS.

La presente tesis se encuentra dividida en tres capítulos:

El **capítulo I** muestra los antecedentes del trabajo, las técnicas de crecimiento utilizadas y las técnicas de caracterización.

El **capítulo II** presenta la metodología experimental seguida durante el trabajo, indicando los detalles experimentales y las características técnicas de los equipos.

En el **capítulo III** se presentan y discuten los resultados obtenidos en comparación con la literatura y con los resultados anteriores del grupo de trabajo.

Finalmente se presentan las **conclusiones, trabajos futuros, revisión bibliográfica y anexo.**

# CAPÍTULO I

## 1. ANTECEDENTES: ÓXIDO DE ZINC

En los últimos años las nano-estructuras de óxido de zinc (ZnO) han recibido gran atención debido a las excelentes propiedades que posee el óxido de zinc, como lo son su amplia banda prohibida (3.34 eV), su energía de enlace de excitones relativamente alta (60 meV), así como sus propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas. Estas propiedades hacen que este material sea un excelente candidato para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos que trabajen en el rango ultravioleta (UV). Adicionalmente, la presencia de niveles profundos provenientes de los defectos intrínsecos y extrínsecos del material, permite a las nano-estructuras de ZnO exhibir luminiscencia en el rango del azul, verde, amarillo y naranja-rojo <sup>[10,11]</sup>. Debido a la dificultad del dopado tipo-p del ZnO, los LEDs basados en nano-estructuras de ZnO generalmente están constituidos por heterouniones conformadas por conjuntos de nano-hilos o nano-columnas de ZnO de tipo-n, crecidos sobre un sustrato semiconductor tipo-p

Las aplicaciones industriales más extendidas y tradicionales del ZnO han sido su uso en la producción de goma, donde disminuye el tiempo de vulcanización, y como pigmento en la producción de pinturas, así como su uso en la industria farmacéutica, en especial en el campo de la cosmética, donde se utiliza como filtro de radiación ultravioleta en la producción de cremas solares <sup>[10]</sup>.

Diversos estudios han demostrado que los dispositivos basados en nanoestructuras semiconductoras unidimensionales, pueden presentar una mejora significativa en cuanto a estabilidad y eficiencia frente a los dispositivos convencionales basados en películas delgadas. Por ejemplo, las celdas solares basadas en nano-alambres o nano-columnas de ZnO o Si muestran mejores rendimientos que estas mismas celdas basadas en películas delgadas <sup>[11]</sup>. Este comportamiento se explica como una consecuencia de la alta cristalinidad y la gran relación superficie-volumen que generalmente presentan las nano-estructuras, además de una considerable reducción de las fronteras de grano que generalmente existen en las películas delgadas. En cuanto a la aplicabilidad tecnológica, las estructuras 1-D unidimensionales son las que han exhibido mejores resultados debido a su mayor relación superficie/volumen <sup>[12,13]</sup>.

En las superficies de las nanoestructuras de ZnO se pueden adsorber o unir covalentemente moléculas debido a su gran área superficial específica y su energía libre superficial, producida al reducirse el número de coordinación de los átomos presentes en la superficie <sup>[7,8]</sup>. Por esto, las propiedades de las nano-estructuras no solo dependen de su composición, tamaño y forma, sino también, en gran medida, de los grupos funcionales presentes en su superficie. Estos grupos funcionales definen su reactividad y su estabilidad física y química y, por tanto, sus potenciales aplicaciones <sup>[9]</sup>, por lo que una detallada caracterización superficial es indispensable.

Las nano-estructuras de ZnO también presentan importantes propiedades catalíticas. La fotocatalisis, en general, es un fenómeno superficial en el que las reacciones ocurren en la superficie del material, por lo tanto, cuanto más grande sea la superficie expuesta, la reacción será más eficiente <sup>[14]</sup>. Como ejemplo, cuando las nano-partículas de óxido de zinc son iluminadas con una energía mayor a la de su brecha prohibida, se generan pares electrón-hueco y en presencia de moléculas de agua (H<sub>2</sub>O,) los huecos en la banda de valencia separan a las moléculas de H<sub>2</sub>O en radicales hidroxilos (OH<sup>-</sup>) y cationes hidrógeno o protones (H<sup>+</sup>). Por otra parte, los electrones de la banda de conducción ionizan a las moléculas de oxígeno generando radicales superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Posteriormente, el radical O<sub>2</sub><sup>-</sup> y el H<sup>+</sup> reaccionan generando al radical peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), estos radicales libres altamente reactivos (O<sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y OH<sup>-</sup>) son conocidos como ROS (por sus siglas en inglés Reactive Oxygen Species). Además, la introducción de nano-materiales con propiedades catalíticas en sensores y biosensores electroquímicos puede disminuir los sobrepotenciales de muchas reacciones electroquímicas de importancia analítica <sup>[14,15]</sup>.

En general, los materiales a escala nanométrica presentan mejores propiedades de transporte electrónico que el correspondiente material macroscópico <sup>[17]</sup>, por ejemplo, la resistividad a temperatura ambiente de un nano-alambre de ZnO es de 5 a 6 órdenes de magnitud menor que el material en bulto <sup>[17]</sup>. Otra de las potenciales aplicaciones de las nano-estructuras 1D de óxido de zinc son los llamados nano-generadores y dispositivos piezotrónicos <sup>[18,19]</sup>, los cuales tiene como base el acoplamiento de las propiedades piezoeléctricas (relación entre voltaje eléctrico y tensión mecánica) y semiconductoras del material, para crear fuentes de energía eléctrica. Algunos nano-generadores basados en nano-alambres de ZnO depositados lateralmente sobre sustratos flexibles han mostrado voltajes de salida de 2 V y corrientes de 100 nA <sup>[20]</sup>, mientras que los alineados verticalmente han alcanzado voltajes de salida de ~20 V y corrientes de 8 μA <sup>[21]</sup>, lo que señala la importancia del ordenamiento de las nanoestructuras con respecto al sustrato.

Otra de las características más destacables del óxido de zinc es su bio-compatibilidad, que ha llevado a aplicarlo con éxito a la detección de moléculas biológicas y a ser considerado como un material prometedor en el desarrollo de biosensores <sup>[22]</sup>. Su elevado punto isoeléctrico (9.5) proporciona un sustrato cargado positivamente, lo que favorece la formación de bioconjugados por interacción electrostática con proteínas con un punto isoeléctrico inferior, como algunas enzimas (lactato oxidasa), además de emplearse en aplicaciones de diagnóstico para la formación de imágenes <sup>[23]</sup>, terapia foto-termal <sup>[24]</sup>, y liberación de fármacos <sup>[25]</sup> entre otros. El ZnO al ser bio-compatibile y piezoeléctrico tiene un gran potencial para bio-dispositivos y sistemas inalámbricos, pues el cuerpo humano proporciona numerosas fuentes de energía potenciales como: energía mecánica (movimiento corporal, estiramiento muscular, contracción de los vasos sanguíneos), energía vibratoria (ondas acústicas), energía química (glucosa) y energía hidráulica (fluidos corporales como flujos sanguíneos), pero el desafío es su conversión eficiente en energía eléctrica <sup>[26]</sup>.

Hay que tener en cuenta que tanto las propiedades físico-químicas del nano-material (tamaño, forma, características superficiales) como el medio con el que entran en contacto, influyen en el grado de bio-compatibilidad <sup>[27]</sup>. Por tanto, para asegurar un uso seguro y efectivo en aplicaciones médicas, se debe hacer un estudio detallado de la estructura y superficie de las nano-estructuras <sup>[28]</sup>.

## ESTRUCTURA CRISTALINA DEL ÓXIDO DE ZINC

Un material cristalino es aquel en que los átomos se encuentran situados en un arreglo periódico dentro de grandes distancias atómicas, todos los metales, la mayoría de los cerámicos y algunos polímeros forman estructuras cristalinas <sup>[29]</sup>. Los sólidos cristalinos se forman por el apilamiento de varias celdas unitarias. Una celda unitaria es el agrupamiento más pequeño de átomos que conserva la geometría de la estructura cristalina y se caracteriza por tres vectores que definen las tres direcciones independientes del paralelepípedo, estos tres vectores forman una base del espacio tridimensional, de tal manera que las coordenadas de cada uno de los puntos de la red se pueden obtener a partir de combinaciones lineales entre ellos <sup>[30]</sup>.

Existen siete sistemas cristalinos los cuales se distinguen entre sí por la longitud de las aristas de la celda unidad (parámetros de red) y los ángulos entre ellas <sup>[31]</sup>. En función de las posibles localizaciones de los átomos en la celda unitaria se establecen 14 estructuras cristalinas básicas denominadas redes de Bravais (figura 1).

El ZnO es un material semiconductor de la familia II-VI el cual puede solidificar en tres diferentes fases cristalinas: hexagonal wurtzita, cúbica zinc blenda y cúbica sal de roca (NaCl). Sin embargo, bajo las condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica, este material es termodinámicamente más estable en la fase hexagonal-wurtzita <sup>[32]</sup>. El ZnO tipo zinc-blenda se ha obtenido mediante el uso de sustratos cúbicos durante el crecimiento epitaxial de este material <sup>[33]</sup> y la fase rock-salt se ha obtenido mediante procesos desarrollados a presiones relativamente altas  $\approx 9$  GPa <sup>[34]</sup>.

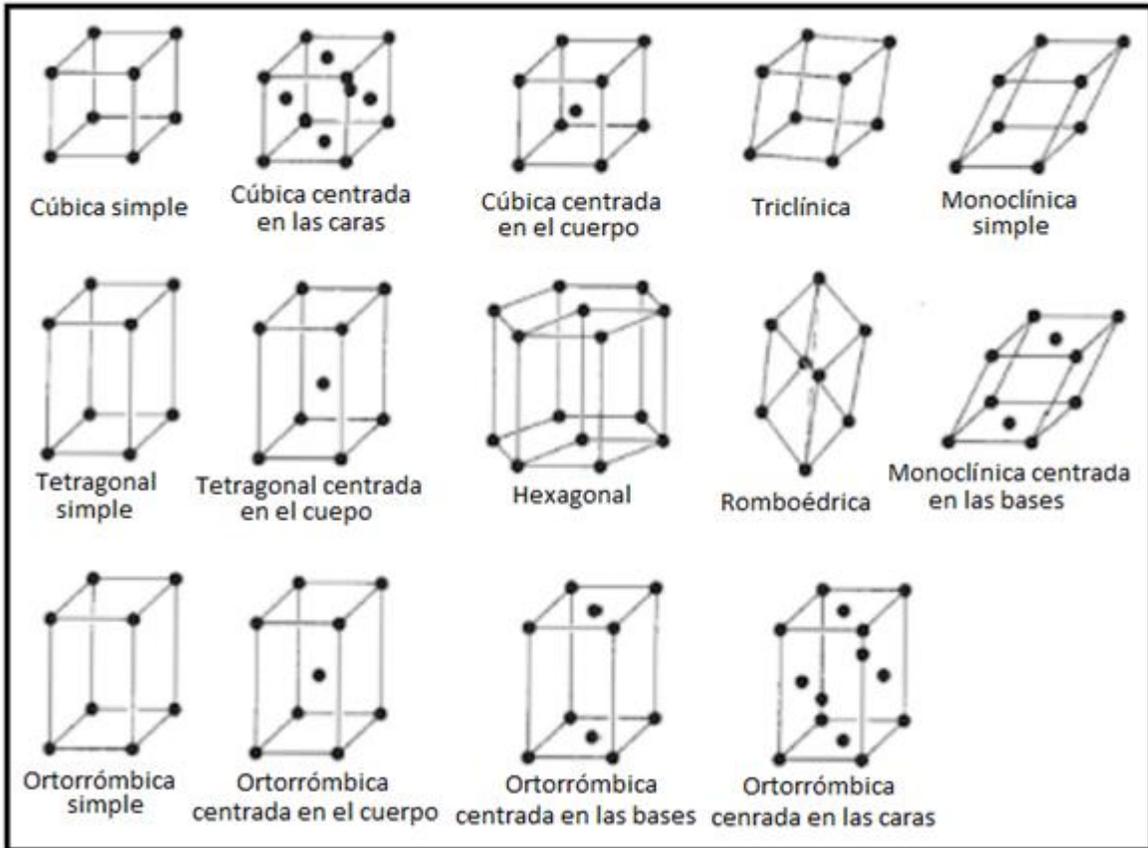


Figura 1. Las 14 redes de Bravais [35].

El ZnO tipo wurtzita pertenece al grupo espacial  $C_{46v}$  (notación Shoeflies) o  $P_{63mc}$  (notación Hermann-Mauguin). En esta estructura, cada anión (átomo de oxígeno) se encuentra rodeado por 4 cationes (átomos de zinc) ubicados en la esquina de un tetraedro y viceversa. Este tipo de coordinación tetraédrica corresponde típicamente a un enlace covalente  $sp^3$ , sin embargo, la diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en compuesto altamente iónico [36].

La distribución de aniones y cationes que presenta este material favorece la formación de planos perfectamente terminados en  $Z^{2+}$  u  $O^{2-}$ . Esto da como resultado la creación de superficies con carga positiva y negativa denominadas superficies polares. Las principales superficies polares de este material son los planos Zn-(001) y O-(001) (figura 2). Así, la presencia de estas superficies polares da como resultado la formación de un momento dipolar y una polarización espontánea a lo largo del eje Z, sin embargo, la celda unidad total del ZnO es de naturaleza neutra. Por lo tanto, el ZnO tipo wurtzita puede ser visto como una combinación alternada de planos atómicos de oxígeno y planos atómicos de zinc apilados a lo largo del eje Z [37].

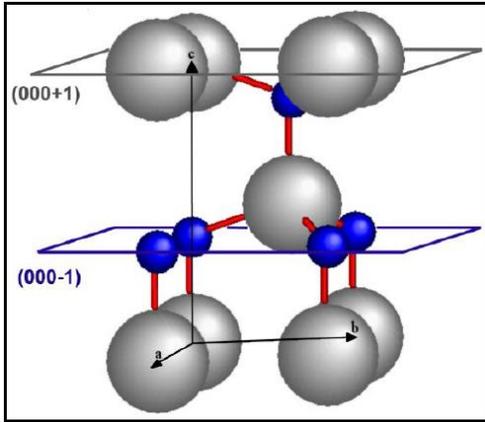


Figura 2. Diagrama de la estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita del óxido de zinc [37]

Su banda de conducción está principalmente constituida por los niveles 2s provenientes del  $Zn^{2+}$ , mientras que la banda de valencia por los niveles 4p provenientes del  $O^{-2}$  con una mezcla de los niveles 3d del  $Zn^{2+}$  [38].

Para modificar el intervalo de la banda prohibida en las estructuras de óxido de zinc, los átomos de Zn generalmente están sustituidos por átomos de Mg o Be para aumentar el intervalo de banda, o con átomos de Cd para reducirlo. Al sustituir los átomos de Zn con átomos de Mg, Be o Cd, también pueden cambiar otras propiedades, por ejemplo, constantes de red o estructura cristalina [39].

## ADSORCIÓN SUPERFICIAL

Los óxidos metálicos semiconductores, como lo es el óxido de zinc, tienen la característica de modificar sus propiedades optoelectrónicas cuando absorben moléculas en la superficie, conforme a la teoría del estado sólido, dicho comportamiento se debe a que los niveles de energía discretos, introducidos por la adsorción de moléculas en la superficie dentro de la banda de energía, absorben electrones desde la banda de conducción, generándose una zona de deserción (agotamiento) y consecuentemente una barrera de potencial electrostático en la superficie del óxido semiconductor.

Sustentados en este fenómeno se han desarrollado dispositivos detectores de gases como:  $H_2S$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ , etanol o  $H_2O$  [40, 41,42], que se basan en el cambio de las propiedades ópticas, eléctricas, magnética o térmicas, cuando la composición química de la atmósfera que rodea el dispositivo es alterada. Como se reporta en algunos trabajos la adsorción de moléculas en la superficie del óxido de zinc no solo depende de la estructura cristalina, ya que también depende de que plano cristalino forme la superficie (figura 3 A).

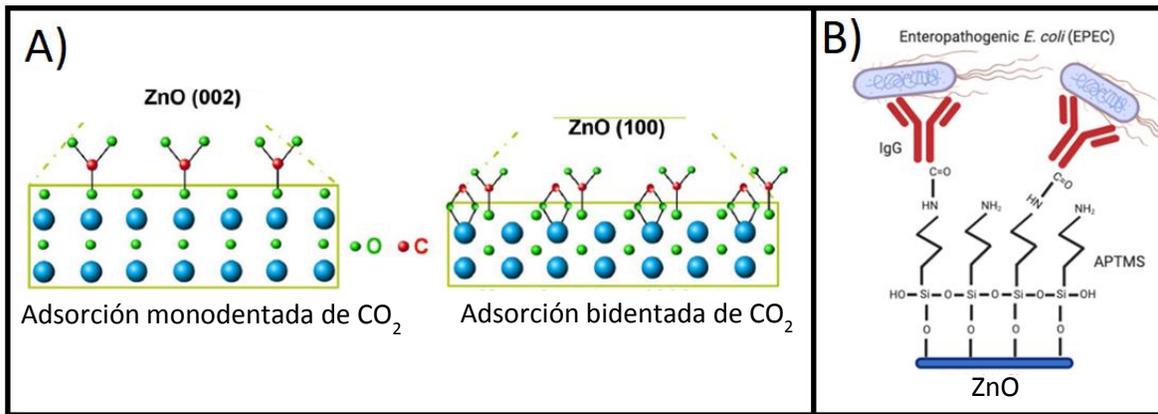


Figura 3. Adsorción mono-dentada y bi-dentada de CO<sub>2</sub> en los planos (002) y (100) del ZnO [43], B) funcionalización con una estructura primaria de moléculas ATPMS y una secundaria con IgG utilizados para la inmovilización y detección de bacterias E-coli [44].

De esta manera, se pueden diseñar y fabricar estructuras primarias y secundarias para fabricar sistemas de detección selectivos y ultrasensibles, esto mediante la unión de un bio-receptor al grupo funcional de cola de las moléculas utilizadas en la funcionalización. En la figura 3 B) se muestra un ejemplo de funcionalización con una estructura primaria de moléculas ATPMS y una secundaria con inmunoglobulina G (IgG) como bio-receptor para la inmovilización y detección de bacterias como E-coli sobre películas delgadas de ZnO.

El recubrimiento de la superficie con moléculas orgánicas o funcionalización, consiste en unir moléculas que poseen un grupo funcional terminal (grupo de la cabeza) con alta afinidad a la superficie del material semiconductor y un grupo funcional en cola, con las propiedades químicas deseadas. Como ejemplo de funcionalización en la figura 4 A) se observa una partícula de óxido de zinc, en la superficie de esta pueden generarse grupos hidroxilos (-OH) al sumergir las partículas de ZnO en una solución de KOH [45], por otro lado, existen múltiples moléculas como (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS), 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GLYMO) o n-octadecyltrimethoxysilane (ODS), las cuales tienen un grupo terminal amino, el cual tiene afinidad con el grupo hidroxilo generados en la superficie del ZnO, promoviendo así la unión de estas moléculas en la superficie. La principal diferencia entre las moléculas mencionadas anteriormente (figura 4 B) es el grupo funcional de cola, el cual es el que defina el nuevo grupo funcional presente en la superficie.

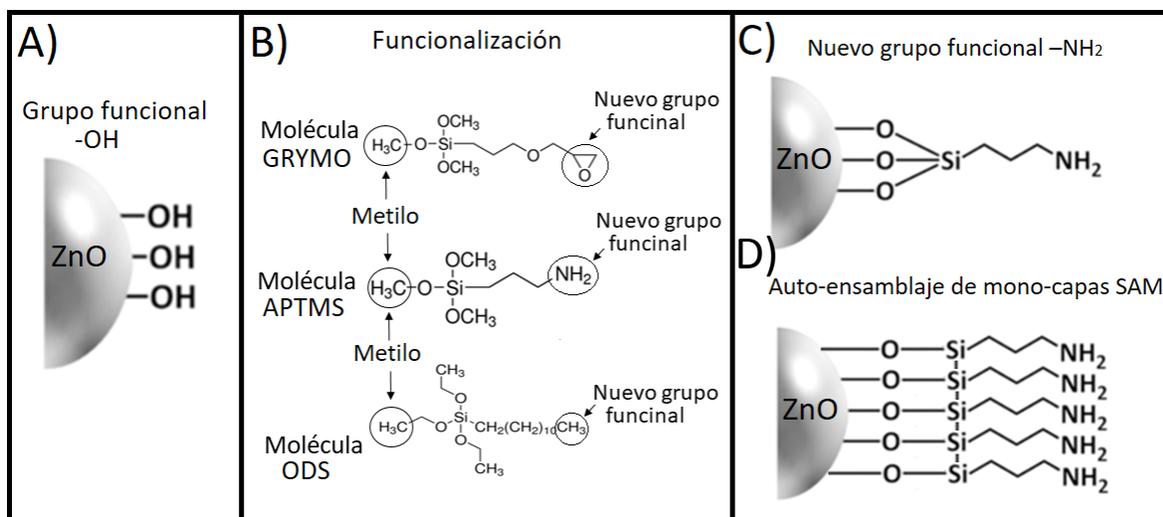


Figura 4. Representación esquemática del proceso de funcionalización. A) Grupo funcional hidroxilo generado en la superficie del ZnO. B) Ejemplos de moléculas orgánicas con metilo como grupo funcional de cabeza y distinto grupo de cola. C) Absorción de moléculas individuales de APTMS en la superficie del ZnO. D) Formación de enlaces entre moléculas APTMS dando lugar a la formación de mono-capas auto-ensambladas SAM.

Una de las formas en que pueden unirse las moléculas en el proceso de funcionalización es mediante la formación de mono-capas auto-ensambladas SAM, en donde las moléculas absorbidas en la superficie forman enlaces entre sí, este tipo de funcionalización presenta mejoras en comparación a la adsorción de moléculas individuales pues se define una nueva funcionalidad de la superficie (figura 4 C) <sup>[46]</sup>. La saturación de la superficie del material después de la adsorción de la primera mono-capa orgánica evita que se adhieran más elementos, ya que no se pueden acceder a más sitios libres de la superficie del semiconductor, siendo así un proceso auto limitante.

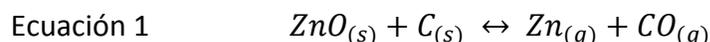
## TÉCNICAS DE SÍNTESIS

### CRECIMIENTO VAPOR-LÍQUIDO-SÓLIDO

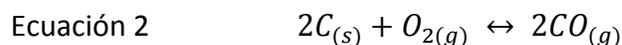
En cuanto a los métodos de síntesis de nano-estructuras 1D de ZnO generalmente se clasifican en dos grupos: síntesis en fase líquida y síntesis en fase vapor. La síntesis en fase líquida normalmente se lleva a cabo en un medio acuoso, por lo que también se le denomina crecimiento hidrotérmal, en ella los reactivos se mezclan en disolución acuosa y se introducen en una autoclave, donde se aumenta la temperatura hasta las condiciones de reacción, después, los productos son lavados y secados. La disolución generalmente contiene una sal de zinc ( $ZnCl_2$ ,  $Zn(CH_3COO)_2$ ) y una base (NaOH, KOH). El mecanismo consiste en la reacción química de la sal con la base para formar hidróxidos de Zn, después, el hidróxido se descompone (bajo las condiciones de reacción adecuadas) en ZnO y agua, formando así las nano-estructuras <sup>[47,48]</sup>.

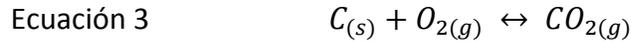
El crecimiento de nano-estructuras a través de la síntesis en fase gaseosa es el método más empleado para la formación de nanoestructuras 1-D de óxido de zinc <sup>[49]</sup>, los cuales incluyen el transporte en fase vapor <sup>[50]</sup>, depósito por láser pulsado <sup>[51]</sup>, el transporte químico en fase vapor <sup>[52]</sup> y Vapor-Líquido-Sólido (VLS) entre otros <sup>[53]</sup>. La síntesis en fase vapor consiste en obtener las especies de interés en estado gaseoso de una fuente cercana y transportarlas hacia la zona donde el material cristalizara. Durante el crecimiento es posible hacer distinción de tres principales procesos: (i) la obtención de la especie en fase gaseosa; (ii) el transporte a la zona de depósito y (iii) el mecanismo de crecimiento.

Uno de los diversos métodos para obtener zinc en fase gaseosa es a través de la descomposición química del ZnO mediante una reducción carbotérmica. La ecuación 1 describe el proceso químico que ocurre cuando el ZnO es sometido a altas temperaturas ( $\sim 900$  °C) en presencia de carbono <sup>[54]</sup>.



Además, cuando se descompone el ZnO se genera una atmósfera local de Zn + O<sub>2</sub> en fase gaseosa, y si el oxígeno entra en contacto con el carbono en fase sólida se pueden producir las siguientes reacciones químicas:





Así el consumo de las moléculas de oxígeno, ocasionado por la presencia del carbono, genera una fuente local de zinc.

En este trabajo se empleará la técnica de crecimiento VLS en donde se utiliza una película delgada de Au como catalizador metálico para promover el crecimiento de las nanoestructuras.

El mecanismo de crecimiento VLS comienza con la adsorción de Zn en fase gaseosa en la superficie del catalizador, luego de que el catalizador se sobresature con zinc comienza el transporte de los átomos de Zn hacia el frente de crecimiento, el crecimiento de los nanoalambres de zinc se produce en la interfaz líquido-sólido, con la condensación y oxidación de los átomos de Zn en el frente de crecimiento a partir de la mezcla eutéctica líquida supersaturada de Zn-Au. En el proceso de crecimiento, las islas del catalizador sobre el sustrato sirven como sitios de nucleación para la condensación del vapor de Zn, ya que la superficie del líquido es un sitio preferente para el depósito del vapor de zinc entrante <sup>[55]</sup>.

En el caso de los nano-alambres de ZnO, debido a la alta tasa de condensación-oxidación, el transporte de átomos de Zn a través de la gota es un proceso limitante. Por lo tanto, el crecimiento de los nanoalambres de ZnO en el mecanismo VLS es un crecimiento controlado por difusión, y se puede suponer un equilibrio local en el frente de crecimiento <sup>[56]</sup> donde la interface líquida-sólida es empujada hacia delante (o hacia atrás) para formar el nano-alambre.

Existen varias referencias donde señalan que el depositar previamente una capa de semilla del material a nano estructurar tiene efectos en la longitud, grosor y alineación de las nano-estructuras, esto debido a que reducen el desajuste de la red entre las nano-estructuras y el sustrato, además de que pueden suministrar centros de nucleación que actúan como puntos semillas donde se incorpora Zn durante el proceso de crecimiento de las nano-estructuras <sup>[57, 58, 59]</sup>.

En cuanto a la capa semilla existen numerosas técnicas de crecimiento empleadas para su síntesis, como lo son: evaporación térmica, la pulverización catódica, recubrimiento por inmersión y rocío pirolítico entre otras <sup>[60,61, 62]</sup>. En este trabajo se utilizaron las técnicas de rocío pirolítico y pulverizaron catódica para el depósito de las capas semilla.

## TÉCNICAS PARA EL DEPÓSITO DE LA CAPA SEMILLA

### PULVERIZACIÓN CATÓDICA

La deposición por pulverización catódica o sputtering es un método de deposición física en fase vapor utilizado para depositar películas delgadas mediante la extracción de átomos de la superficie del material "objetivo" por el intercambio de momento con los iones que bombardean los átomos de la superficie, para luego ser depositarlo sobre el sustrato <sup>[63]</sup>.

El sistema de pulverización catódica de corriente directa (DC) está compuesto por un par de electrodos (cátodo y ánodo). En la superficie del cátodo se encuentra el material objetivo (zinc) y el sustrato se coloca sobre el ánodo, que generalmente se conecta a las paredes de la cámara para aumentar el área efectiva. Se realiza un vacío en la cámara de pulverización para eliminar impurezas y se llena con el gas generador de plasma, el cual generalmente es un gas noble y en su mayoría argón. Los iones de argón se generan en la descarga luminiscente mediante la aplicación de un voltaje DC entre los electrodos. Estos iones se aceleran hacia el cátodo debido a una diferencia de potencial y bombardean el objetivo dando como resultado la pulverización del cátodo y la deposición del material sobre el sustrato <sup>[64]</sup>.

Desde el punto de vista de la pulverización catódica DC la deposición de películas semiconductoras o aislantes no es eficaz, esto se debe a la acumulación de carga positiva en la superficie del objetivo que repele los iones positivos incidentes. Como resultado, el plasma se apagará en intervalos de tiempo de aproximadamente  $1 \mu\text{s}$  <sup>[65]</sup>. Esto lleva a la conclusión de que, a una frecuencia superior a 1 MHz, será posible neutralizar las cargas superficiales positivas periódicamente con electrones del plasma para así continuar el proceso de pulverización catódica acoplando un voltaje de radiofrecuencia (RF) de manera capacitiva al objetivo y al plasma, en la mayoría de los casos se utiliza la frecuencia estándar de 13,56 MHz <sup>[66]</sup>.

### ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO

La técnica de rocío pirolítico consiste en generar un aerosol a partir de una solución que contiene los elementos de interés por medio del ultrasonido (frecuencia de 1.7 MHz), después este aerosol se traslada al sustrato que se encuentra a la temperatura de trabajo, de tal modo que, tanto el disolvente como los precursores se evaporen antes de llegar al sustrato dando lugar a la reacción pirolítica en la superficie del sustrato.

La técnica de rocío pirolítico es útil para obtener películas delgadas de diferentes grupos de materiales como óxidos, sulfuros y metales. En los óxidos, no se requiere un control estricto para la atmósfera en que se deposita, por lo que es muy útil para el depósito de óxidos simples como: tierras raras, metales de transición u óxidos mixtos. En los sulfuros, tenemos dos componentes precursores, un metal precursor y un azufre portador que son

importantes para el depósito de componentes sulfúricos en una atmósfera inerte. En los metales, es perfecto para el depósito de metales nobles y algunos metales de transición.

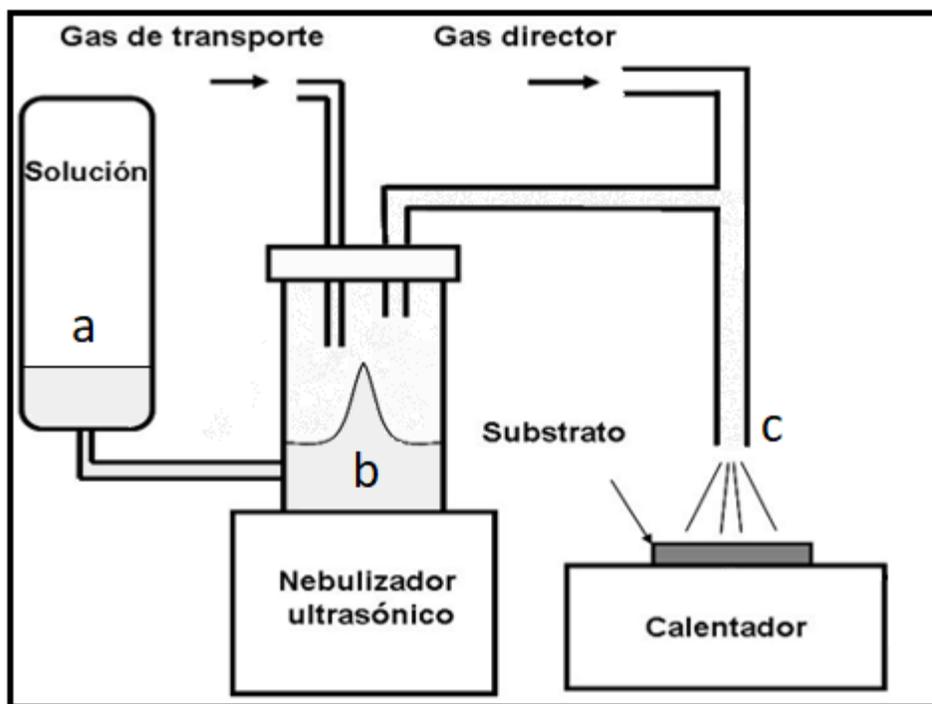


Figura 5. Esquema de un sistema de rocío pirolítico ultrasónico [67].

Generalmente para un crecimiento (figura 5) se coloca la solución precursora en un contenedor (5a), luego se transporta a la cámara de nebulización (5b) y mediante un gas de transporte, la sustancia nebulizada se transporta al sustrato (5c), el cual se encuentra a la temperatura de crecimiento. Todo el sistema se encuentra dentro de una cámara de acrílico conectada a un extractor, pues hay solventes evaporados en el proceso en toda la cámara.

Entre los parámetros más relevantes en esta técnica se tienen <sup>[68]</sup>: Velocidades de flujos, temperatura del sustrato, molaridad de la sustancia precursora (la cual puede ir cambiando debido a acumulación de residuos en la cámara de nebulización), tiempo de crecimiento, distancia de la boquilla al sustrato, densidad de la “neblina” nebulizada, atmósfera, velocidad de enfriamiento entre otras.

De acuerdo a la variación de estos parámetros, podemos obtener películas con diferentes características y la mayoría de estos parámetros son dependientes uno del otro.

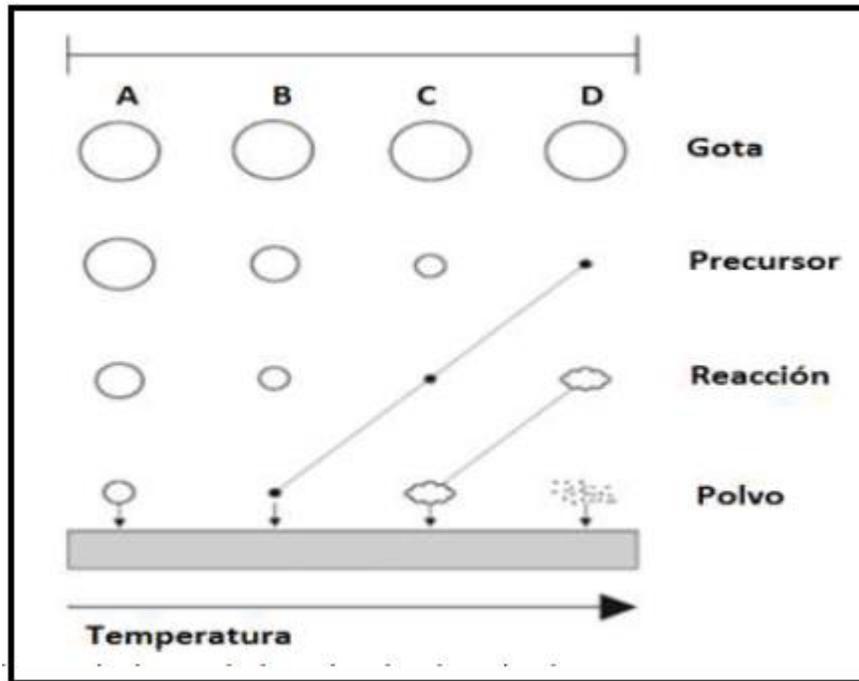


Figura 6. Formas en que puede variar el depósito al cambiar la temperatura en el rocío pirolítico <sup>[69]</sup>.

Al variar la temperatura del sustrato se tiene 4 condiciones de crecimiento diferentes (Figura 6):

A: A bajas temperaturas, el disolvente llega al sustrato donde se evapora y la reacción ocurre en el sustrato.

B: Aumentando la temperatura, solo el disolvente se evapora antes de llegar al sustrato, llegando tanto los precursores como el zinc y la reacción pirolítica ocurre en el sustrato.

C: A temperaturas suficientemente altas, tanto el disolvente como los precursores se evaporan antes de llegar al sustrato dando lugar a la reacción pirolítica en la superficie del sustrato.

D: Con exceso de temperatura, la reacción pirolítica tiene lugar antes de llegar al sustrato, depositándose un polvo fino sobre el sustrato.

La adherencia en los procesos A, B, y D es pobre, pues la reacción pirolítica ocurre fuera del sustrato, mientras en C, la reacción ocurre en la superficie de éste, obteniéndose una excelente adherencia al sustrato, y mayor cristalinidad.

# CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

## DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es una de las técnicas más empleadas para el análisis de las estructuras cristalinas, pues nos proporciona información cristalográfica como: grupo espacial, parámetros de red, posiciones atómicas, transiciones de fase, tamaño de los granos, orientación de crecimiento y esfuerzos internos entre otros [70].

Los rayos X se refieren a las radiaciones electromagnéticas que tienen un rango de longitud de onda de  $10^{-3}$  nm a 10 nm [70], y cotidianamente se utiliza para observar el interior de objetos visualmente opacos, por ejemplo, en radiografías médicas, tomografías computarizadas y escáneres de seguridad.

El fenómeno de difracción ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos separados regularmente que son capaces de dispersarla. Los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas de la materia sólida, por lo tanto, pueden ser difractados por ella. Un material cristalino contiene múltiples planos atómicos de diferente orientación y espaciado, cada uno de los cuales puede actuar como una red de difracción cuando incide un haz de rayos X. El patrón de difracción, caracterizado por la dirección e intensidad de los haces difractados, es característico del material y de su estructura cristalina.

Una de las relaciones más importantes en el fenómeno de difracción es la ley de Bragg (ecuación 4), la cual nos relaciona la distancia interplanar con la longitud de onda y el ángulo de difracción en el cual se tiene interferencia constructiva.

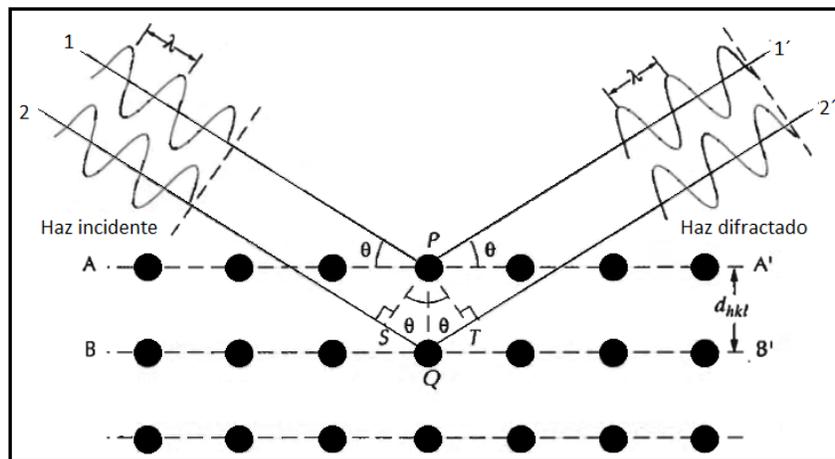


Figura 7. Difracción de un haz por los planos atómicos A-A' y B-B'

Para explicar la ley de Bragg nos basaremos en la figura 7. En esta figura se muestran dos planos paralelos A-A' y B-B' que tienen los mismos índices de Miller h, k, l y están separados por una distancia interplanar  $d_{hkl}$ . Tenemos también un haz paralelo (1 y 2),

monocromático y coherente (que conservan una relación de fase constante) de rayos X con longitud de onda  $\lambda$  que incide sobre los dos planos (P y Q) con un ángulo  $\theta$ . Para que ocurra el fenómeno de interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2', la diferencia de camino óptico entre 1-P-1' y 2-Q-2' debe ser un número entero ( $n$ ) de la longitud de onda, es decir:

$$\text{Ecuación. 4} \quad n\lambda = d_{hkl}\text{sen}(\theta) + d_{hkl}\text{sen}(\theta) = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta)$$

Donde  $n$  es el orden de difracción, que puede ser cualquier número entero (1, 2, 3...). Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad

La distancia entre dos planos de átomos contiguos y paralelos ( $d$ ) es función de los índices de Miller ( $h, k, l$ ) así como de los parámetros de red ( $a$ ). Por ejemplo, para una estructura cristalina hexagonal compacta se tiene <sup>[71]</sup>:

$$\text{Ecuación 5} \quad d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{3}{4}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Donde  $a$  y  $c$  son los parámetros de red.

La ley de Bragg (ecuación 4) es una condición necesaria pero no suficiente en cristales reales. Esta ley especifica condiciones para que ocurra la difracción en celdas unitarias con átomos solo en los vértices. Los átomos situados en otras posiciones, como por ejemplo las caras y en el interior de la celda, como en la estructura FCC y BCC, actúan como centros extras de dispersión que a ciertos ángulos pueden producir dispersión desfasada, teniendo como resultado la ausencia de algunos haces difractados que deberían estar presentes, conocidos como reflexiones prohibidas. Como ejemplo, para que tenga lugar la difracción en la estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo  $h+k+l$  debe de ser un número par, mientras que para una cubica centrada en las caras  $h, k$  y  $l$  deben ser todos impares o pares.

La relación general que predice el ángulo de difracción para cualquier conjunto de planos se obtiene combinando la ley de Bragg (ecuación 4) y la ecuación para el espaciado aplicable al cristal particular del que se trate, por ejemplo, para el sistema hexagonal (ecuación 5) se tiene que:

$$\text{Ec. 6} \quad \text{sen}^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{3} \left( \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$$

La ecuación 6 predice los ángulos a los que puede presentarse la difracción para una longitud de onda y un cristal hexagonal con índices de miller ( $hkl$ ). Así los ángulos de difracción están determinados únicamente por la forma y el tamaño de la celda unidad, lo que hace que el patrón de difracción sea único para cada sistema <sup>[72]</sup>.

Con una fuente de rayos X se genera un haz monocromático y las intensidades de los haces difractados son medidos por un detector en un difractómetro (figura 8). La muestra, la fuente de rayos X y el detector se encuentran en un mismo plano. El detector se instala en un lugar que pueda girar en torno a la muestra y la posición angular, generalmente en un arreglo de  $2\theta$ , en donde la muestra y el detector se acoplan mecánicamente de modo que una rotación de  $\theta$  de la muestra representa un giro de  $2\theta$  del detector, lo cual asegura el mantenimiento de los ángulos incidente y difractado.

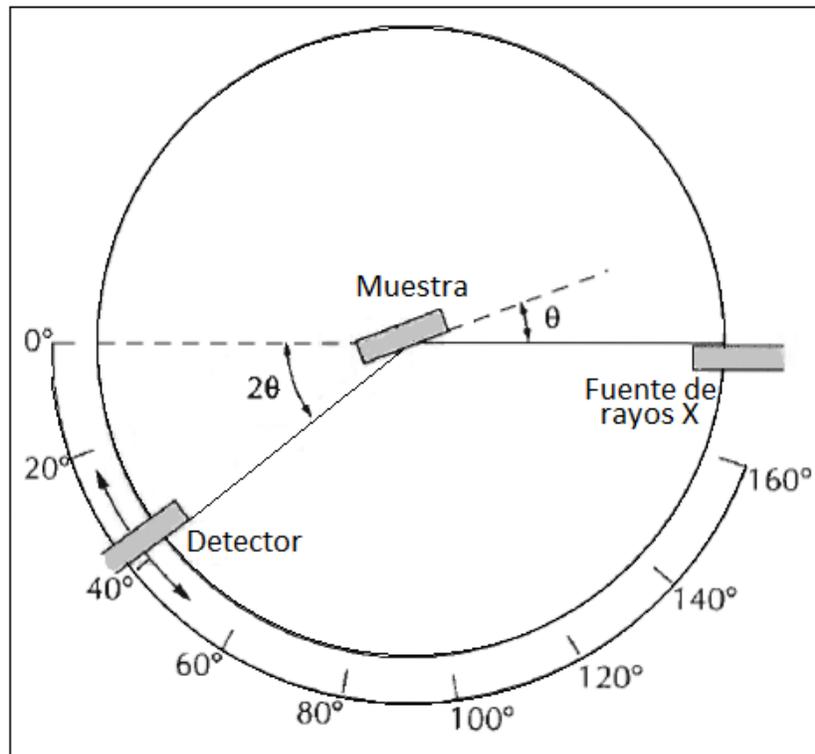


Figura 8. Esquema  $\theta$ - $2\theta$  de un difractómetro de rayos X.

## MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El tamaño y la morfología de los materiales es determinante en muchas ocasiones para sus aplicaciones, el problema con los materiales nanométricos es la imposibilidad de ser observados mediante un microscopio óptico, el cual tiene su límite en aproximadamente 2000 aumentos, por lo que algunos elementos estructurales son demasiado pequeños para poder observarlos mediante microscopía óptica. En el caso de la microscopía electrónica, el límite de aumentos se encuentra alrededor de 1000000 aumentos. Esto es posible porque la estructura es analizada utilizando haces de electrones en lugar de radiación lumínica, ya que de acuerdo con la mecánica cuántica un electrón bajo ciertas

condiciones actúa como una onda, con longitud de onda inversamente proporcional a su energía.

En un microscopio electrónico de barrido, el haz de electrones se genera en el cañón de electrones, el cual, pasa a través de las lentes condensadoras y objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector mide cada punto en la superficie (figura 9). El haz de electrones con los que se trabaja generalmente tiene energías de 1 kV a 15 kV, con resolución de 1 a 0.8 nm<sup>[73]</sup>. Estos electrones generan varios eventos al interactuar con la muestra, tales como: emisión de electrones secundarios (SE) con energías de unas cuantas decenas de eV, electrones retro dispersados (BSE) con una mayor energía que los secundarios, transmitidos, así como también generación de rayos X con energía y longitud de onda característica de cada elemento. Hay detectores adecuados que discriminan los electrones en función de su energía, permitiendo por tanto formar imágenes tanto con electrones secundarios como retrodispersados. Con un detector adecuado, se pueden detectar los rayos X emitidos, lo cual da un mapa de distribuciones elementales en el cual la variación de contraste refleja un cambio de fase.

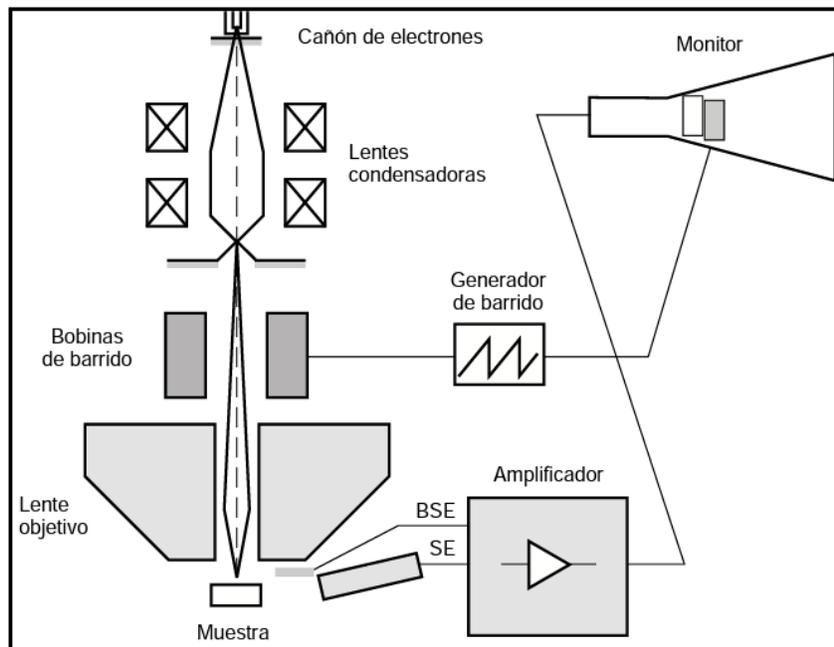


Figura 9. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM) [64].

Los electrones secundarios son emitidos por la muestra en procesos inelásticos de ionización debido a la colisión con el haz incidente. Estos electrones, al ser de baja energía (hasta 50 eV), vuelven a ser absorbidos por átomos adyacentes logrando escapar únicamente los electrones secundarios generados cerca de la superficie. Por esta razón, los detectores de electrones secundarios distinguen mejor los bordes y la morfología

superficial y, por tanto, la caracterización topológica de la muestra se realiza usualmente a partir los electrones secundarios.

Los electrones retrodispersados son la fracción de los electrones del haz incidente que abandonan el material, con su energía reducida por interacciones inelásticas con el espécimen, por convenio se consideran BSE aquellos electrones con energía entre 50 eV y la energía del haz incidente. La intensidad de los electrones retrodispersados depende del número atómico promedio de la muestra, pues los elementos más pesados producirán más electrones retrodispersados. Por tanto, con los detectores de electrones secundarios podemos evaluar la homogeneidad de muestra.

La señal procedente del detector de electrones secundarios o retro dispersados se utiliza para modular la intensidad del haz de electrones del monitor, el cual es a la vez barrido sobre la pantalla del monitor de manera sincronizada con el barrido del haz de electrones sobre la muestra, formando así la imagen.

## MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Similar al caso de un microscopio electrónico de barrido, la muestra es irradiada con un haz de electrones, los cuales pueden ser transmitidos o dispersados dando lugar a fenómenos tales como: emisión de fotones, rayos X característicos, electrones secundarios y Auger entre otros. El microscopio electrónico de transmisión emplea los electrones transmitidos y dispersados para la formación de imágenes y brinda información acerca de la estructura cristalina y la composición elemental de la muestra.

En un microscopio electrónico de transmisión la muestra (la cual debe ser lo suficientemente delgada para que el haz de electrones la atraviese) es iluminada por el cañón de electrones situado generalmente en la parte superior del microscopio. Este cañón puede ser termoiónico (W o LaB<sub>6</sub>) pero generalmente son de emisión de campo, ya que con estos se logra una mayor coherencia del haz y una mayor resolución. Los electrones son emitidos desde el cañón y pasan a través de una gran diferencia de potencial (voltaje de aceleración) donde adquieren energía cinética. La longitud de onda asociada viene dada por la ecuación de De Broglie <sup>[72]</sup> (ecuación 7):

Ecuación 7 
$$\lambda = \frac{h}{[2m_0eV(1+eV/2m_0c^2)]^{1/2}}$$

Siendo  $\lambda$  la longitud de onda,  $m_0$  la masa residual del electrón,  $V$  la diferencia de potencial,  $h$  la constante de Planck,  $e$  la carga del electrón y  $c$  la velocidad de la luz

La lente del objetivo ubicada debajo y alrededor de la muestra enfocan el haz de electrones dispersado y forma una primera imagen. El hecho de que los electrones tengan

carga permite que tras un fenómeno de difracción similar al que ocurre con los rayos X, los electrones dispersados puedan ser focalizados para formar una imagen.

La imagen producida por el lente objetivo estará afectada por una serie de aberraciones entre las que cabe destacar: las aberraciones esférica (diferencia en la distancia focal de los electrones que pasan por las zonas exteriores del lente objetivo con respecto a los electrones que pasan por el centro), cromática (fluctuaciones de energía del haz de electrones) y astigmatismo (se produce si el campo del lente objetivo no tiene exactamente simetría rotacional). Finalmente, la imagen llega a la pantalla fluorescente en donde es visible, la cual puede ser retirada para permitir que los electrones sean recogidos por una cámara CCD (Slow scan Charge Coupled Device) y obtener una imagen digital.

El fenómeno de difracción es similar al que tiene lugar con los rayos X excepto que estos no poseen carga, por lo cual no pueden ser focalizados y formar una imagen. Los rayos X son sensibles a la distribución electrónica mientras que los electrones lo son a la distribución del potencial electrostático <sup>[72]</sup>. Otra gran diferencia es que la interacción de los electrones con la materia es mucho más intensa que la de los rayos X, por lo que la difracción de los electrones se encuentra mayormente dominada por efectos dinámicos y la aproximación cinemática no se puede aplicar salvo en el caso de cristales muy delgados.

## CARACTERIZACIONES ÓPTICAS

### Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La característica principal de la espectroscopia infrarroja es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (número de onda) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro infrarrojo (radiación que corresponde a las longitudes de onda entre 0.7 y 1000  $\mu\text{m}$  del espectro electromagnético). Además, las intensidades de estas bandas pueden utilizarse para determinar la concentración de moléculas en una muestra, mientras que los anchos de los picos son sensibles a la matriz química de la muestra, incluyendo el pH y enlaces de hidrógeno. Por otra parte, mediante la comparación de los espectros IR de dos muestras se puede determinar si ambas tienen o no la misma composición o grupos funcionales.

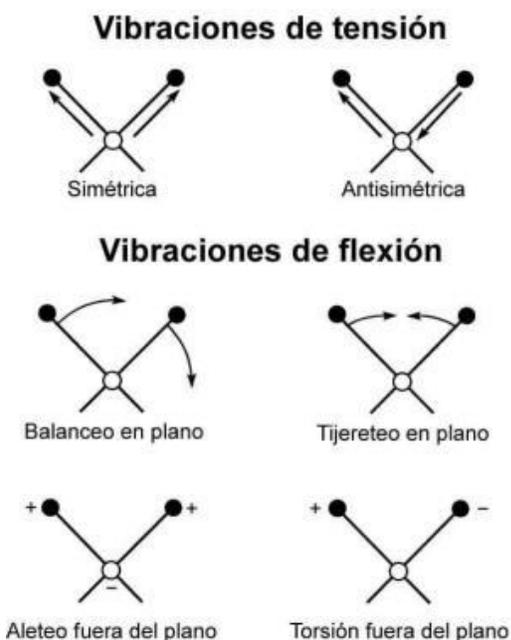


Figura 10. Representación de los modos de vibración de tensión y de flexión [74]

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que la mayoría de las moléculas absorben luz en la región infrarroja del espectro electromagnético, energía que genera en una transición de un estado vibracional a otro dentro del estado electrónico en que se encuentre la molécula, esta interacción se produce cuando el vector de campo eléctrico de la radiación electromagnética oscila con la misma frecuencia que el momento dipolar de la molécula al vibrar [77, 78]. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones, de tensión y de flexión, las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos, por otro lado, las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces (figura 10)

De esta manera la espectroscopia IR es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir, fragmentos estructurales con propiedades químicas comunes, por ejemplo, un metileno ( $\text{CH}_2$ ) en un hidrocarburo, un carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) en una cetona, o un hidroxilo, ( $\text{OH}$ ) en un alcohol, y dado que la absorbancia de la luz infrarroja por las moléculas excita las vibraciones, una especie química simétrica (moléculas diatómicas homonucleares) o sin vibraciones (átomos individuales o iones monoatómicos) no tendrá espectro infrarrojo.

En la modalidad ATR (por sus siglas en inglés Attenuated Total Reflection) se emplea un material transparente al infrarrojo (AgCl, Ge, haluros de talio, diamante) y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito, esta modalidad es especialmente útil para medir muestras rugosas, pues estas dispersan la radiación que incide directamente sobre ellos.

## Fotoluminiscencia

La luminiscencia es el proceso de absorción y posterior emisión de radiación electromagnética por parte de átomos o moléculas electrónicamente excitables, esto implica que, el componente de interés debe tener la capacidad de absorber y emitir fotones y se denomina foto-, radio-, tribo-, electro-, sono-, cato-, y termoluminiscencia respectivamente dependiendo de la fuente de excitación.

La energía total de una molécula es la suma de las energías traslacional, rotacional, vibracional, electrónica, electrónica de orientación de spin y nuclear de orientación de espín; pero únicamente los niveles electrónicos, rotacionales y vibracionales están involucrados en la absorción de fotones. Cuando un fotón es absorbido crea un par electrón-hueco debido a la transferencia de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción (figura 11 A). El no equilibrio de la distribución de electrones y huecos tiende a relajarse de nuevo a su estado base. La relajación inicial es causada por la transferencia de energía de la red cristalina, es decir, se genera una excitación que provoca vibraciones en la red (figura 11 B), finalmente, el par electrón-hueco se recombina generando la emisión de un fotón (figura 11C).

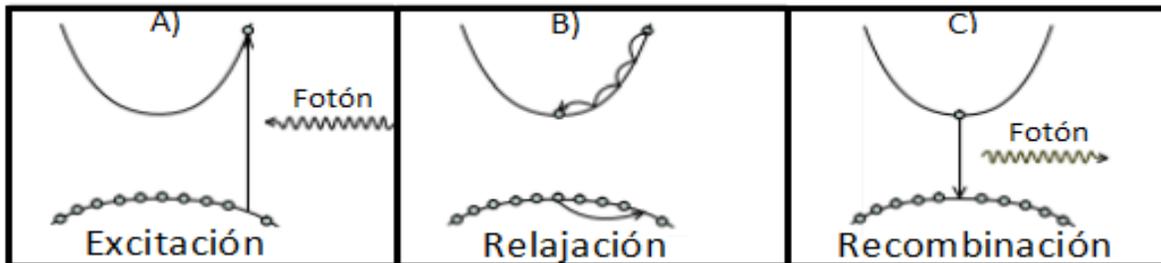


Figura 11. A) Un electrón que pasa de la banda de valencia a la de conducción debido a la absorción de un fotón. B) Relajación el sistema mediante vibraciones en la red. C) El electrón regresa a su estado base mediante la emisión de un fotón [67].

De este modo, la técnica de fotoluminiscencia es una técnica espectroscópica no destructiva utilizada para el estudio de propiedades intrínsecas y extrínsecas de materiales en bulto o nano estructurados, tales como: la determinación del ancho de

banda (band gap) para materiales semiconductores o aislantes, niveles de impureza y detección de defectos, comprensión de los mecanismos de recombinación, etc.

Para obtener los espectros de fotoluminiscencia se empleó el sistema descrito en la figura 12. Primero se tiene una fuente de luz monocromática, la cual es la fuente de excitación, enseguida se tiene un periscopio de primera superficie (1) el cual es utilizado para dirigir el haz en dirección a la muestra, a continuación se tiene un filtro que deja pasar el haz del láser pero impide el paso de la luz en la longitud de onda del visible (2), llega a una lente convergente (3) con su foco en la muestra (4) para maximizar la focalización del haz, enseguida se tiene una lente divergente (5) con foco en la muestra y una lente convergente (6) con foco en la entrada del monocromador las cuales tienen como propósito dirigir los fotones generados por la muestra a analizar, en la entrada del monocromador se coloca un filtro que permite el paso de la luz en la región del visible y obstruye el paso tanto del haz del láser como del segundo armónico, el cual es generado por un fenómeno óptico no lineal de segundo orden.

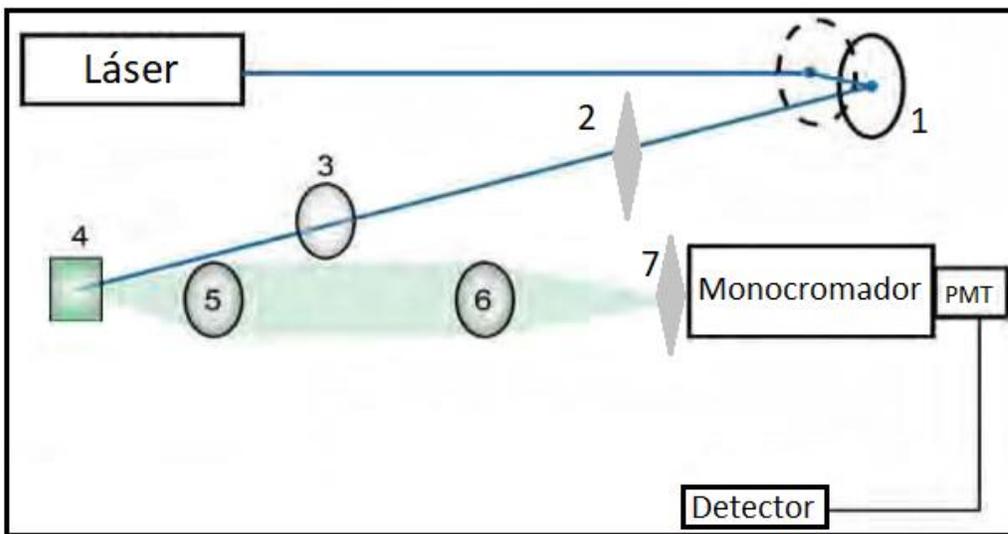


Figura 12. Esquema del sistema empleado en la caracterización de fotoluminiscencia.

El monocromador es un dispositivo que se basa en la difracción para descomponer un haz de luz incidente en los diferentes colores que lo componen. El monocromador es el que selecciona la longitud de onda de los fotones que son dirigidos a tubo fotomultiplicador (PMT por sus siglas en inglés). Los componentes básicos en un monocromador son: la ranura o rendija de entrada que proporciona una imagen óptica rectangular, una lente o espejo colimador que produce un haz paralelo de radiación, generalmente una rejilla de difracción o en ocasiones un prisma que dispersa la radiación en las longitudes de onda que la componen, un elemento de enfoque que reforma la imagen de la ranura de entrada y la enfoca sobre una superficie plana denominada plano focal y una rendija de

salida en el plano focal que aísla la banda espectral deseada. Una rejilla de difracción es una colección de elementos separados unas distancias comparables a la longitud de onda de la luz incidente.

Los fotones al salir del monocromador con una determinada longitud de onda llegan al PMT, el cual pasa de fotones a electrones, los cuales son medidos como pulsos eléctricos por el detector. Los fotomultiplicadores están compuestos de un fotocátodo que genera una señal de electrones cuando sobre él inciden fotones. Un campo eléctrico acelera estos electrones y los dirige hacia una serie de electrodos denominados dinodos (un PMT contiene entre 10 a 20 dinodos). Cada dinodo está cargado más positivamente entre 50 - 100 Volts que su predecesor. Cuando el electrón impacta sobre la superficie del primer dinodo provoca la emisión de un número mayor de electrones secundarios que son dirigidos hacia un segundo dinodo, y así sucesivamente hasta llegar al ánodo receptor con el resultado de haber aumentado hasta un millón de veces ( $10^5$  a  $10^7$ ) la señal inicial.

## CAPÍTULO II.

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el crecimiento de las nano-estructuras de óxido de zinc se empleó la técnica VLS, la figura 13 muestra un diagrama de las distintas etapas del procedimiento experimental.

Para realizar este trabajo se utilizó como sustrato una oblea de silicio cristalino tipo n orientada en la dirección (100), la cual se limpia previo a depositar la capa semilla en un baño en ultrasonido durante 5 minutos en tricloroetileno, acetona e isopropanol, con el fin de eliminar grasas y cualquier otro contaminante, finalmente antes de comenzar el depósito se sumerge en solución p (una mezcla de ácido nítrico, fluorhídrico y agua) durante 3 segundos para eliminar el óxido nativo.

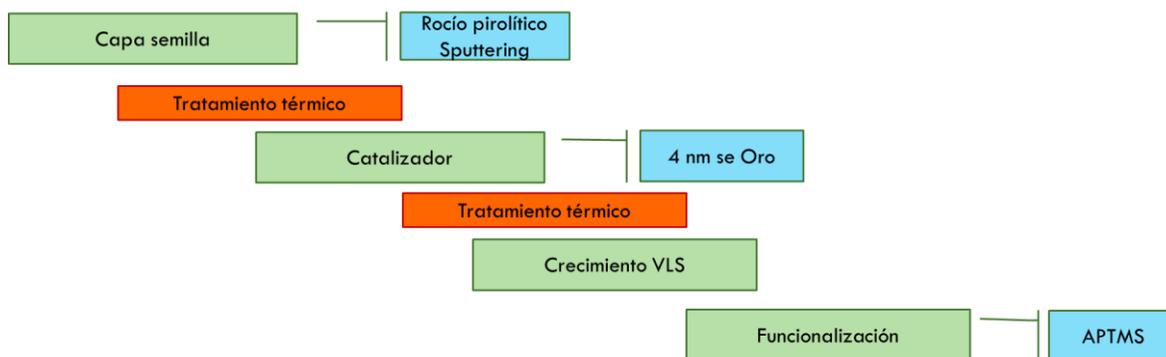


Figura 13. Diagrama de las distintas etapas del procedimiento experimental.

### CAPA SEMILLA

El siguiente paso después de limpiar los sustratos es el crecimiento de la capa semilla de AZO (óxido de zinc dopado con aluminio), se emplea AZO en lugar de ZnO ya que al dopar con aluminio se mejora la conductividad eléctrica y no cambia su estructura cristalina. Para este trabajo se emplearon dos técnicas para el depósito, para la Serie A se empleó la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, mientras que para la Serie B se empleó la técnica de pulverización catódica.

Para depositar la capa semilla por rocío pirolítico (Serie A) se utilizó una solución precursora con una concentración molar de 0.1M de acetato de zinc dopada al 4.45% en peso con acetilacetato de aluminio, empleando metanol anhidro de 99% de pureza como disolvente. Después de aproximadamente 15 minutos de agitación continua a 40 °C se añadió ácido acético a una concentración de 0.1% (v/v). En trabajos previos se ha comprobado que la presencia de este aditivo permite obtener películas densas y sin grietas, asociado a que inhibe la formación de hidróxidos no solubles en la solución <sup>[54]</sup>.

Para trasladar el aerosol generado en el nebulizador ultrasónico a la zona de crecimiento se empleó aire comprimido como gas de arrastre, el cual era filtrado con un filtro de agua. Se utilizó una boquilla de vidrio la cual tiene un diámetro de 16 mm y una distancia al sustrato de 12.4 mm, el cual se encontraba sobre estaño líquido a una temperatura de  $475 \pm 2^\circ\text{C}$ . Los flujos de arrastre y dirección utilizados fueron de  $1.16 \pm 0.08$  L/min y  $1.66 \pm 0.08$  L/min respectivamente con un tiempo de depósito de 10 minutos.

En el caso de la Serie B se empleó la técnica de pulverización catódica para el crecimiento de la capa semilla, para ello se empleó un equipo magnetron sputtering RF modelo H2 de Intercovamex en el laboratorio MAVER del Instituto de Investigaciones en materiales, el cual cuenta con un blanco de ZnO dopado al 2% con aluminio.

Para el depósito de las capas semillas se realiza un vacío base de  $7.5 \pm 0.4 \times 10^{-5}$  Torr, para eliminar contaminantes presentes en la cámara, posteriormente se inyecta argón hasta la presión de trabajo de  $9 \pm 0.4 \times 10^{-3}$  Torr, utilizando una potencia de  $45 \pm 1$  W para generar el plasma de Ar, antes de comenzar el crecimiento se hace pulverización catódica en el blanco de AZO durante 5 minutos para eliminar impurezas superficiales, finalmente se realiza el crecimiento de la capa semilla durante 60 minutos.

Después de crecer las capas semillas estas son sometidas a un primer tratamiento térmico a  $900^\circ\text{C}$  durante 30 min en aire atmosférico, esto con la finalidad de tener una capa semilla más estable e inerte durante el crecimiento VLS y eliminar residuos de los solventes en el caso de la Serie A, ya que se ha reportado que el someter este tipo de películas a altas temperaturas puede tener cambios en la morfología [67].

## CATALIZADOR

Posteriormente para depositar el metal catalizador se emplea un equipo sputtering DC Cressington modelo 6002-8 el cual cuenta con un sensor de cuarzo para medir el grosor de la película depositada. Para realizar el crecimiento se comienza realizando un vacío base de  $3.7 \pm 0.2 \times 10^{-5}$  Torr, después se inyecta argón hasta alcanzar la presión de trabajo de  $7.5 \pm 0.2 \times 10^{-3}$  Torr y se emplea una corriente directa de  $40 \pm 0.4$  mA, finalmente se crece una película de oro de 4 nm sobre la capa semilla.

Al tener el catalizador sobre la capa semilla se somete a un segundo tratamiento térmico con los mismos parámetros que el primero, utilizando una temperatura de  $900^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, pues se ha reportado que al inicio del crecimiento VLS la película delgada de catalizador se nuclea en islas [59], de este modo, la previa nucleación de las islas de Au reducirá el estrés en las primeras etapas de crecimiento de los nanoalambres. En este caso se utilizó una atmósfera de  $\text{N}_2$  para evitar la incorporación de contaminantes en el catalizador.

## CRECIMIENTO VAPOR-LÍQUIDO-SÓLIDO

Para llevar a cabo el crecimiento VLS de ambas series se empleó como precursor una mezcla en polvo de  $100 \pm 0.01$  mg de ZnO y  $100 \pm 0.01$  mg de grafito, la cual se colocó a un lado del sustrato en una nave de cuarzo (como se observa en la figura 14a). El crecimiento VLS ocurre dentro de un tubo de cuarzo como se representa en la figura 14b, para ambas series se utilizó  $N_2$  como gas de arrastre con un flujo de  $150 \pm 2$  mL/min. Para tener una atmósfera oxidante se permite la entrada de oxígeno atmosférico al abrir una entrada de aire de aproximadamente 1 mm de radio en la entrada del tubo de cuarzo. El tiempo de crecimiento para ambas series fue de 60 minutos, a una temperatura de  $925$  °C. A la salida del tubo de cuarzo se coloca una trampa de agua para recolectar los residuos.

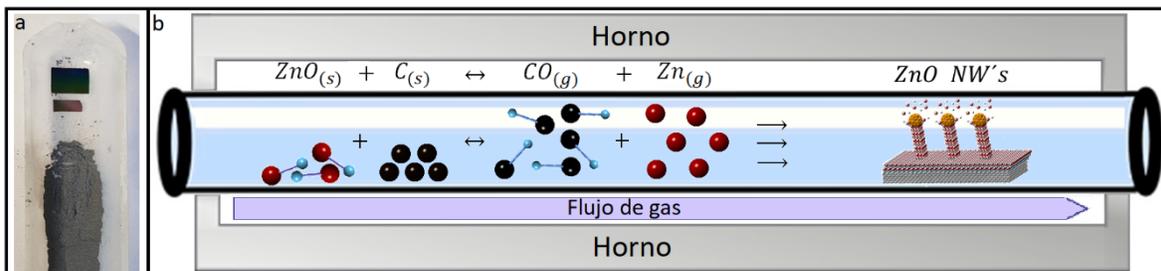


Figura 14. a) Nave de cuarzo con la mezcla de ZnO y grafito a un costado del sustrato. b) Esquema del proceso de crecimiento Vapor-Líquido-Sólido

## FUNCIONALIZACIÓN

Para llevar a cabo la funcionalización se seleccionaron las muestras más representativas de la serie A y la serie B, cuyos parámetros de crecimiento se encuentran en la tabla 1. El proceso de funcionalización se llevó a cabo en colaboración con el grupo de trabajo del Dr. Abdú Orduña Díaz en el Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada del Instituto Politécnico Nacional (CIBA-IPN), Tlaxcala, y se encuentra basado en el proceso de funcionalización de S. K. Vashist<sup>[75]</sup>, en donde se comienza incubando por 20 min las muestras en una solución de KOH con agua desionizada a una concentración 0.111% (v/v), esto con la finalidad de generar los grupos hidroxilos (-OH) en la superficie de las nanoestructuras de óxido de zinc. Después para funcionalizar las muestras son incubadas en una solución al 1% con APTMS (utilizando tolueno Anhidro como disolvente), finalmente son enjuagadas en tolueno anhidro, secadas con flujo de nitrógeno y se les da un tratamiento térmico a  $100$  °C por una hora para eliminar residuos.

Muestra	Capa semilla	1er Tratamiento Térmico	Película de Au	2o Tratamiento Térmico	Crecimiento VLS
Serie A	RPU	900 °C (30 min)	4 nm	900 °C (30 min)	60 min (925 °C)
Serie B	Pulverización catódica	900 °C (30 min)	4 nm	900 °C (30 min)	60 min (925 °C)

Tabla 1. Parámetros de crecimiento para las series A y B.

## CAPÍTULO III.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### CAPA SEMILLA

Para observar la morfología superficial de las muestras se utilizó en todos los casos un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FE-SEM (Field Emission - Scanning Electron Microscope) modelo JSM-7600F de Jeol, y al no tener acumulación de carga en la superficie no se utilizó ningún tipo de recubrimiento.

Dado que los cambios más significativos en las estructuras 1-D de ZnO debido a los tratamientos térmicos ocurrieron para la serie A se estudiará más a detalle la capa semilla y el catalizador de la serie A.

La capa semilla por rocío pirolítico de la Serie A se muestra en la micrografía de la figura 15 A), en ella se observa un recubrimiento del sustrato conformado por granos con bordes irregulares similares a “hojuelas”, la figura 15 B) muestra la capa semilla luego de ser sometida a un tratamiento térmico a 900 °C durante 30 minutos. El tratamiento térmico generó un cambio en la morfología de la capa semilla, pasando de granos en forma de hojuelas a granos más grandes y redondeados, observando granos de hasta de 300 nm.

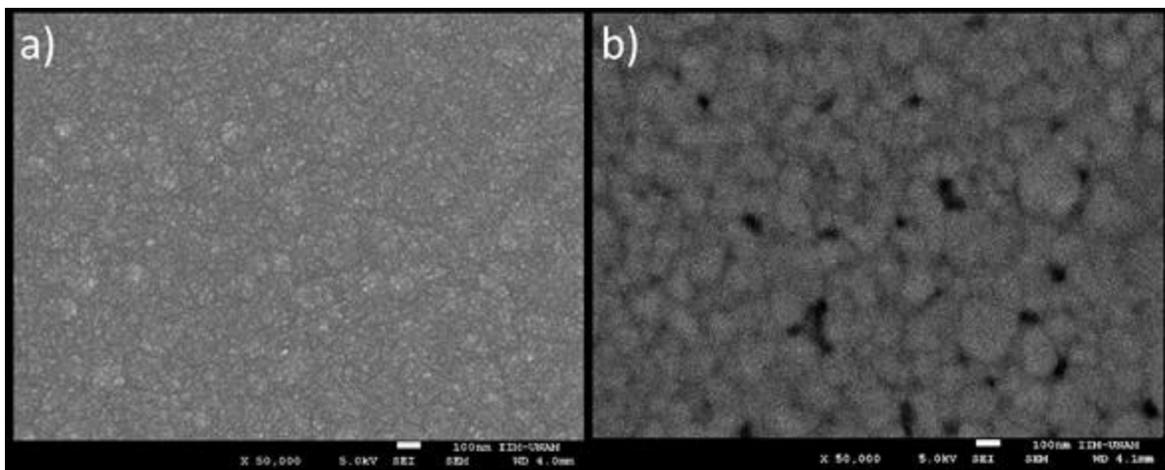
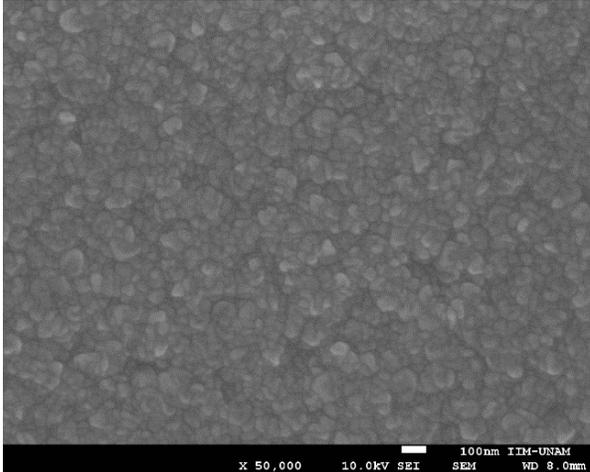


Figura 15. A) Capa semilla por rocío pirolítico de la Serie A. B) Capa semilla por rocío pirolítico después de realizar un tratamiento térmico a 900 °C durante 30 minutos.



La figura 16 muestra una micrografía a 50,000 aumentos de la capa semilla por pulverización catódica de la serie B, en ella se observa que la película de AZO se deposita como una película delgada conformada por granos más redondeados y definidos que los obtenidos por la técnica de RPU (figura 15 A).

Figura 16. Micrografía de la capa semilla por pulverización catódica de la serie B a 50,000 aumentos

Con el objetivo de identificar las fases presentes en las muestras y determinar la estructura cristalina, las muestras fueron sometidas a un análisis por difracción de rayos-X. Se utilizó una geometría ( $\theta - 2\theta$ ) y una radiación  $\text{CuK}\alpha$   $\lambda=1.5404 \text{ \AA}$  para medir la capa semilla por rocío pirolítico de la serie A (figura 17 A), empleando un difractómetro Bruker©D8 Advance Eco del instituto de ciencias físicas de la UNAM, mientras que para las demás mediciones se utilizó un difractómetro RIGAKU ULTIMA-IV en la modalidad de haz rasante del instituto de investigación en materiales de la UNAM.

La figura 17 A) muestra el difractograma de la capa semilla por rocío pirolítico de la serie A, en ella se identifican 5 máximos correspondientes a los planos cristalinos (100), (002), (101), (102) y (110) correspondientes a la fase hexagonal wurtzita del óxido de zinc, con carta cristalográfica #96-230-0451 (apéndice 1).

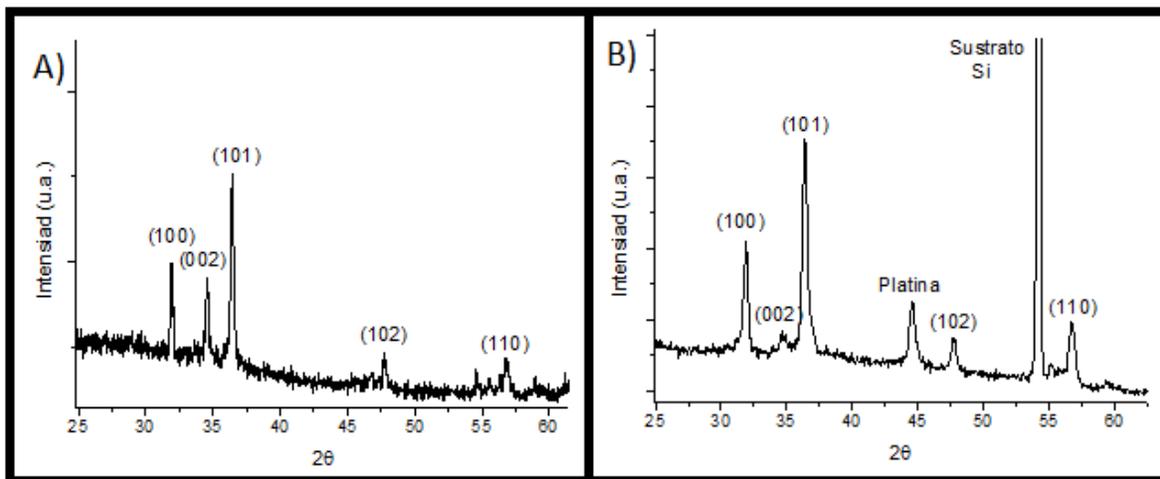


Figura 17. A) Difractograma de rayos X de la capa semilla por rocío pirolítico. B) Difractograma de la capa semilla por rocío pirolítico después de realizar un tratamiento térmico a 900 °C durante 30 minutos

Después de realizar el tratamiento térmico a la capa semilla por de la serie A a 900 °C durante 30 minutos (figura 17 B), se continúan observando los 5 máximos correspondientes a la fase hexagonal del óxido de zinc, con una reducción importante en la intensidad del máximo correspondiente a los planos (002), esto nos dice que el tratamiento térmico no genera cambios en la estructura cristalina, pero sí en la orientación de los granos, principalmente para los planos (002). La presencia del máximo alrededor de los 44.5 grados corresponde a la platina o soporte del equipo, esto se debe a que una parte del haz de rayos X incide fuera de la muestra, mientras que el máximo en 54.3° corresponde a la oblea de silicio mono-cristalino empleada como sustrato, la aparición del máximo correspondiente al silicio se adjudica al hecho de utilizar otro equipo de medición y no por el efecto del tratamiento térmico.

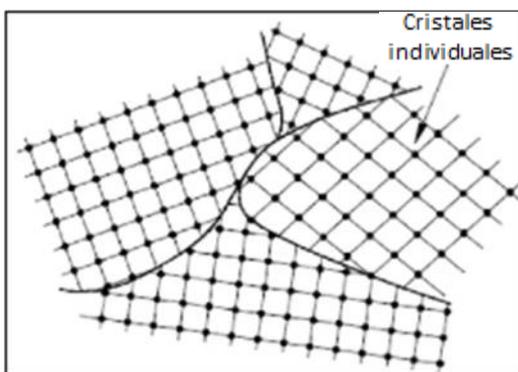


Figura 18. Esquema de una muestra policristalina, en donde los granos tienen distinta orientación respecto al sustrato<sup>[70]</sup>.

La presencia de varios máximos de difracción señala que se trata de una muestra policristalina, ya que cada máximo representa a una de las familias de planos que están difractando. Esto nos indica que los granos observados mediante microscopía electrónica de barrido son cristalinos, además de que sus planos cristalinos se encuentran con distintas orientaciones respecto al sustrato (figura 18).

En cuanto a la estructura cristalina de la capa semilla depositada por pulverización catódica de la serie B, está ya se ha estudiado anteriormente en el grupo de trabajo, obteniendo un máximo correspondiente a los planos (002)<sup>[59]</sup> (Apéndice 2), lo que indica que los planos polares (002) de los granos que la conforman la película delgada se encuentran paralelos al sustrato.

## CATALIZADOR

La figura 19 A) muestra el depósito del catalizador metálico en forma de película delgada sobre la capa semilla de la serie A con un tratamiento térmico (figura 15B), se observa que el catalizador se deposita como un recubrimiento homogéneo y que no altera la morfología. Al realizar un tratamiento térmico al catalizador a 900 °C durante 30 minutos en una atmósfera de N<sub>2</sub>, se observa que la película delgada de Au que antes era un recubrimiento homogéneo se nucleó en islas o gotas de Au, un comportamiento antes ya observado en el grupo de trabajo [76].

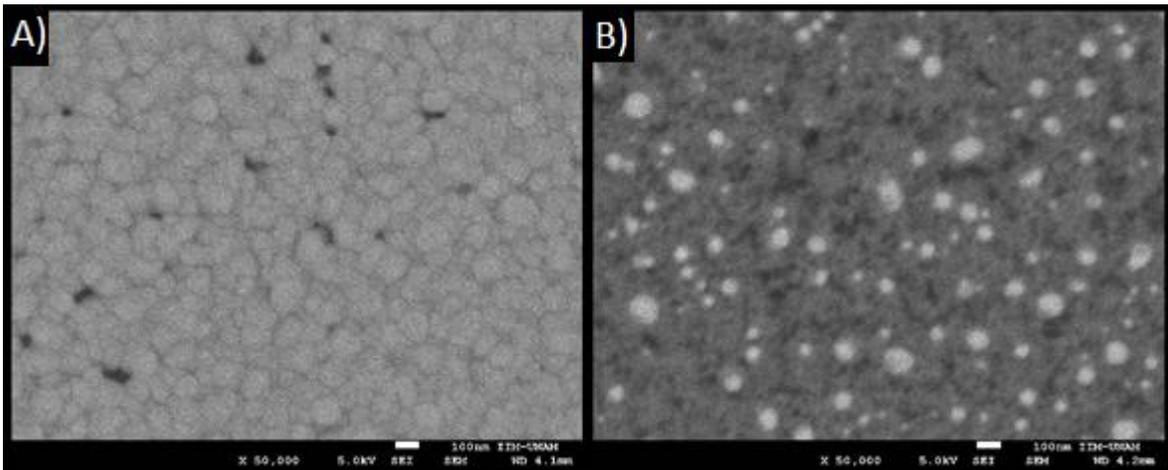


Figura 19 A) Depósito del catalizador sobre la capa semilla por rocío pirolítico después del TT.

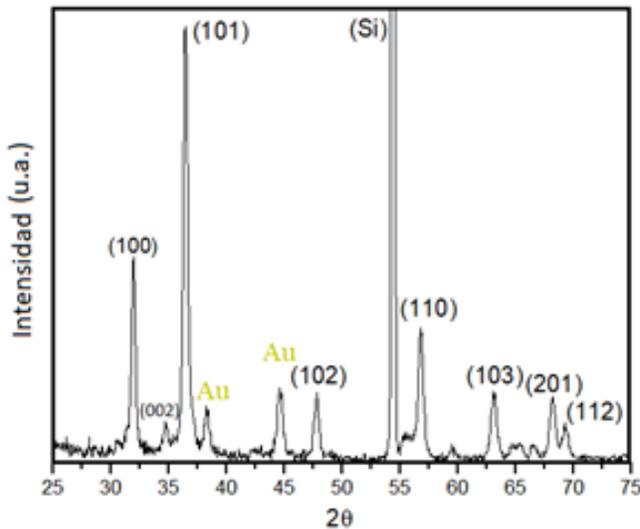


Figura 20. Patrón de difracción de rayos X de la capa semilla por rocío pirolítico después de depositar el catalizador y realizar un tratamiento térmico a 900 °C durante 30 minutos

En cuanto a la estructura cristalina, la figura 20 muestra el patrón de difracción de rayos X de la capa semilla por rocío pirolítico después de depositar el catalizador y realizar el tratamiento térmico a 900 °C durante 30 minutos, obteniendo que las gotas o islas de Au formadas por el tratamiento térmico cristalizan en la fase cúbica del oro con carta cristalográfica # 96-901-3036 (Apéndice 1). En el difractograma se observan dos máximos en 38.2° y 44.5° corresponden a los planos (111) y (002) respectivamente de la fase cúbica del oro.

Al observar los máximos correspondientes al ZnO, se tiene un cambio significativo en el máximo correspondiente a los planos (002) debido al tratamiento térmico al catalizador, pero se mantiene la misma estructura hexagonal wurtzita, comportamiento observado al realizar el tratamiento térmico solo a la capa semilla. Esto señala que los tratamientos térmicos tienen un efecto en la orientación de los granos respecto al sustrato, pero no modifican la estructura cristalina.

## CRECIMIENTO VAPOR-LÍQUIDO-SÓLIDO

Después de preparar el sustrato con la capa semilla y el catalizador se procede con el crecimiento Vapor-líquido-sólido, se utilizó una temperatura de 925 °C durante 60 minutos. En el caso de la serie A se obtuvo un crecimiento general de estructuras 1-D de ZnO con longitudes que van desde los 400 nm a 2.5  $\mu\text{m}$ , y diámetros de los 60 nm hasta los 220 nm, en las que resalta la formación de nano-cintas de ZnO y que el catalizador no se encuentra en la punta de las nano-estructuras (figura 21 A), además estas estructuras no tienen un ordenamiento preferencial entre ellas o entre el sustrato.

Generalmente empleando esta técnica de crecimiento el metal catalizador termina en la punta de las nano-estructuras, sin embargo, es posible observar las esferas del metal catalizador debajo de las nano-estructuras y la mayoría de estructuras sin catalizador en la punta (figuras 21 B) y 21 C)), este comportamiento ha sido poco observado y se ha atribuido a procesos de difusión de la gota de catalizador sobre la superficie sólida de la nano-estructura de ZnO <sup>[77,78]</sup>. La figura 21 D) que se encuentra a 10,000 aumentos muestra que se tiene un crecimiento homogéneo a lo largo de la muestra y la ausencia de grietas en la capa semilla.

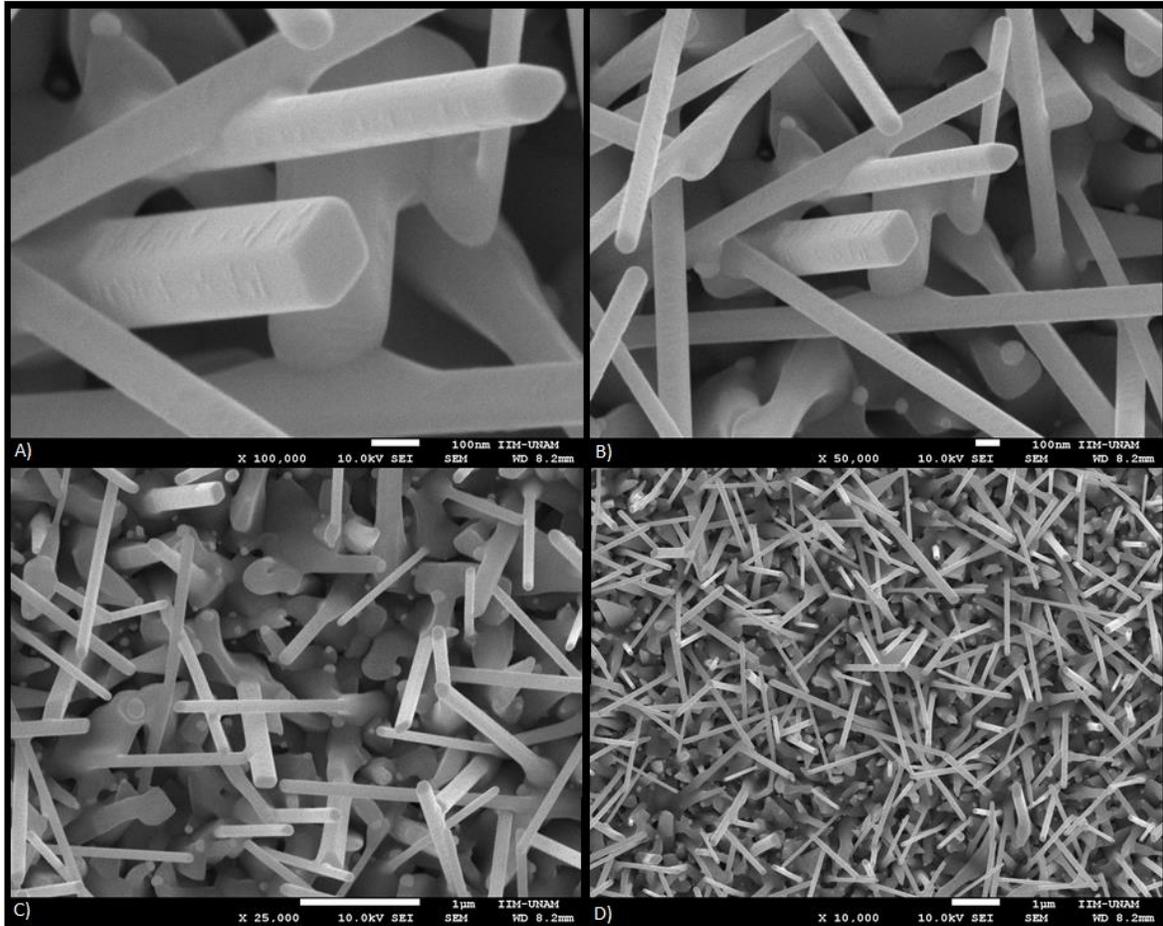


Figura 21. Crecimiento Vapor-Líquido-sólido a una temperatura de 925 °C durante 60 minutos empleando una capa semilla por rocío pirolítico. A) a 100,000 aumentos. B) a 50,000 aumentos. C) a 25,000 aumentos. D) a 10,000 aumentos.

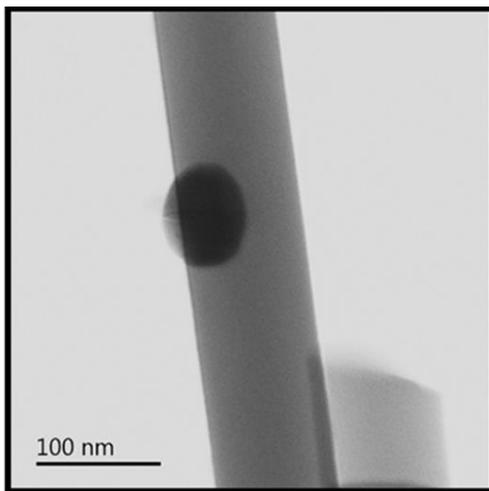


Figura 22. Desplazamiento de la gota de catalizador en una nano-estructura de la Muestra A

La figura 22 muestra una micrografía de microscopía electrónica de transmisión en campo claro de un nano-alambre de 100 nm de ancho de la muestra A, en donde se puede observar la gota del metal catalizador en un costado, corroborando el desplazamiento del catalizador a través de la superficie de las estructuras 1-D de ZnO. Algunos equipos de trabajo han relacionado el desplazamiento de la gota de catalizador en nano-estructuras de ZnO a procesos de difusión de la gota de oro líquida (la cual es una mezcla de Au-Zn) en la superficie sólida de ZnO, y que la solubilidad de la gota es sensible a la concentración de Au-Zn, temperatura y radio de

los nano-alambres entre otros [77]. Todas las imágenes de microscopía electrónica de transmisión se realizaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEM-9320 en el instituto de Investigaciones en materiales, UNAM.



Figura 23. Micrografía a 50,000 aumentos para una muestra de la serie A con 30 minutos de crecimiento donde se puede observar la bifurcación o ramificación de las nano-estructuras de ZnO.

En la figura 23 se muestra una micrografía a 50,000 aumentos para una muestra de la serie A empleando los mismos parámetros de crecimiento, pero con solo 30 minutos de crecimiento VLS, en ella se puede observar que es posible la bifurcación o ramificación de las nano-estructuras de ZnO, esto se atribuye a la fragmentación de la gota de metal catalizador debido a la diferencia de humectabilidad que existe en la interface de la gota de catalizador y la estructura de ZnO [78].

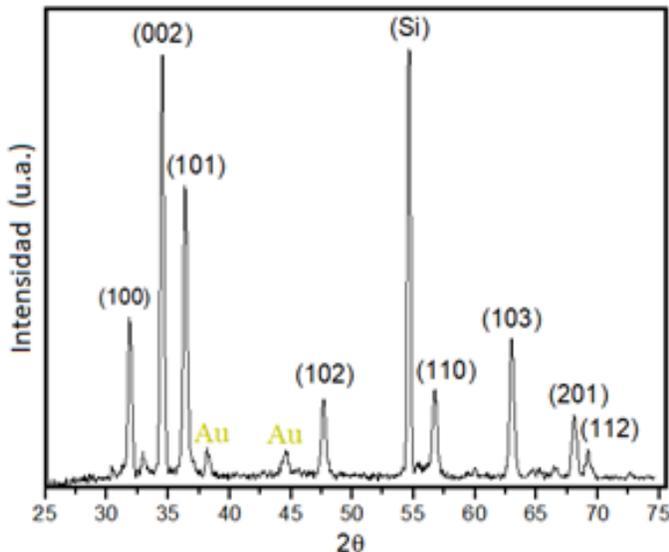


Figura 24. Patrón de difracción de rayos X para una muestra de la serie A crecida a 925 °C durante 60 minutos empleando una capa semilla por rocío pirolítico

Sobre la estructura cristalina, al realizar el crecimiento VLS (figura 24) se observa que nano-estructuras crecidas tienen la misma estructura hexagonal wurtzita que la capa semilla, y se observa nuevamente un cambio significativo en el máximo correspondiente a los planos (002), además de que las nano-partículas de oro cristalizaron en la misma estructura cúbica previo al crecimiento VLS.

En cuanto la serie B la figura 25 muestra micrografías de las nano-estructuras obtenidas después del crecimiento VLS, la cual tiene los mismos parámetros de crecimiento empleados en la serie A, pero con una capa semilla depositada por pulverización catódica (Tabla 1). En ella se puede observar un crecimiento general de nano-estructuras, donde en la mayoría tienen un ordenamiento preferencial perpendicular al sustrato (vertical) y un cuerpo de prisma hexagonal, además de que en todas las puntas se logra ver la gota de metal catalizador. Este tipo de crecimiento ya ha sido obtenido y estudiado anteriormente en el grupo de trabajo, lo que indica que el tratamiento térmico realizado a la capa semilla y al catalizador no tiene un impacto significativo en las nano-estructuras sintetizadas durante el crecimiento VLS

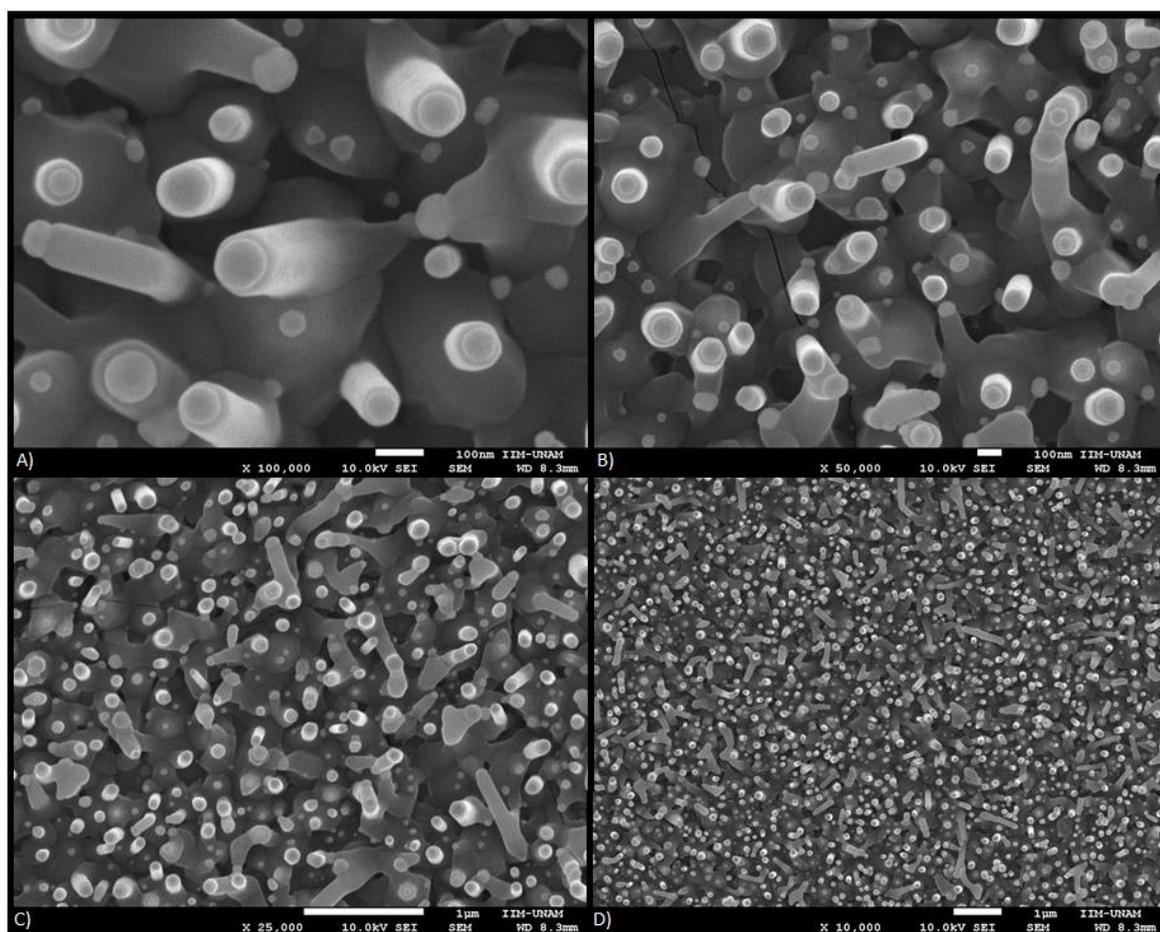


Figura 25. Micrografías del crecimiento VLS de la serie B a una temperatura de 925 °C durante 60 minutos empleando una capa semilla por pulverización catódica. A) a 100,000 aumentos. B) a 50,000 aumentos. C) a 25,000 aumentos. D) a 10,000 aumentos.

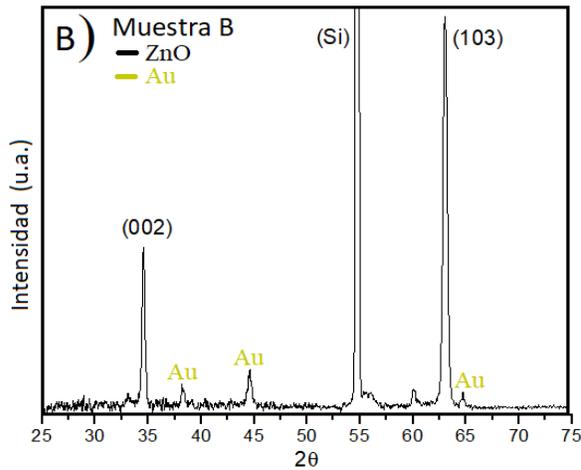


Figura 26. Patrón de difracción de rayos X para una muestra de la serie B crecida a 925 °C durante 60 minutos empleando una capa semilla por pulverización catódica.

El patrón de difracción de rayos X después del crecimiento Vapor-Líquido-Sólido para la serie B se muestra en la figura 26, en ella se observan 2 máximos que corresponden a los planos (002) y (103) de la misma fase hexagonal wurtzita obtenida en la serie A, pasando a dominar el plano (103) por el efecto de los tratamientos térmicos y el crecimiento VLS, esto se asocia a un crecimiento inclinado con respecto al eje C o eje polar de la estructura hexagonal wurtzita del ZnO [79]. Del mismo modo que en la serie A las nano-partículas de oro cristalizan en la fase cubica # 96-901-3036 después del crecimiento VLS.

## MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN y SIMULACIÓN ESTRUCTURAL

Con la finalidad de identificar los planos cristalinos y las posiciones atómicas se realizó una micrografía HRTEM de un nano-alambre de la muestra A (figura 21 A). Para medir las distancias entre los planos atómicos se tomaron dos direcciones perpendiculares entre sí, en la primera dirección se obtuvo una separación de 2.8 Å, valor que corresponde a la distancia entre los planos (100) y (010) (apéndice 1), ya que de acuerdo con la ecuación 2 tienen la misma distancia interplanar. En la segunda dirección se obtuvo un valor de 5.2 Å abarcando 2 planos atómicos (valor que corresponde al paramento de red en la dirección C), obteniendo así 2.6 Å para un solo plano, que corresponde al plano (002) (apéndice 1).

Se realizó la transformada rápida de Fourier de la figura 21 A) mediante el software Digital Micrograph para obtener su patrón de difracción (figura 21 B), en él se indexan los planos (002) y (100) medidos en la figura 20 A) generando así la celda unitaria, y verificando así que nuestra muestra es un mono-cristal, ya que de lo contrario se tendría la superposición de la celda unitaria del otro cristal en el patrón de difracción.

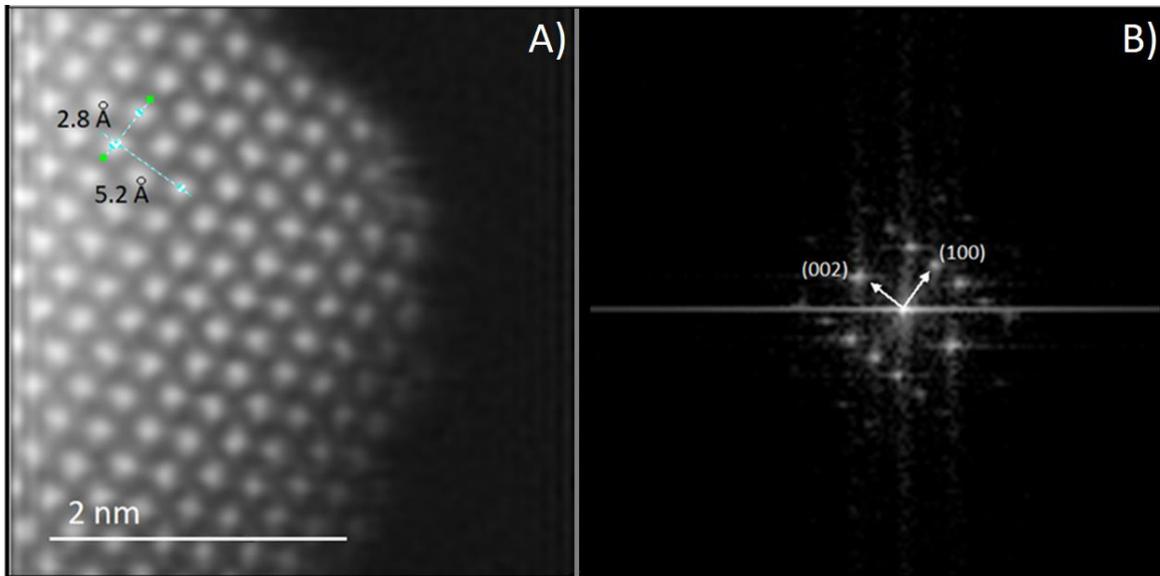


Figura 27. Micrografía HRTEM en campo oscuro y patrón de difracción de electrones de un nano alambre de la Muestra A.

Por otro lado, empleando la información cristalográfica (grupo espacial, parámetros de red y posiciones atómicas) obtenida mediante difracción de rayos X (apéndice 1) se realizó la simulación del cristal ideal empleando el programa CystalMaker y su patrón de difracción de electrones utilizando SingleCrystal (figura 28).

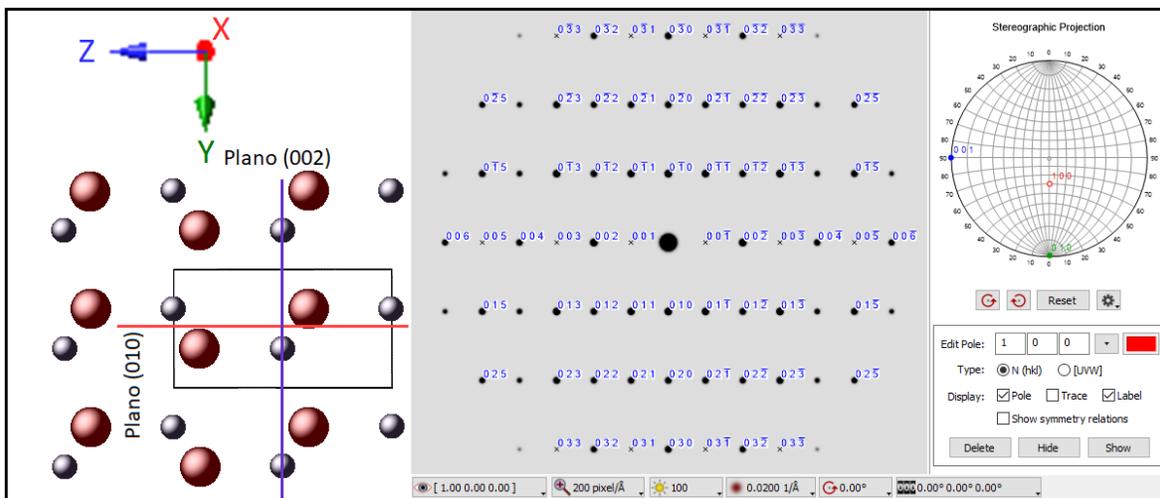


Figura 28. Superposición de la estructura simulada sobre la micrografía obtenida mediante HRTEM de la muestra 2

La figura 29 muestra la estructura simulada vista desde la dirección o eje de zona [100] en superposición con la micrografía obtenida por HRTEM (se remarcan en blanco 4 celdas unitarias) y el patrón de difracción de electrones. En ambos casos se hizo una rotación de 34.5° sentido horario, dado que este es el ángulo al que se encuentra el nano-alambre unitaria respecto al eje horizontal de la micrografía. Ya que la micrografía se encuentra en campo oscuro las regiones blancas corresponden a átomos de zinc.

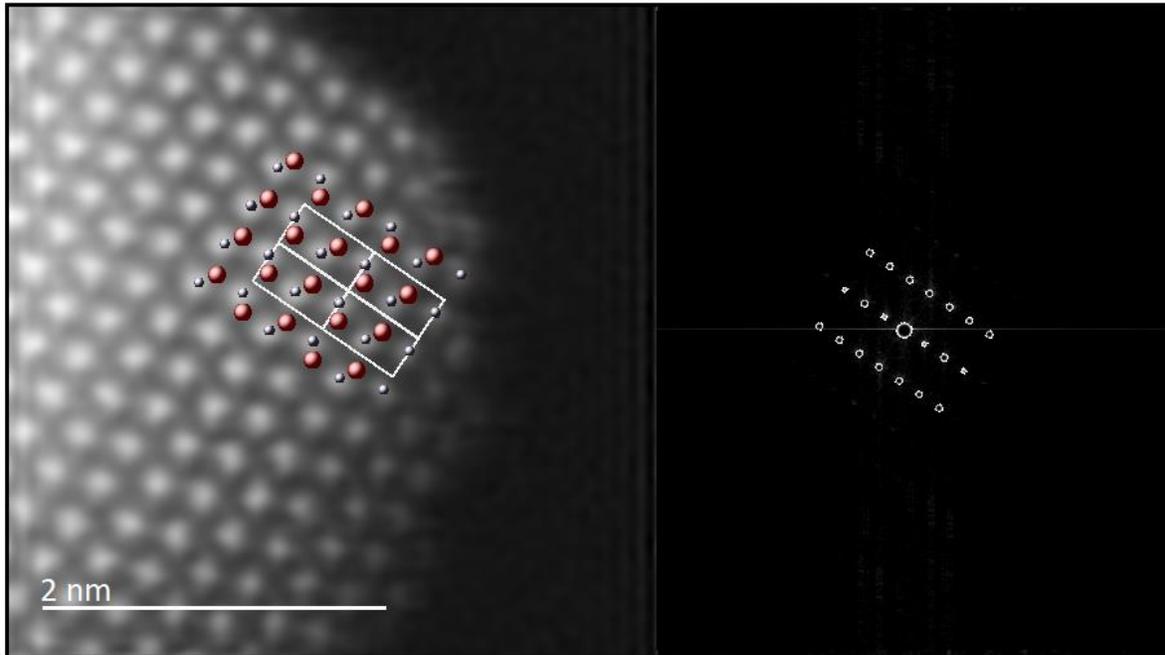


Figura 29. Simulación del cristal ideal empleando el programa CystalMaker y su patrón de difracción de electrones utilizando SingleCrystal, vista desde la dirección (eje de zona) [100] en superposición con la micrografía HRTEM de la figura 20.

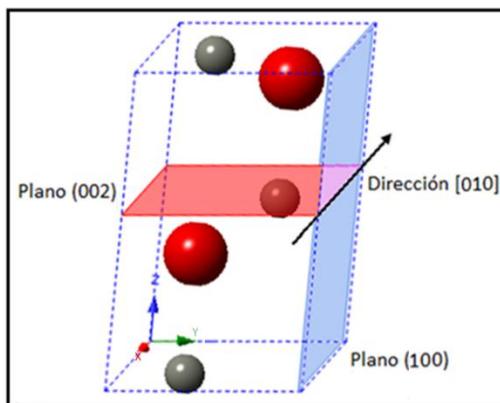


Figura 30. Representación del plano (002) (plano rojo), plano (100) (plano azul) y un vector paralelo a la dirección [010].

En cuanto al eje de zona utilizado para la simulación, cuando en el patrón de difracción de electrones aparecen difractados los planos (100) y (002) se ha encontrado en la literatura que reportan el eje de zona  $[-210]$ <sup>[80]</sup>, el eje  $[1-210]$ <sup>[81]</sup>, y  $[010]$ <sup>[82]</sup>, pero al realizar la simulación solo concuerdan las posiciones atómicas y el patrón de difracción de electrones visto desde la dirección [010]. La condición que debe cumplir el eje de zona (el cual es paralelo al haz de electrones<sup>[83]</sup>) es que debe ser paralelo a los planos difractados presentes en el patrón de difracción de electrones<sup>[83]</sup>. En la figura 24 se observa que un vector paralelo a la dirección [010] es paralelo a los dos planos (100) y (002).

## CARACTERIZACIONES ÓPTICAS

### ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR-ATR)

Para analizar la funcionalización de las nano-estructuras se tomó una muestra de cada serie y se realizó un análisis químico mediante la técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FTIR-ATR) antes y después de la funcionalización con APTMS. En la figura 31 se observa para ambas muestras antes de la funcionalización (línea negra) múltiples máximos entre  $1950\text{ cm}^{-1}$  y  $2180\text{ cm}^{-1}$ , máximos en esta región están relacionados a una combinación de los modos de estiramiento transversales y longitudinales de los enlaces Si-H [84, 85] presentes en el sustrato de silicio.

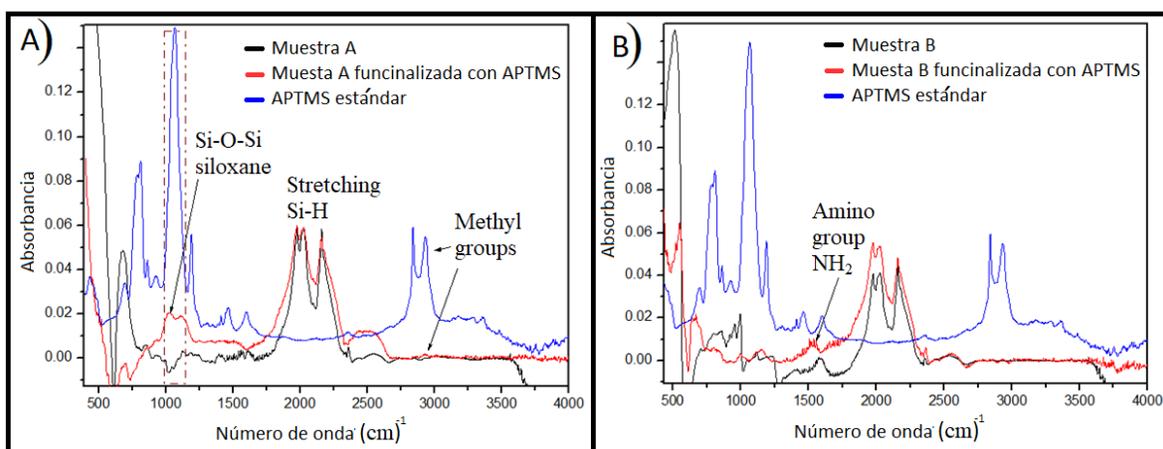


Figura 31. Espectros FTIR-ATR de las muestras de la serie A y B antes y después de la funcionalización con APTMS

Después de la funcionalización con APTMS (línea roja) surge para la muestra de la serie A (figura 31 A) un máximo característico de los enlaces Si-O-Si en  $1027\text{ cm}^{-1}$ , este máximo está relacionado con el auto-ensamblaje de mono-capas (SAM), ya que los átomos de silicio presentes en la columna de las moléculas de APTMS se unen entre si mediante los enlaces Si-O-Si (como se ilustra en la figura 3B). También es posible observar una pequeña señal en  $2927\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al grupo amino presente en la cola de las moléculas de APTMS, estas señales concuerdan con el espectro APTMS estándar y corroboran la presencia de moléculas APTMS en la superficie de las nano-estructuras de óxido de zinc, que por los espectros de fotoluminiscencia se sabe que son eléctricamente activas.

Por otro lado, para la muestra de la serie B, después de la funcionalización (figura 31 B) presenta una señal en  $1538\text{ cm}^{-1}$  relacionada al grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) presente en la cabeza de las moléculas de APTMS, además de observarse otra señal en  $1126\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a los enlaces Si-OCH<sub>3</sub>, los cuales se relacionan con la formación parcial de mono-capas auto-ensambladas [44], esto sugiere que, aunque se logra la funcionalización,

tiene una eficiencia menor en comparación con la muestra de la serie A, pues no se tiene una sustitución total del grupo funcional de la superficie. Cabe señalar que, los grupos funcionales pueden mostrar un corrimiento respecto al estándar de APTMS, esto debido a que en nuestro caso las moléculas junto con los grupos funcionales se encuentran unidos covalentemente a la superficie del óxido de zinc.

La diferencia entre los espectros FTIR-ATR de las series A y B puede ser atribuida a los diferentes planos cristalinos que se encuentran en la superficie en cada caso, a pesar de que ambas muestras tienen la misma estructura cristalina. En el caso de Muestra A, al tener una capa semilla policristalina puede promover el crecimiento de las nanoestructuras a lo largo de distintas direcciones de crecimiento, se ha reportado que la forma de nano-cintas puede ser obtenida por el crecimiento a lo largo de la dirección  $[010]$  (como se representa en la figura 32) o en la dirección  $[-210]$  <sup>[86]</sup>, en cuyo caso los planos polares conformarían dos de las paredes laterales.

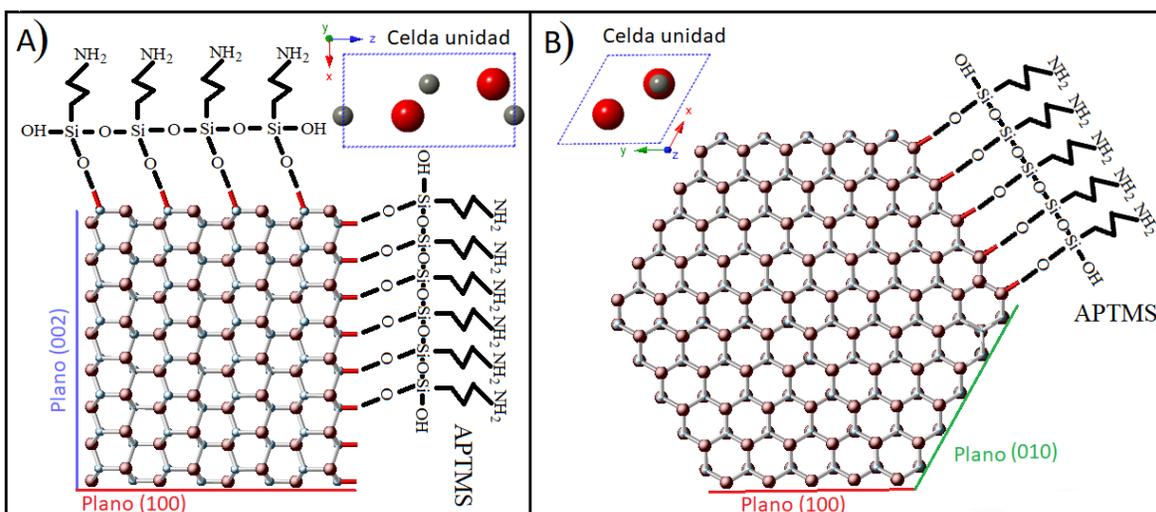


Figura 32. A) Simulación de una nano-cinta polar con dirección de crecimiento  $[010]$  vista desde la dirección Y, B) simulación de un nano-alambre de cuerpo hexagonal con dirección de crecimiento  $[001]$  visto desde la dirección Z

Mientras que en caso de la serie B, se ha reportado ampliamente que la forma de prisma hexagonal se da por el crecimiento a lo largo de la dirección Z <sup>[86]</sup>, este tipo de crecimiento es promovido por la capa semilla de la serie B, la cual es monocristalina con los planos polares (002) paralelos al sustrato. En este caso las paredes del nano-alambre (las cuales tienen mayor área superficial en comparación con las caras superior e inferior) están conformadas por las familias de planos (100), (010) y (110), mientras que los planos polares conforman la cara superior e inferior (figura 24 B), disminuyendo así el área superficial polar en comparación con la muestra A.

Se ha reportado que los planos cristalinos juegan un papel importante en la adsorción superficial en dispositivos de detección <sup>[44]</sup> ya que esto modifican su geometría superficial y su reactividad, además la reactividad superior de los planos polares (002) en comparación con los demás planos de las nano-estructuras de ZnO ha sido reportada anteriormente <sup>[87]</sup> y se espera que permita un mejor proceso de auto-ensamblaje de mono-capas (SAM) en el proceso de funcionalización.

## FOTOLUMINISCENCIA

La figura 33 muestra los espectros de fotoluminiscencia de una muestra tomada de la serie A y de la serie B antes y después de la funcionalización con APTMS. Para ambas muestras el espectro antes de la funcionalización (línea negra) consiste en un máximo intenso en la región del verde visible, este tipo de emisión generalmente se atribuye a la suma de las emisiones de los diferentes defectos intrínsecos del óxido de zinc, tales como: vacancias de zinc, vacancias de oxígeno, zinc intersticial, oxígeno intersticial y zinc sustitucional <sup>[59]</sup>. Además, en ambos casos se observar un pequeño máximo alrededor de 401 nm, las emisiones en la región UV se deben a la recombinación de excitones o a recombinaciones banda-banda <sup>[59]</sup>.

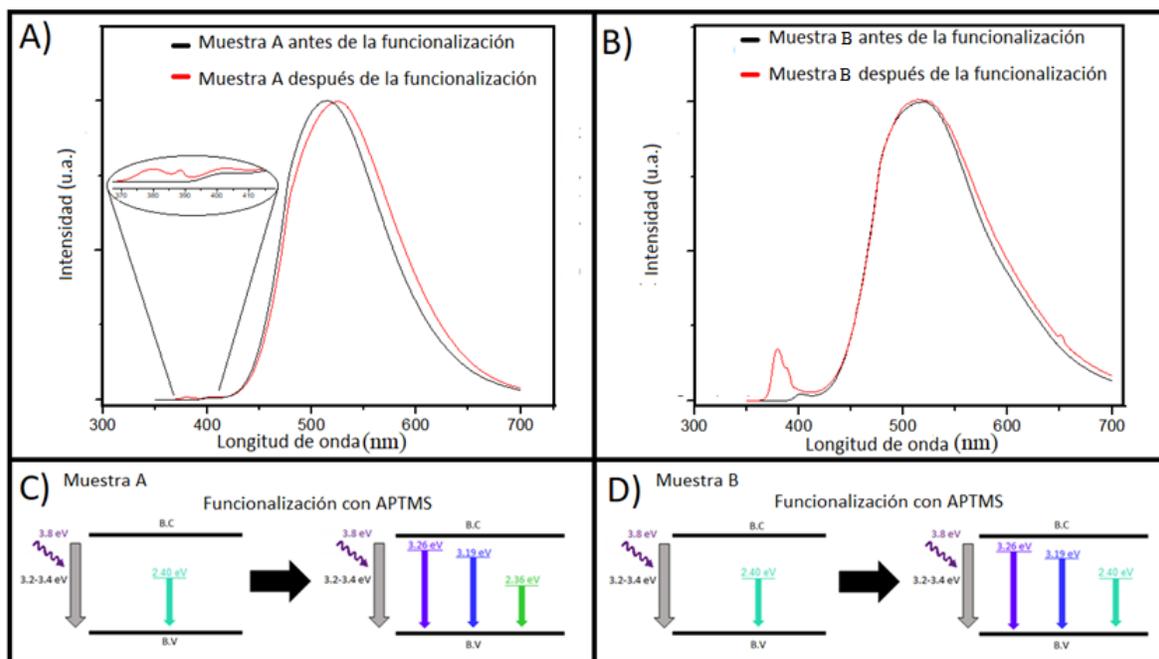


Figura 33. A) y B) Espectros de fotoluminiscencia de las Muestras A y B antes y después de la funcionalización con APTMS. C) y D) diagrama de bandas de las Muestras A y B antes y después de la funcionalización.

Después de la funcionalización (línea roja), dos nuevas emisiones surgen en ambas muestras en la región ultravioleta, con máximos en 379 nm y 388 nm, además de un pronunciado corrimiento al rojo en el caso de la muestra de la serie A. Estos cambios en los espectros de fotoluminiscencia después de la funcionalización se atribuyen a la formación de nuevos niveles de energía entre las bandas de valencia y de conducción (figuras 33 C y D), creados por la adsorción de moléculas de APTMS en la superficie. Esto nos dice que las moléculas absorbidas en la superficie de las nano-estructuras son eléctricamente activas y generan un cambio en la respuesta óptica del sistema.

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

Como resultado de someter a un tratamiento térmico la capa semilla y el catalizador antes del crecimiento de las nano-estructuras de ZnO empleando la técnica de VLS, se obtiene que, en el caso de la serie A, en donde se utilizó una capa semilla depositada por rocío pirolítico, las estructuras 1-D de ZnO sinterizadas presentan cambios importantes respecto a las estructuras sintetizadas en el grupo de trabajo en donde no se realizaron los tratamientos térmicos. Mientras que, para la serie B, en donde se utilizó una capa semilla por pulverización catódica, el realizar los tratamientos térmicos a la capa semilla y al catalizador no generan cambios significativos en las estructuras 1-D de ZnO.

Al realizar un estudio más detallado sobre la capa semilla y el catalizador de la serie B se obtiene, que al realizar un tratamiento térmico a la capa semilla modifica tanto la morfología como el tamaño de los granos, pasando de tener granos similares a hojuelas a granos más redondeados y definidos. Además, por difracción de rayos X se observa que el tratamiento térmico no modifica su estructura cristalina, pero sí la orientación de los granos respecto al sustrato, principalmente la familia de planos (002). En cuanto a la película de catalizador, el someterla al tratamiento térmico ocasiona que se formen islas o gotas de catalizador, un comportamiento antes observado en el grupo de trabajo, en donde el espesor de la película delgada se relaciona con el tamaño de las islas o gotas formadas. Adicionalmente el someter el catalizador un tratamiento térmico también modifica la orientación de los granos de la capa semilla, principalmente la de los planos (002).

En el caso de la serie B, no se realizó un estudio más detallado del efecto que tienen los tratamientos térmicos a la capa semilla y al catalizador, ya que al no tener cambios significativos en las estructuras 1-D de ZnO el realizar los tratamientos térmicos aumenta el costo y el tiempo de síntesis. La diferencia entre los efectos que tienen el tratamiento térmico a las capas semilla se adjudica al tipo de capa semilla que se deposita en cada técnica de crecimiento.

Para la serie A, con la técnica de rocío pirolítico se deposita una película poli-cristalina, el inconveniente con esta técnica es que no se tiene tanto control en los parámetros de crecimiento como en el caso de pulverización catódica, además de la posibilidad de que queden residuos del solvente o contaminantes presentes en la atmósfera. El tratamiento térmico en este caso no solo funciona para modificar la morfología de la capa semilla si no también funciona para eliminar posibles contaminantes. Además, de ocurrir estos cambios en la morfología de la capa semilla en las primeras etapas del crecimiento VLS generaría un estrés en la base de las nano-estructuras, lo que puede generar estrés, grietas o el rompimiento de las nano-estructuras.

El ser la capa semilla una película poli-cristalina y tener los granos en distintas orientaciones, brinda la posibilidad de que las nano-estructuras crezcan con distintas

orientaciones y con distintas formas. En el caso de la serie B, la técnica de pulverización catódica tienen un mejor control de los parámetros de crecimiento, brindando así una capa semilla con los planos (002) paralelos al sustrato y libre de contaminantes, pero tiene la desventaja de ser una técnica más costosa y que requiere un mayor tiempo de crecimiento que la técnica de rocío pirolítico.

Por el otro lado, con la técnica de pulverización catódica se obtienen nano-estructuras con un ordenamiento vertical (perpendicular al sustrato), en cuyo caso todas las nano-estructuras son de cuerpo hexagonal y con el catalizador en la punta, las cuales están ampliamente reportado que surgen por el crecimiento en la dirección Z o [001], en donde las nano-estructuras se dan por el apilamiento de los planos polares, y estos conforman la base y la cara superior, las cuales tienen una menor área superficial en comparación con las paredes laterales de la nano-estructura. Este crecimiento de estructuras de cuerpo hexagonal de la serie B es promovido por la capa semilla, ya que sus planos polares (002) se encuentran paralelos al sustrato, promoviendo así el crecimiento en esta dirección. Se considera una ventaja el poder sintetizar nano-cintas polares además de nano-alambres hexagonales, ya que se han reportado diferencias importantes en cuanto a la estabilidad, reactividad o adsorción superficial del plano polar (002) en comparación con los demás planos cristalinos [87], pudiendo de esta manera sintetizar nano-estructuras óptimas para cada situación.

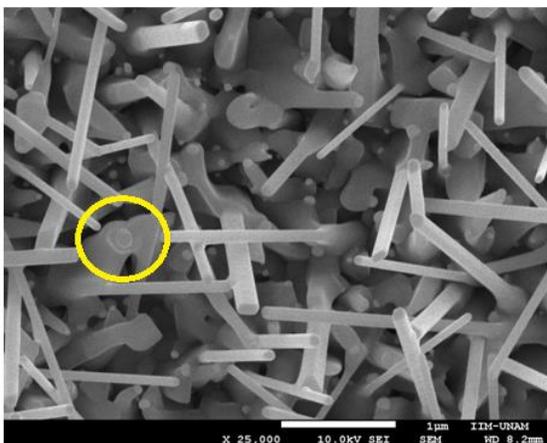


Figura 34. Micrografía de la serie A en donde se resalta un nano-alambre de cuerpo hexagonal con el catalizador en la punta.

Adicionalmente en la serie A (figura 34) también se logran obtener nano-alambres de cuerpo hexagonal, en cuyo caso el catalizador permanece en la punta, a diferencia de las demás estructuras a su alrededor, lo que señala que el desplazamiento del catalizador sobre la superficie de las nano-estructuras se relaciona con la dirección de crecimiento de estas estructuras, ya que esto define los planos cristalinos que conformaran la superficie.

En la figura 35 se comparan las morfologías obtenidas en este trabajo con los resultados obtenidos anteriormente en el grupo de trabajo [88], comparando las muestras de la serie A y B con dos muestras reportadas de trabajos previos en las que no se realizó ningún tratamiento a la capa semilla ni al catalizador. En el caso de la capa semilla por rocío pirolítico (figura 35 A y B) se logró obtener el desplazamiento del catalizador sobre la

superficie, resultados que no se habían logrado obtener anteriormente en el equipo de trabajo, en donde se modificaron parámetros tales como: la temperatura de crecimiento, el gas de arrastre, el grosor de la película de metal catalizador, así como tratamientos de plasma sobre el catalizador bajo atmósfera de argón, amoníaco e hidrógeno [59,76, 89]. Por el otro lado, para las nano-estructuras crecidas sobre una capa semilla depositada por pulverización catódica (figura 35 C y D) el realizar los tratamientos térmicos y cambiar el flujo de crecimiento no tiene gran impacto en las estructuras 1-D de ZnO, pues en ambos casos se tienen nano-alambres de cuerpo hexagonal con un ordenamiento preferencial perpendicular al sustrato y con el catalizador en la punta de todos los casos.

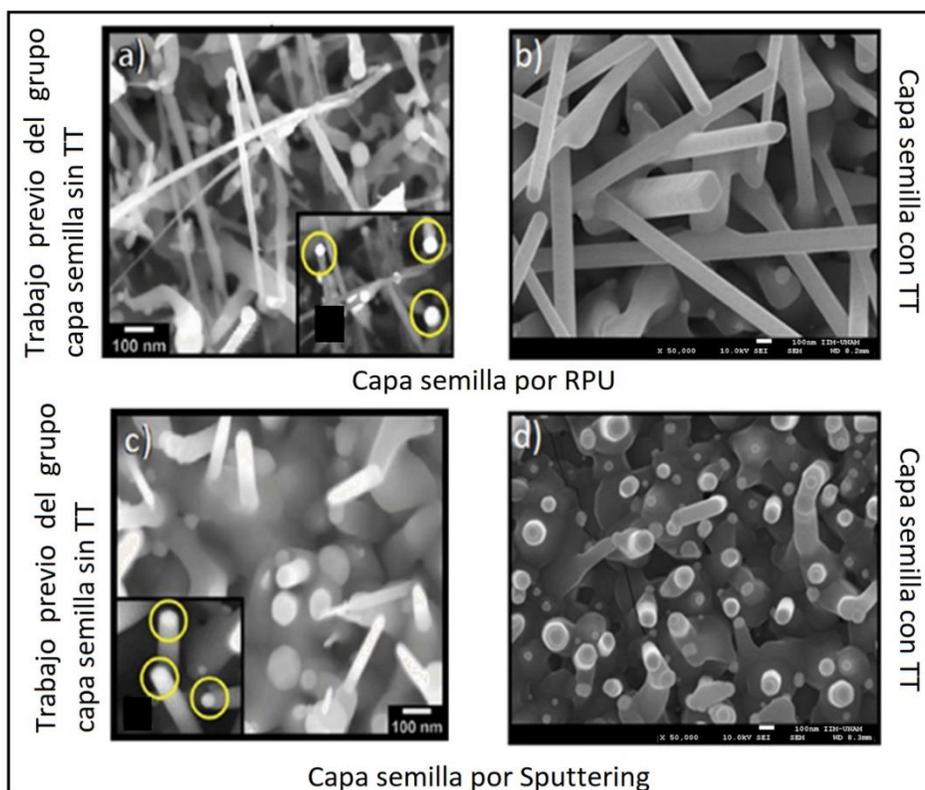


Figura 35. Comparación de las nano-estructuras obtenidas anteriormente en el grupo de trabajo sin realizar tratamiento térmico a la capa semilla y al catalizador (figura A y C [88]) con las estructuras obtenidas en este trabajo.

Sobre la estructura cristalina se obtiene que las dos capas semillas, así como las nano-estructuras crecidas sobre ellas, cristalizan en la fase más estable que es hexagonal wurtzita del óxido de zinc #96-230-0451, mientras que las gotas de catalizador cristalizan en la fase cubica del oro #96-901-3036 tanto después del tratamiento térmico como del crecimiento VLS.

En cuanto a la funcionalización, en los espectros de fotoluminiscencia se observa que, para ambas muestras de cada serie luego de la funcionalización surgen dos nuevas emisiones en la región ultravioleta y en el caso de la serie A un pronunciado corrimiento al

rojo, lo cual se atribuye a la formación de nuevos niveles de energía entre las bandas de valencia y conducción debido a la adsorción de moléculas eléctricamente activas de APTMS en la superficie. Mientras que los espectros FTIR-ATR muestran la presencia de los grupos funcionales presentes en el APTMS. Para la serie A se tiene que, luego de la funcionalización surge un máximo característico del enlace Si-O-Si en  $1027\text{ cm}^{-1}$ , este enlace surge por la unión de los átomos de silicio presentes en el cuerpo de las moléculas de ATPMS al momento de realizar el auto-ensamblaje de mono-capas (SAM), dando lugar a la formación de un nuevo grupo funcional total en la superficie de las nano-estructuras de ZnO, indicando así una mejor funcionalización de la superficie en comparación con la serie B, en donde surge un máximo en  $1126\text{ cm}^{-1}$  (Si-OCH<sub>3</sub>) relacionado a la formación parcial de mono-capas auto-ensambladas, en cuyo caso se tiene la presencia del nuevo grupo funcional amino solo en ciertas regiones de la superficie de las nano-estructuras.

El tener una correcta funcionalización en la superficie de las nano-estructuras, abre la posibilidad de diseñar estructuras selectivas y ultrasensibles, ya que es posible sustituir las moléculas de ATPMS por una amplia variedad de moléculas similares con un grupo funcional de cola diferente, como lo son las moléculas glycidoxypropyltrimethoxysilane (GLYMO) o n-octadecyltrimethoxysilane (ODS), dependiendo del analito de interés a estudiar. Además existe la posibilidad de funcionalizar empleando más de un tipo de molécula, dando lugar a la formación de distintos grupos funcionales en la superficie de las nano-estructuras para el desarrollo de dispositivos de detección múltiple.

También se observa que los planos cristalinos presente en la superficie de las nano-estructuras puede jugar un papel importante en los mecanismos de funcionalización, ya que los planos cristalinos definen la configuración estructural de la superficie y su reactividad o su energía libre superficial, relacionada con el número de coordinación incompleto que tienen los átomos en la superficie (como se representa en la figura 33), esta diferencia en la configuración de la superficie puede promover el auto-ensamblaje de mono-capas (SAM), lo que da lugar a un remplazo total del grupo funcional en la superficie de las nano-estructuras, cambiando de este modo su reactividad química, además de la posibilidad de diseñar estructuras secundarias para la detección de distintos analitos químicos o agentes biológicos.

## Conclusiones

El someter la capa semilla y el catalizador a un tratamiento térmico previo al crecimiento VLS genera cambios significativos en el crecimiento de las estructuras 1-D de ZnO para una capa semilla por rocío pirolítico pero no para la técnica de pulverización catódica, en el caso de la serie A, al tener una capa semilla con distintas orientaciones respecto al sustrato y la posibilidad de tener contaminantes o defectos estructurales, el tratamiento térmico genera cambios importantes en la morfología, cambiando la forma de los granos y aumentando su tamaño, además de modificar los máximos correspondientes a los planos cristalinos en el difractograma de rayos X, mayormente para los planos polares (002).

Para la capa semilla depositada por pulverización catódica (serie B), al tener una película de ZnO con los planos (002) orientados al sustrato, libre de contaminantes y con menos defectos estructurales en comparación con la capa semilla de la serie A, el efecto del tratamiento térmico no genera cambios importantes al momento de crecer las estructuras 1-D de ZnO, y este tratamiento térmico representaría un mayor costo y tiempo de preparación del sustrato.

Adicionalmente se observa que el desplazamiento del catalizador obtenido en la serie A, depende (entre otros factores como: la concentración de Au-Zn, temperatura y radio de los nano-alambres) de la dirección de crecimiento que tengan las nano-estructuras de ZnO, pues esto define los planos cristalinos que conformaran la superficie. Para lo cual hace falta realizar un estudio más detallado de los parámetros que propician el desplazamiento y fragmentación del catalizador.

En cuanto a las caracterizaciones ópticas, después de la funcionalización se observan cambios importantes en la respuesta del sistema, en los espectros FTIR-ATR surgen las señales características de los grupos amino y metilo presentes en las moléculas de APTMS, además de los enlaces (Si-O-Si) relacionado al auto-ensamblaje de mono-capas (SAM) y el enlace (Si-OCH<sub>3</sub>) relacionado a la formación parcial de mono-capas, lo que verifica la presencia de moléculas de APTM en sistema, además los espectros de fotoluminiscencia corroboran la adsorción de moléculas eléctricamente activas con dos nuevas emisiones en el ultra-violeta y un corrimiento al rojo para la serie A, lo que corrobora una correcta funcionalización

La dirección de crecimiento de las nano-estructuras determina los planos cristalinos que conforman las paredes y las caras de estas estructuras, estos planos cristalinos tienen distintas respuesta a la adsorción de moléculas en su superficie, debido a la configuración de los átomos y su reactividad superficial, el poder sintetizar nano-estructuras con distintas direcciones de crecimiento permite el diseño y fabricación de dispositivos que optimicen el proceso de adsorción superficial para cada tipo de molécula empleada en la funcionalización, lo cual conlleva un ahorro en tiempo, en costos y una mayor sensibilidad.

## Trabajos Futuros

- Hacer la caracterización mediante espectroscopia foto-electrónica de rayos X para conocer el estado de los enlaces presentes
- Realizar las pruebas de adsorción de CO<sub>2</sub> para su aplicación como un dispositivo sensor de gas y comparar los resultados con los obtenidos anteriormente en el grupo de trabajo donde no se realizó la funcionalización de la superficie con ATPMS.
- Realizar un estudio más exhaustivo sobre el desplazamiento del catalizador y bajo qué condiciones ocurre este fenómeno.
- Realizar un estudio más detallado de la estructura cristalina mediante microscopia electrónica de transmisión, desde distintos ejes de zona y detallar la dirección de crecimiento de las nano-estructuras de la serie A.

## Artículos publicados durante el tiempo de Maestría

Publicación como autor principal del artículo "Functionalization of 3-aminopropyltrimethoxysilane Self-Assembled Monolayers on ZnO/Au nanowires: Role of the Seed layer", Materials Letters. Factor de impacto : 3.4

**DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129452>**

Colaboración en la publicación del artículo "One dimensional Au-ZnO hybrid nanostructures based CO<sub>2</sub> detection: Growth mechanism and role of the seed layer on sensing performance", Sensors and Actuators B. Factor de impacto: 7.4

**DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129765>**

Colaboración en la publicación del artículo "Visible emission on nanostructured CeO<sub>2</sub> thin films obtained by spray pyrolysis", Physica Status Solidi (a). Factor de impacto: 1.7

**DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.202000235>**

# APÉNDICE

Entry # 96-230-0451

## Phase classification

**Name** zinc oxide  
**Mineral Name** zincite  
**Formula** OZn  
**I/Ic** 7.200000  
**Sample Name** 2300450  
**Quality** C (calculated)

## References

### Publication

**Bibliography** Schreyer Martin, Guo Liangfeng, Thirunahari Satyanarayana, Gao Feng, Garland Marc, "Simultaneous determination of several crystal structures from powdermixtures: the combination of powder X-ray diffraction, band-targetentropy minimization and Rietveld methods", Journal of Applied Crystallography **47(2)**, 659-667 (2014).

### Origin of data

**Source of entry** COD (Crystallography Open Database)

**Link to orig. entry** [2300450](#)

## Crystal structure

### Crystallographic data

**Space group** P 63 m c (186)  
**Crystal system** hexagonal  
**Cell parameters** a= 3.24931 Å c= 5.20571 Å  
**Cell meas. conditions** T= 298.0 K

Z	Element	Oxid.	x	y	z	Bi	Focc
2	Zn		0.333	0.667	0.500	0.491000	1.000000
	O		0.667	0.333	0.379	0.459000	1.000000

## Diffraction data

### Diffraction lines

d [Å]	Int.	h	k	l	Mult.
2.8140	515.4	1	0	0	6
2.6029	386.5	0	0	2	2
2.4755	1000.0	1	0	1	12
1.9108	218.4	0	1	2	12
1.6247	330.3	1	1	0	6
1.4770	309.4	0	1	3	12
1.4070	46.7	2	0	0	6
1.3782	259.2	1	1	2	12
1.3583	134.8	2	0	1	12
1.3014	22.3	0	0	4	2
1.2377	42.5	2	0	2	12
1.1812	23.6	0	1	4	12
1.0929	97.8	0	2	3	12
1.0636	32.8	2	1	0	12
1.0421	108.6	2	1	1	24
1.0157	60.7	1	1	4	12

Carta cristalográfica del óxido de zinc # 96-230-0451

## Entry # 96-901-3036

**Phase classification**

<b>Name</b>	Gold
<b>Mineral Name</b>	Gold
<b>Formula</b>	Au
<b>I/Ic</b>	32.869999
<b>Sample Name</b>	9013035
<b>Quality</b>	C (calculated)

## References

**Publication**

**Bibliography** Suh I.-K., Ohta H., Waseda Y., "High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction", *Journal of Materials Science* **23**, 757-760 (1988).  
 Locality: synthetic  
 Sample: at T = 293 K

**Origin of data**

**Source of entry** COD (Crystallography Open Database)

**Link to orig. entry** [9013035](#)

## Crystal structure

**Crystallographic data**

**Space group** Fm  $\bar{3}$  m (225)  
**Crystal system** cubic

**Cell parameters** a = 4.07200 Å

**Cell meas. conditions** T = 293.0 K

Atom coordinates	Element	Oxid.	x	y	z	Bi	Focc
	Au		0.000	0.000	0.000	1.000000	1.000000

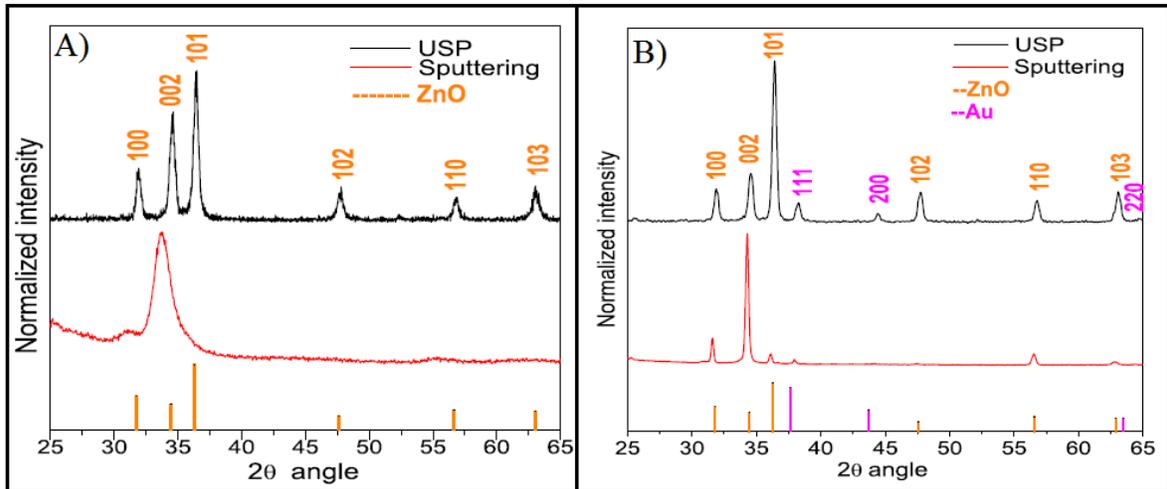
## Diffraction data

**Diffraction lines**

d [Å]	Int.	h	k	l	Mult.
2.3510	1000.0	1	1	1	8
2.0360	479.2	2	0	0	6
1.4397	283.6	2	0	2	12
1.2278	312.9	3	1	1	24
1.1755	89.4	2	2	2	8
1.0180	44.5	4	0	0	6
0.9342	159.1	3	1	3	24
0.9105	158.8	4	0	2	24
0.8312	191.4	4	2	2	24
0.7837	494.8	5	1	1	24

carta cristalográfica para el oro # 96-901-3036

## Apéndice



A) Difractograma de una capa semilla por rocío pirólítico (USP) y pulverización catódica (Sputtering) obtenida anteriormente en el equipo de trabajo en donde no se realizaron tratamientos térmicos. B) Difractograma de las capas semillas luego de realizar el crecimiento de las estructuras 1-D mediante la técnica VLS.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mónica Lucía Álvarez-Láinez, (2020), Nanotecnología: Fundamentos y aplicaciones, Universidad de Antioquia, Colombia.
- [2] A.Hernández Battez. (2008). CuO, ZrO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants. *Wear*, Volume 265, pg 422-428.
- [3] Wang, Z.L. (2006). Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures. Elsevier, Amsterdam, 339–370.
- [4] Charles Q. Choi (2005). *Nano World: Top 10 for developing world*. United Press International, N.Y.
- [5] Y. Zhang, M. K. Ram, E. K. Stefanakos, D. Y. Goswami, *Synthesis*. (2012). Characterization, and Applications of ZnO Nanowires, *J. Nanomater.* 2012, 624520
- [6] A. B. Djurišić, A. M. C. Ng, X. Y. Chen. (2010). ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. *Prog. Quantum Electron.* 34, 191
- [7] Wanekaya, A.K, et. al, (2006), Nanowire-based electrochemical biosensors. *Electroanal*, 18, 533.
- [8] Luo, X, et. al, (2006). Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors. *Electroanal*, 18, 319.
- [9] Ansari, A, et. al, (2010). Nanostructured zinc oxide platform for mycotoxin detection. *Bioelectrochemistr.* 77, 75.
- [10] Pingarrón, J.M, et. al, (2008). Gold nanoparticle-based electrochemical biosensors, *Electrochim. Acta*, 53, 5848.
- [11] Valentini, F., Palleschi, G. (2008). Nanomaterials and analytical chemistry, *Anal. Lett.*, 41, 479.
- [12] Daisuke Ito, et. al. (2008). Selective Growth of Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Chemically Anchored Gold Nanoparticles. *ACS Nano*, 2, 10, 2001–2006.
- [13] Charles Q. Choi (2005). *Nano World: Top 10 for developing world*. United Press International, N.Y.
- [14] Ramón Tena Zaera. (2003). EL ÓXIDO DE ZINC: CRECIMIENTO CRISTALINO MEDIANTE TRANSPORTE EN FASE GASEOSA Y CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS. Universidad de Valencia. España.
- [15] J.M. Ntep, S. Said Hassani, et al. (1999). ZnO growth by chemical vapour transport. *J. Crystal Growth*. 207, 30.
- [16] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, N. Sakagami. (2000). Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization. *J. Crystal Growth* 214/215, 72.
- [17] Y. Zhang, M. K. Ram, E. K. Stefanakos, D. Y. Goswami, *Synthesis*. (2012). Characterization, and Applications of ZnO Nanowires, *J. Nanomater.* 2012, 624520
- [18] Z. L. Wang. (2008). Towards Self-Powered Nanosystems: From Nanogenerators to Nanopiezotronics. *Adv. Funct. Mater.* 18, 3553.

- [19] Z. L. Wang. (2012). From nanogenerators to piezotronics—A decade-long study of ZnO nanostructures. *MRS Bull.* 37, 814.
- [20] S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y.G. Wei, R.S. Yang, Z.L. Wang. (2010). Self-powered Nanowire Devices. *Nature Nanotechnology* 5, 366.
- [21] Y. F. Hu, L. Lin, Y. Zhang, Z. L. Wang. (2012). Replacing a Battery by a Nanogenerator with 20 V Output. *Adv. Mater.* 24, 110.
- [22] Kumar, N, et. al, (2006). Ultrasensitive DNA sequence detection using nanoscale ZnO sensor arrays. *Nanotechnoet. Al, logy*, 17, 2875.
- [23] Guerrero S. et. al, (2012). Synthesis and in vivo evaluation of the biodistribution of a 18 F labeled conjugate gold-nanoparticle-peptide with potential biomedical application. *Bioconjug. Chem.* 23, 399.
- [24] Kuo, W.S. et. al, (2012). Gold nanomaterials conjugated with indocyanine green for dual-modality photodynamic and photothermal therapy. *Biomaterials*, 33, 3270.
- [25] Fischer, H.C., Chan, W.C.W, (2007) Nanotoxicity: The growing need for in vivo study. *Curr. Opin. Biotechnol*, 18, 565.
- [26]K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, and J. C. Juan. (2016) .Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Res.*, vol. 88, pp. 428–448.
- [27]Aggarwal, P, et. al, (2009). Nanoparticle interaction with plasma proteins as it relates to particle biodistribution, biocompatibility and therapeutic efficacy. *Adv. Drug Deliv. Rev*, 61, 428.
- [28] Naahidi, S, et. al, (2013). Biocompatibility of engineered nanoparticles for drug delivery, *J. Control. Release*, 166, 182.
- [29]W. D. Callister. (1997). *Materials Science and Engineering, an Introduction* 4th edition, John Wiley and Sons Inc.
- [30] D. R. Askeland. (1994). *The Science and Engineering of Materials*. 3rd Edition, PWS Publishing Co. Boston.
- [31] Braun, Eliézer. (1997). *Arquitectura de Sólidos y Líquidos*, Serie La Ciencia para Todos. Fondo de Cultura Económica.
- [32]C. A. Arguello, D. L. Rosseau, S. P. S. Porto. (1969). First-order Raman effect in wurtzite type crystals. *Phys. Rev.* 181, 1351.
- [33] A. B. M. Almamun Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y-W Ok, T-Y Seong. (2000). Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs(001) substrates with ZnS buffer layers. *Appl. Phys. Lett.* 76, 550.
- [34] J. Leitner, et. al. (2013). Thermodynamic properties of rock-salt ZnO. *Thermochimica Acta.* 572, 1-5.
- [35] <https://www.salamarkesa.com/cristalografia-explicacion/>
- [36]A. Filipetti, V. Fiorentini, G. Capellini, A. Bosin. (1999). Anomalous relaxations and chemical trends at III-V nitride non-polar surfaces. *Phys. Rev. B* 59, 8026.
- [37]Diana Nathalie M. M. (2013). Crecimiento Cristalino de nano y microestructuras de ZnO mediante PVD y MOCVD. Tesis doctoral. Universidad de Valencia España.

- [38]C. Klingshirn. (2007). ZnO: From basics towards applications. *Phys. stat. sol. B* 244, 302.
- [39]Kuo, W.S. et. al, (2012). Gold nanomaterials conjugated with indocyanine green for dual-modality photodynamic and photothermal therapy. *Biomaterials*, 33, 3270.
- [40]L. Baeten, B. Conings, H.-G. Boyen, J. D'Haen, A. Hardy, M. D'Olieslaeger, J. V. Manca, M. K. Van Bael. (2011). Towards Efficient Hybrid Solar Cells Based on Fully Polymer Infiltrated ZnO Nanorod Arrays. *Adv. Mater.* 23, 2802.
- [41]M. M. Arafat, B. Dinan, S. A. Akbar, A. S. M. A. Haseeb. (2012). Gas Sensors Based on One Dimensional Nanostructured Metal-Oxides: A Review". *Sensors* 12, 7207.
- [42] L. M. Guia. (2011). Creixement de nano-estructures de ZnO. Aplicació al sensat de gasos. Trabajo de Grado. Universidad de Valencia, Valencia.
- [43]K. Karthik. (2020). Sprayed ZnO thin films for gas sensing: effect of substrate temperature, molarity and precursor solution. *Materials in Electronics*, 31, 7470-7480.
- [44]Rafael A. S, et. al. (2020). Antibody Immobilization in Zinc Oxide Thin Films as an Easy-Handle Strategy for Escherichia coli Detection. *ACS Omega*, 5, 20473–20480.
- [45]S. K. Vashist, et al. (2014). Surface plasmon resonance-based immunoassay for human fetuin A, *Analyst*, 139, 2237.
- [46]Mandeep Singh, et. Al. (2020). SAM Functionalized ZnO Nanowires for Selective Acetone Detection: Optimized Surface Specific Interaction Using APTMS and GLYMO Monolayers. *Advanced Functional Materials*, Volume 30, Issue 38 2003217
- [47]Kim, J.Y., Cho, J.W.; Kim, S.H. (2011). The characteristic of the ZnO nanowire morphology grown by the hydrothermal method on various surface-treated seed layers. *Mater. Lett*, 65, 1161.
- [48] María Briones Llaguno. (2018). Nanoestructuras de carbono y de óxido de zinc como base para el desarrollo de métodos de determinación de biomarcadores de enfermedades metabólicas. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, España.
- [49]Yi, G.C, et. al, (2005). Nanorods: Synthesis, characterization and applications, *Semicond. Sci. Technol*, 20, S22.
- [50] Petersen, E., (2009). Growth of ZnO nanowires catalyzed by size-dependent melting of au nanoparticles. *Nanotechnology*, 20, 405603.
- [51]Tien, L.C, (2008). Synthesis and microstructure of vertically aligned ZnO nanowires grown by high-pressure-assisted pulsed-laser deposition. *J. Mat. Sci.*, 43, 6925
- [52] Protasova, L.N, (2011). ZnO based nanowires grown by chemical vapour deposition for selective hydrogenation of acetylene alcohols, *Cat. Sci. Tech.*, 1, 768.
- [53] Zhang, Y., (2012). Synthesis, characterization and applications of ZnO nanowires, *J. Nanomater*, 1.
- [54]Diana Nathalie Montenegro Martínez. (2012). Crecimiento Cristalino de nano y microestructuras de ZnO mediante PVD y MOCVD. Tesis para obtener el grado de doctor. Universidad de Valencia.

- [55] Francisco José Solís Pomar. (2012). Síntesis de nanoestructuras en 1d de zno para su uso en aplicaciones de energía y ambientales. Tesis para obtener el grado de doctor. Universidad autónoma de nuevo león.
- [56] S.R. Hejazi, H.R. Madaah Hosseini. (2007). A diffusion-controlled kinetic model for growth of Au-catalyzed ZnO nanorods: Theory and experiment. *Journal of Crystal Growth* 309, 70–75
- [57] P. K. Gir, et. al. (2010). Effect of ZnO seed layer on the catalytic growth of vertically aligned ZnO nanorod arrays. *Materials Chemistry and Physics*. 122, 18-22.
- [58] Jaejin Song, Sangwoo Lim. (2007). Effect of Seed Layer on the Growth of ZnO Nanorods. *J. Phys. Chem. C*. 111( 2), 596–600
- [59] Andrés Galdámez Martínez. (2019). Síntesis, caracterización y aplicaciones de nanoalambres de ZnO. Tesis para obtener el grado de maestro. Universidad nacional autónoma de México.
- [60] E. Ohshima, H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito, T. Fukuda. (2004) Growth of the 2-in-size bulk ZnO single crystals by the hydrothermal method. *J. Crystal Growth* 260, 166.
- [61] Magnus Willander. (2013). ZINC OXIDE NANOSTRUCTURES ADVANCES AND APPLICATIONS. Taylor & Francis Group. USA
- [62] Diana Nathalie Montenegro Martínez. (2012). Crecimiento Cristalino de nano y microestructuras de ZnO mediante PVD y MOCVD. Tesis para obtener el grado de doctor. Universidad de Valencia.
- [63] A. Zhou. (2012). 2 - Methods of MAX-phase synthesis and densification – II. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857096012.21>
- [64] Kiyotaka Wasa. (2012). Handbook of Sputter Deposition Technology. Elsevier
- [65] Jaydeep Sarkar. (2014). Sputtering Materials for VLS and Thin Film Devices. Elsevier
- [66] AO Adeyeye, G. Shimon. (2015). Handbook of Surface Science. Elsevier
- [67] José Francisco Malagón García. (2019). Influencia de un tratamiento térmico en la miología y propiedades ópticas de películas delgadas de óxido de cerio. Tesis de licenciatura. Universidad nacional autónoma de México.
- [68] K. Kuang, K. Easler, (2007), Fuel cell electronics packaging. California, USA: Springer.
- [69] J. A. Andrade, M. F. García, et al. (2016). *Suited growth parameters inducing type of conductivity conversions on chemical spray pyrolysis synthesized SnS thin films*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 121, 347-359.
- [70] Myeongkyu Lee. (2016). X-RAY DIFFRACTION FOR MATERIALS RESEARCH From Fundamentals to Applications. Taylor & Francis Group. USA
- [71] B. D. Cullity. (1956). Elements of X-ray diffraction. Adison-Wesley publishing. Massachusetts, USA.
- [72] M. Faraldos. (2011). Técnicas de caracterización y análisis de materiales. Madrid, España: consejo superior de investigaciones científicas.

- [73] JEOL. JSM-7610FPlus Thermal, Analytical FE SEM. 05/06/218.  
<https://www.jeolusa.com/PRODUCTS/Scanning-Electron-Microscopes-SEM/FE-SEM/JSM-7610FPlus>.
- [74] <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/IR.htm#:~:text=Las%20vibraciones%20de%20tensi%C3%B3n%20son,%C3%A1ngulo%20que%20forman%20dos%20enlaces>.
- [75] S. K. Vashist, et al. (2014). Surface plasmon resonance-based immunoassay for human fetuin A, *Analyst*, 139, 2237.
- [76] Karina Lopez Portillo. (2019). Nano alambres de ZnO-colorante para su uso como foto electrodos para una seda solar. Tesis de doctorado. Universidad nacional autónoma de México.
- [77] S.R. Hejazi. (2007). A diffusion-controlled kinetic model for growth of Au-catalyzed ZnO nanorods: Theory and experiment. *Journal of Crystal Growth*, 309, 70–75.
- [78] Yu Huang, King-Ning Tu. (2003). SILICON AND SILICIDE NANOWIRES applications, fabrication, and properties. Taylor & Francis Group.
- [79] José Amauri Serrano. (2017). Análisis del efecto del catalizador en la obtención de nanoalambres de ZnO por VLS. Tesis de Maestría. Universidad nacional autónoma de México.
- [80] NI LUH WULAN SEPTIANI, et. Al. (2019). Enhanced NO Gas Performance of (002)-Oriented Zinc Oxide Nanostructure Thin Films. *IEEE Access*. Vol 7. Digital Object Identifier 10.1109/ACCESS.2019.2949463.
- [81] Chenlong Chen, et. Al. (2015). Microstructural and optical properties of high quality ZnO epitaxially grown on a LiGaO<sub>2</sub> substrate. *RSC Adv.*, 5, 35405.
- [82] Taehoon Lim, et. Al. (2018). Crystal growth and piezoelectric characterization of mechanically stable ZnO nanostructure arrays. *CrystEngComm*. DOI: 10.1039/C8CE00799C.
- [83] C. Barry Carter · David B. Williams. (2016). *Transmission Electron Microscopy Diffraction, Imaging, and Spectrometry*. Springer International Publishing, Switzerland.
- [84] Pasternack, R. M.; Rivillon Amy, S. (2008). Attachment of 3-(Aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: Dependence on solution Temperature. *Langmuir*, 24, 12963–12971.
- [85] Luechinger, M.; Prins, R.; Pirngruber, G. D. (2005). Functionalization of silica surfaces with mixtures of 3-aminopropyl and methyl groups. *Microporous Mesoporous Mater*, 85, 111–118.
- [86] Zhong Lin Wang. (2009). ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. *Materials Science and Engineering R* 64, 33–71.
- [87] David Mora-Fonx, et. Al. (2017). Why are polar surface of ZnO stable?. *Chemistry of Materials*, 29, 5306-5320.
- [88] Cc A. Serrano, et. al. (2017). Effect of the seed layer on the growth and orientation of the ZnO nanowires: Consequence on structural and optical properties. *Vacuum* 146 509e516

[89]Julio Alejandro Arana Trenado. (2016). Obtención y caracterización de las propiedades ópticas y estructurales de oxidó de zinc. Tesis de Maestría. Universidad nacional autónoma de México.