



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO DEL MECANISMO DE CRECIMIENTO VLS DE NANOALAMBRES DE  
ÓXIDO DE ZINC (ZnO)**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA**

**PRESENTA**

**AIRAM JAZMÍN BRITO DÍAZ**



**Ciudad Universitaria, CDMX, 2022**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: **JIMÉNEZ SEGURA MARCO POLO**

**VOCAL:** Profesor: **ESQUIVEL PEÑA VICENTE**

**SECRETARIO:** Profesor: **DUTT ATEET**

**1er. SUPLENTE:** Profesor: **LÓPEZ CERVANTES JOSÉ LUIS**

**2° SUPLENTE:** Profesor: **PRADAL VELÁZQUEZ EMILIO**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**



**ASESOR DEL TEMA: Dr. Ateet Dutt**

**SUPERVISOR TÉCNICO: M.C.I.M. Andrés Galdámez Martínez**

**SUSTENTANTE: Airam Jazmín Brito Díaz**

# AGRADECIMIENTOS

Mi más grande gratitud a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y a la Facultad de Química por ser mi segundo hogar, por darme la gran pasión que siento por el conocimiento y por la ciencia, así como por ayudarme con el desarrollo profesional y personal con el que ahora cuento.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por brindarme las herramientas tanto instrumentales como técnicas para el desarrollo de esta tesis. Al proyecto DGAPA IA101321 del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por la beca financiada.

A mi tutor el Dr. Ateet Dutt por recibirme en su equipo de trabajo, por sus observaciones y por siempre estar dispuesto a resolver mis dudas.

A mi supervisor técnico M.C.I.M. Andrés Galdámez por brindarme todo su apoyo durante el desarrollo de este trabajo, tanto en la parte experimental como en la parte escrita, pero especialmente agradecerle por compartir conmigo sus valiosos conocimientos; su ejemplo, inteligencia y dedicación fueron una gran inspiración.

Al Dr. Carlos Ramos por el mantenimiento y apoyo técnico para la utilización de los equipos de laboratorio, a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por el apoyo con el equipo de difracción de rayos X. Al Dr. Omar Novelo Peralta por las imágenes SEM.

A los miembros del jurado (Dr. Marco Polo Jiménez Segura y Dr. Vicente Esquivel Peña) y al Dr. Guillermo Santana por la revisión de este trabajo y por la aportación de sus valiosos comentarios.

Un especial agradecimiento a mi familia: A mi mamá Lourdes y mi papá Ricardo, porque nunca me dejaron a la deriva en este camino, por su amoroso y cotidiano apoyo, por darme las fuerzas para levantarme cuando me rendía; a mi hermana Karen por su cariño, su paciencia, su ayuda incondicional, su forma de ser me motiva a ser una mejor persona cada día.

A mi tío Isaac por su motivación y su apoyo con el equipo de cómputo, esta tesis no hubiera sido posible sin este instrumento.

A David, por las buenas charlas al compartir conmigo el gusto por la ciencia y el conocimiento, por su infinita paciencia, por escucharme y motivarme cuando tenía ganas de abandonar, pero sobre todo por acompañarme en el camino.

A Hugo Barrita por los logros que obtuvimos juntos, por entrenarme y acompañarme en mi vida deportiva que sin duda fue fundamental para llegar a este momento.

A las amigas, amigos y colegas que estuvieron y que me encontré en este viaje, sin duda fueron un pilar fundamental en esta etapa tan hermosa.

<b>RESUMEN.....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>2</b>
<b>1. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>5</b>
1.1 ÓXIDO DE ZINC .....	5
1.1.1 Estructura y propiedades del óxido de zinc.....	5
1.1.2 Nanoalambres de ZnO.....	7
1.2 MÉTODOS DE CRECIMIENTO DE NANOALAMBRES DE ZnO.....	9
1.3 REACCIÓN CARBOTÉRMICA .....	12
1.3.1 Reacción carbotérmica en el crecimiento de nanoalambres de ZnO mediante el método VLS.....	12
<b>2. JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>13</b>
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>14</b>
3.1 OBJETIVO GENERAL .....	14
3.2 OBJETIVOS PARTICULARES.....	14
<b>4. HIPÓTESIS.....</b>	<b>14</b>
<b>5. METODOLOGÍA.....</b>	<b>15</b>
5.1 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS .....	15
5.1.1 Pulverización catódica (Sputtering).....	15
5.2 MÉTODO VLS.....	18
<b>6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>20</b>
6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	20
6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	21
6.3 FOTOLUMINISCENCIA .....	23
6.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA UV-Vis .....	25
<b>7. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>26</b>
7.1 PREPARACIÓN Y LIMPIEZA DE SUBSTRATOS .....	26
7.2 DEPÓSITO DE CAPA SEMILLA .....	26
7.3 DEPÓSITO DEL CATALIZADOR.....	27
7.4 CRECIMIENTO DE NANOALAMBRES DE ZnO.....	28
7.5 EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN .....	30
<b>8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>31</b>
<b>9. CONCLUSIONES .....</b>	<b>60</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>61</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>63</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Representación de estructuras cristalinas del ZnO: a) rocksalt, b) zinc blenda cúbica y c) wurtzita. Las esferas grises y negras denotan átomos de Zn y O respectivamente. <sup>[7,12]</sup> .....	5
Figura 1.2. Gráficos de densidad de estados para estructuras de diferentes dimensiones. <sup>[15]</sup> .....	8
Figura 1.3. Diagrama esquemático que ilustra la síntesis catalítica de nanoalambres. El material reactivo, que se absorbe preferencialmente en el catalizador, es agregado al crecimiento de nanoalambres en la interfase catalizador-nanoalambre. <sup>[20]</sup> .....	11
Figura 1.4. Típica configuración experimental para el crecimiento de nanoalambres de ZnO. ....	13
Figura 5.1. Proceso físico de sputtering. <sup>[25]</sup> .....	15
Figura 5.2. Esquema de un sistema de sputtering. <sup>[26]</sup> .....	16
Figura 5.3. Representación esquemática de un sistema de magnetron sputtering. La línea punteada representa la trayectoria de los electrones, donde quedan confinados. <sup>[27]</sup> .....	17
Figura 5.4. Esquema de un sistema de magnetron sputtering. <sup>[28]</sup> .....	17
Figura 5.5. Esquema del crecimiento VLS para la formación de nanoalambres. <sup>[31,32]</sup> .....	19
Figura 6.1. Esquema del fenómeno de difracción de rayos X .....	20
Figura 6.2. Diferentes radiaciones generadas al incidir un haz de electrones sobre una muestra. <sup>[34]</sup> .....	22
Figura 6.3. Esquema de las señales y funciones de un microscopio electrónico de barrido de superficies. <sup>[35]</sup> .....	23
Figura 6.4. Diagrama configuracional para los estados básico y excitado de un centro luminiscente. <sup>[37]</sup> .....	24
Figura 6.5. Configuración típica de un equipo para la medición de fotoluminiscencia .....	24
Figura 6.6. Proceso simple de reflexión especular. <sup>[38]</sup> .....	25
Figura 7.1. Esquema del proceso experimental para el arreglo del sistema donde crecerán los nanoalambres.....	29
Figura 7.2. Detalle de los parámetros de crecimiento de los nanoalambres de ZnO (no se encuentra a escala).....	30
Figura 8.1. Espectros de reflectancia en el intervalo UV-vis. a) Capa semilla: película delgada de ZnO, b) Capa semilla con catalizador Au. ....	31
Figura 8.2. Espectros de fotoluminiscencia. a) Capa semilla: película delgada de ZnO, b) Capa semilla con catalizador Au. ....	32
Figura 8.3. Espectro de difracción de Rayos X. a) Capa semilla: película delgada de ZnO, b) Capa semilla con catalizador Au. ....	33
Figura 8.4. Difractogramas de los nanoalambres obtenidos. De arriba hacia abajo (Relación ZnO:C): i) NW's ZnO 1 (1:1), ii) NW's ZnO 2 (1:2), iii) NW's ZnO 3 (2:1).....	36
Figura 8.5. Desplazamiento y disminución del ensanchamiento del pico de difracción (002). ....	37
Figura 8.6. Imágenes SEM vista superior obtenidas con electrones secundarios de las nanoestructuras. a) NW's ZnO 1 (Relación 1:1), b) NW's ZnO 2 (Relación 1:2), c) NW's ZnO 3 (Relación 2:1). ....	38
Figura 8.7. Imágenes SEM obtenidas con electrones retrodispersados de las nanoestructuras obtenidas. En la izquierda se presenta la vista superior, mientras que a la derecha se observan la sección transversal. a) NW's ZnO 1 (Relación 1:1), b) NW's ZnO 2 (Relación 1:2), c) NW's ZnO 3 (Relación 2:1).....	39
Figura 8.8. Diagrama esquemático que demuestra el mecanismo de crecimiento de las nanoparedes. <sup>[48]</sup> .....	41
Figura 8.9. A la izquierda imágenes SEM vista superior obtenidas con un detector BSE, a la derecha histogramas del diámetro de las muestras obtenidas a distintas relaciones ZnO:C <sub>grafito</sub> . a) NW's ZnO 1 (Relación 1:1), b) NW's ZnO 2 (Relación 1:2), c) NW's ZnO 3 (Relación 2:1). ....	43
Figura 8.10. A la izquierda imágenes SEM en sección transversa obtenidas con un detector BSE, a la derecha histogramas de la longitud de las muestras obtenidas a distintas relaciones ZnO:C <sub>grafito</sub> . a) NW's ZnO 1 (Relación 1:1), b) NW's ZnO 2 (Relación 1:2), c) NW's ZnO 3 (Relación 2:1). ....	44

Figura 8.11. Espectros de fotoluminiscencia de las nanoestructuras obtenidas. a) Espectros normalizados, b) Espectros obtenidos. ....	45
Figura 8.12. Ejemplo de la deconvolución del espectro de fotoluminiscencia de las nanoestructuras que demuestran su naturaleza multicomponente. (Obtenido con el programa Fityk).....	47
Figura 8.13. Espectros que muestran las emisiones fotoluminiscentes de las tres etapas llevadas a cabo para cada muestra. a) Relación 1:1, b) Relación 1:2, c) Relación 2:1 .....	48
Figura 8.14. Esquema del mecanismo de crecimiento de nanoalambres de ZnO: a) Depósito de películas delgadas de la capa semilla y del catalizador de Au, b) Formación de nanopartículas de Au bajo calentamiento, c) Adsorción y difusión del vapor de Zn (producto de la reacción carbotérmica) sobre las gotas para dar lugar a la oxidación y nucleación, d) Crecimiento de nanoalambres. <sup>[57]</sup> .....	50
Figura 8.15. Esquema de crecimiento de un nanoalambre. (A) Diferentes fases durante el crecimiento. (B) Nucleación en la interfase. (C) Propagación al borde de la nucleación. (D) Formación completa de la nueva capa del nanoalambre de manera que se va alargando. Entonces el proceso se repite. <sup>[58]</sup> .....	51
Figura 8.16. Adsorción y difusión de las especies en fase vapor, formación de la aleación líquida Au-Zn, crecimiento dirigido por el catalizador de Au y alargamiento del nanoalambre de ZnO. ....	51
Figura 8.17. Diagrama de fase del sistema Au-Zn. <sup>[60]</sup> La línea gris agregada al diagrama corresponde a la temperatura utilizada en los experimentos de crecimiento (900°C). ....	52
Figura 8.18. Ilustración de los 3 modelos propuestos para explicar el crecimiento VLS. <sup>[14,17]</sup> .....	53
Figura 8.19. Esquema de la ruta de difusión de las especies de O y Zn a lo largo de la interfase Au-ZnO (líquido-sólido). <sup>[65]</sup> .....	54
Figura 8.20. Diagrama de Ellingham. La línea roja agregada al diagrama corresponde a la temperatura utilizada para el crecimiento de las nanoestructuras. ....	56
Figura 8.21. Esquema del mecanismo de crecimiento combinado VLS-VS para la muestra NW's ZnO 2 (Relación 1:2) .....	57
Figura 8.22. Difractogramas del polvo final de la mezcla ZnO/C. a) De arriba hacia abajo se encuentran las muestras NW's ZnO 1 (Relación 1:1), NW's ZnO 2 (Relación 1:2), NW's ZnO 3 (Relación 2:1). b) Ampliación del difractograma de la muestra NW's ZnO 3 (Relación 2:1) donde se observan picos característicos del polvo de ZnO. ....	59

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades del óxido de zinc (ZnO) en su forma wurtzita. <sup>[4]</sup> .....	6
Tabla 2. Algunos métodos de crecimiento de nanoalambres de ZnO y sus características. <sup>[11,19]</sup> .....	10
Tabla 3. Señales de interacción entre un haz de electrones y una muestra. ....	22
Tabla 4. Proceso de limpieza de los sustratos. ....	26
Tabla 5. Parámetros para el depósito de la capa semilla de ZnO. ....	27
Tabla 6. Parámetros para el depósito del catalizador (película delgada de Au). ....	28
Tabla 7. Masas de los precursores utilizados para cada muestra. ....	28
Tabla 8. Condiciones del crecimiento de nanoalambres. ....	29
Tabla 9. Especificaciones de los equipos utilizados para la caracterización de muestras. ....	30
Tabla 10. Longitud de onda de las emisiones de la capa semilla (ZnO) y de la capa semilla con catalizador Au (ZnOAu) de la figura 8.2. ....	32
Tabla 11. Posición $2\theta$ (°) de los picos de difracción observados en los espectros de la figura 8.3. ....	33

Tabla 12. Resumen del tamaño de grano de la capa semilla (ZnO, utilizando el pico (002)) y del catalizador metálico (Au, utilizando el pico (111)). Los tamaños se obtuvieron con la ecuación de Scherrer y función Voigt.....	35
Tabla 13. Diámetros y longitudes de las muestras obtenidas con diferente relación ZnO:C <sub>grafito</sub> masa/masa.....	41
Tabla 14. Deconvolución del espectro PL ajustado mediante curvas Gaussianas con el programa Fityk para demostrar la naturaleza multicomponente de la emisión.....	47
Tabla 15. Relaciones de intensidad NBE a DLE de los espectros de PL.....	49
Tabla 16. Masas iniciales de los precursores y pérdida de masa de la mezcla de polvo inicial de ZnO+C.....	58

## ABREVIATURAS

°C	Grados Celsius	Pa	Pascal
A	Ampere	PL	Fotoluminiscencia
Å	Ángstrom	SE	Secondary electrons (electrones secundarios)
APF	Factor de empaquetamiento atómico	sccm	Centímetros cúbicos estándar por minuto
Ar	Argón	SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
Au	Oro	Si	Silicio
BV	Banda de valencia	STEM	Microscopía electrónica de barrido de transmisión
BC	Banda de conducción	TEM	Microscopía electrónica de transmisión
BSE	Backscattered electrons (electrones retrodispersados)	UV	Ultravioleta
C	Carbono	Vis	Visible
C <sub>grafito</sub>	Carbono en su forma de grafito	VLS	Vapor-Líquido-Sólido
CO	Monóxido de carbono	V <sub>O</sub>	Vacancia de Oxígeno
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono	VS	Vapor-Sólido
DLE	Deep Level Emission (emisión de nivel profundo)	VSS	Vapor-Sólido-Sólido
eV	Electronvolt	V <sub>Zn</sub>	Vacancia de Zinc
g	Gramo	XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
GaN	Nitruro de Galio	XRD	Difracción de Rayos X
K	Kelvin	Zn	Zinc
N/A	No Aplica	Zn <sub>(v)</sub>	Zinc en fase vapor
NBE	Near Band Emission (emisión cercana al borde)	Zn <sub>i</sub>	Intersticio de Zinc
nm	nanómetros	ZnO	Óxido de Zinc
NP	Nanopartícula(s)	Zn <sub>O</sub>	Antisitios de zinc
NW	Nanoalambre(s)	λ	Longitud de onda
NW's	Nanoalambres	Ω	Ohm
O	Oxígeno		
O <sub>i</sub>	Intersticio de Oxígeno		
O <sub>Zn</sub>	Antisitio de Oxígeno		



# RESUMEN

La presente tesis consiste en un extenso trabajo de investigación en ciencia de los materiales, cuyo objetivo es la síntesis, caracterización y explicación del crecimiento de las nanoestructuras 1-D denominadas nanoalambres. Con base en investigaciones preliminares desarrolladas por el equipo del laboratorio MAVER/de-nano en el Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM), se presenta el procedimiento llevado a cabo para la síntesis y descripción del mecanismo de crecimiento de nanoalambres de ZnO mediante una de las técnicas más utilizadas, denominada Vapor-Líquido-Sólido (VLS).

Los nanoalambres fueron sintetizados sobre sustratos de Si, en los cuales inicialmente se depositó una película delgada de ZnO, que actúa como “capa semilla”, mediante la técnica de pulverización catódica (sputtering). Luego se depositó una película delgada de oro la cual desempeña la función de catalizador y finalmente se llevó a cabo el proceso VLS para el crecimiento de las nanoestructuras. Así mismo, se describió el mecanismo de crecimiento y la influencia de la reacción carbotérmica en el proceso, estudiando el efecto de la relación ZnO:C<sub>grafito</sub> de la mezcla precursora sobre el crecimiento de nanoalambres.

La estructura cristalina y morfología de las muestras fueron investigadas con el uso de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM), respectivamente. De la misma manera, técnicas como espectrofotometría UV-Vis y fotoluminiscencia se utilizaron para analizar las propiedades ópticas de los nanoalambres.

De esta manera, como conclusión del trabajo de investigación, se encontró que modificando la proporción de esta mezcla precursora se puede tener un control general sobre el proceso ya que dependiendo la cantidad utilizada de polvo se modifican algunas propiedades de las nanoestructuras como son: la morfología, orientación, tamaño (longitud y diámetro) y fotoluminiscencia. También se puede modificar el tipo de mecanismo que sigue el crecimiento de modo que podamos tener control sobre las propiedades de los nanoalambres dependiendo la aplicación para la que se requieran.

# INTRODUCCIÓN

El tema de los nanomateriales ha tomado un lugar importante en las últimas décadas pues ofrece inmensas oportunidades y es un área verdaderamente interdisciplinaria. En nuestro caso particular, cabe destacar que la química tiene mucho que aportar en la mayoría de los aspectos de la ciencia y tecnología de los nanomateriales.

Los nanomateriales son interesantes debido a su tamaño (partículas muy pequeñas, de tamaño inferior a 100 nm al menos en una de sus dimensiones) y una gran área superficial, aunado a esto, se sabe que al reducir el tamaño de los materiales a escala nanométrica adquieren propiedades diferentes en relación con su tamaño macroscópico (partículas micrométricas).<sup>[1]</sup> Así, por ejemplo, las nanoestructuras presentan mayor área superficial, mayor reactividad química y selectividad, son más ligeras y presentan propiedades electrónicas y ópticas que dependen de su tamaño en esta escala. Las nanoestructuras pueden tener cero, una, dos o tres dimensiones (0D, 1D, 2D y 3D respectivamente). Un ejemplo del primer caso son las nanopartículas y dependiendo sus características también pueden ser llamados puntos cuánticos. En el segundo caso se tienen a los nanoalambres y nanotubos que se conocen como nanoestructuras 1D. Después, los recubrimientos de capas delgadas son nanoestructuras 2D, mientras que los materiales 3D son polvos, materiales fibrosos o policristalinos en los cuales los elementos estructurales 0D, 1D y 2D están en estrecho contacto el uno con el otro y con sus interfaces.<sup>[2,3]</sup>

Es bien sabido el gran interés que han suscitado las estructuras nanométricas, particularmente la síntesis de nanoestructuras semiconductoras se ha estudiado ampliamente en todo el mundo pues no solo son interesantes para la investigación, sino que también tienen potencial para futuras aplicaciones tecnológicas y en una gran variedad de materiales. Una comprensión más profunda y un control suficiente del crecimiento de las nanoestructuras son fundamentales para el interés de la investigación actual.

Entre estos nanomateriales se encuentra el óxido de zinc (ZnO) que es uno de los semiconductores más prometedores en la industria. Ha atraído especial atención debido a la simplicidad en su fabricación con diferentes métodos y a un amplio rango de aplicaciones que van desde dispositivos optoelectrónicos hasta una gran variedad de sensores, todo gracias a sus interesantes propiedades optoelectrónicas entre las que se incluyen: un amplio ancho de banda prohibido (*band gap*) directo de 3.37 eV a temperatura ambiente, una emisión en el UV resultado de su energía excitónica de 60 meV, gran área superficial, propiedades de confinamiento cuántico, alta estabilidad química y transparencia; propiedades que pueden ser aprovechadas en la industria de la nanotecnología y de los semiconductores.<sup>[4-6]</sup>

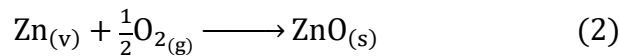
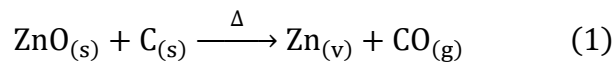
Se sabe que el tipo de estructura cristalina y morfología, así como el tamaño, forma y orientación cristalina juegan un papel importante en el rendimiento y las propiedades del ZnO. Por esta razón hay una intensa investigación enfocada al desarrollo y la síntesis de nuevas nano y micro estructuras de ZnO tales como hilos, barras, tubos, cintas, anillos, tetrápodos, fibras, esferas,

agujas, estrellas, flores y otras morfologías complejas, con el fin de proporcionar funcionalidades mejoradas con uso potencial en electrónica, fotoquímica, sensores e incluso en medicina.<sup>[7,8]</sup>

En la actualidad se lleva a cabo una amplia investigación sobre nanoalambres de ZnO como un material con alto potencial ya que las nanoestructuras 1-D exhiben propiedades distintivas y novedosas que difieren de los materiales macroscópicos y de película delgada. Existe una amplia variedad de métodos para la síntesis de estos compuestos, y además dependiendo de la presencia y la fase en la que se encuentra el catalizador metálico se han propuesto diversos mecanismos de crecimiento, entre los que se destacan: vapor-líquido-sólido (VLS), vapor-sólido (VS) y vapor-sólido-sólido (VSS). El método VLS se basa en la evaporación térmica de especies liberadas de un precursor las cuales son transportadas a una gota de aleación líquida formada también por el precursor y el catalizador, tras la sobresaturación del vapor en la gota ocurre una nucleación y finalmente la cristalización y elongación de nanoestructuras sólidas. De manera similar al VLS, el principio básico del mecanismo VS es evaporar las especies precursoras que eventualmente se condensaran sobre el substrato para formar un núcleo, en este mecanismo el metal catalizador se encuentra ausente de modo que los nanomateriales crecidos por este podrían estar libres de contaminación. Finalmente, el mecanismo VSS tiene su origen en los precursores de vapor y los catalizadores metálicos sólidos cristalinos, es decir, mientras que el catalizador para el crecimiento VLS está en estado líquido, para el crecimiento mediante VSS se encuentra en estado sólido.

En esta tesis se empleó el mecanismo de crecimiento Vapor-Líquido-Sólido (VLS) y se propone además un mecanismo combinado VLS con VS (Vapor-Sólido), que son de los más utilizados para crecer nanoalambres de óxido de zinc puesto que ofrecen un excelente control sobre el tamaño, forma y posición de crecimiento.

Así mismo se estudia la dependencia de algunas propiedades de las nanoestructuras sintetizadas con la reacción carbotérmica que ocurre en el proceso, dando lugar a diferentes reacciones entre las que se encuentran principalmente las siguientes reacciones óxido-reducción:



Donde, la presión parcial del vapor de zinc producida de la reacción (1) es controlada por la velocidad de reducción de ZnO con carbono. La presión parcial de los gases producidos determina si crecerán nanoalambres o no, así como su morfología, por ello la importancia de estudiar las reacciones que se producen dentro del sistema. En el presente trabajo, se comprobó que el contenido de carbono en la mezcla precursora tiene un efecto importante sobre el crecimiento de los cristales de ZnO ya que con esto se puede tener un mejor control del proceso de crecimiento sobre la estabilidad, la estructura y la morfología, así como cambiar o controlar las propiedades físicas y optoelectrónicas de los nanoalambres como lo es la luminiscencia.

La estructura cristalina y morfología de las muestras fueron investigadas con el uso de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés)

respectivamente. La morfología de las nanoestructuras de ZnO puede ser controlada ajustando diversos parámetros como cantidad en masa de la relación de precursores, flujo de oxígeno, flujo del gas portador, tiempo de crecimiento, etc. (sin embargo, el alcance de este trabajo únicamente considera la variación de masa de los precursores). Mientras que la espectroscopía de fotoluminiscencia fue utilizada para analizar las propiedades optoelectrónicas del material.

Es probable que en un futuro estas nanoestructuras tendrán gran impacto en diversas áreas como son nanoelectrónica, nanomedicina, en la industria química con el desarrollo de nuevos nanocatalizadores o en la generación de nuevas fuentes de energía limpia, contribuyendo así al desarrollo de diversos tipos de dispositivos que beneficien a la sociedad en general. No obstante, es preciso evidenciar que falta mucho por descubrir y entender para poder llegar a estas aplicaciones. Entre los principales retos se encuentran el sintetizar las nanoestructuras con un control total de su composición, tamaño, forma y estabilidad, así como describir los fenómenos existentes en la nanoescala, lo cual es uno de los objetivos de este trabajo de investigación.

# 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1 ÓXIDO DE ZINC

### 1.1.1 Estructura y propiedades del óxido de zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto semiconductor directo de banda ancha directa tipo n del grupo II-VI, con energía de brecha prohibida (*bandgap*) de 3.37 eV y una gran energía de enlace excitónico de 60 meV a temperatura ambiente. Bajo diferentes condiciones de crecimiento puede cristalizar en tres estructuras diferentes: wurtzita, *zinc blenda* y *rocksalt*. Entre estas estructuras, la fase wurtzita es la más estable bajo condiciones ambientales hablando en términos termodinámicos.<sup>[9]</sup> La estructura *zinc blenda* es estable solo cuando crece sobre sustratos cúbicos y la estructura *rocksalt* se puede obtener a una presión relativamente alta (10 GPa).<sup>[10]</sup>

El enlace del ZnO tiene un considerable grado de polaridad que es causado por la fuerte electronegatividad del oxígeno. La alta polaridad del ZnO hace que la estructura wurtzita sea más favorable en comparación con la estructura zinc-blenda. Cabe destacar que esta polaridad del enlace Zn-O le brinda muchas de las propiedades interesantes, por ejemplo, tener un momento dipolar y una divergencia en la energía de relajación superficial por lo que el crecimiento del cristal será a lo largo del eje *c* permitiendo la formación de nanoestructuras verticales como nanoalambres.<sup>[11]</sup>

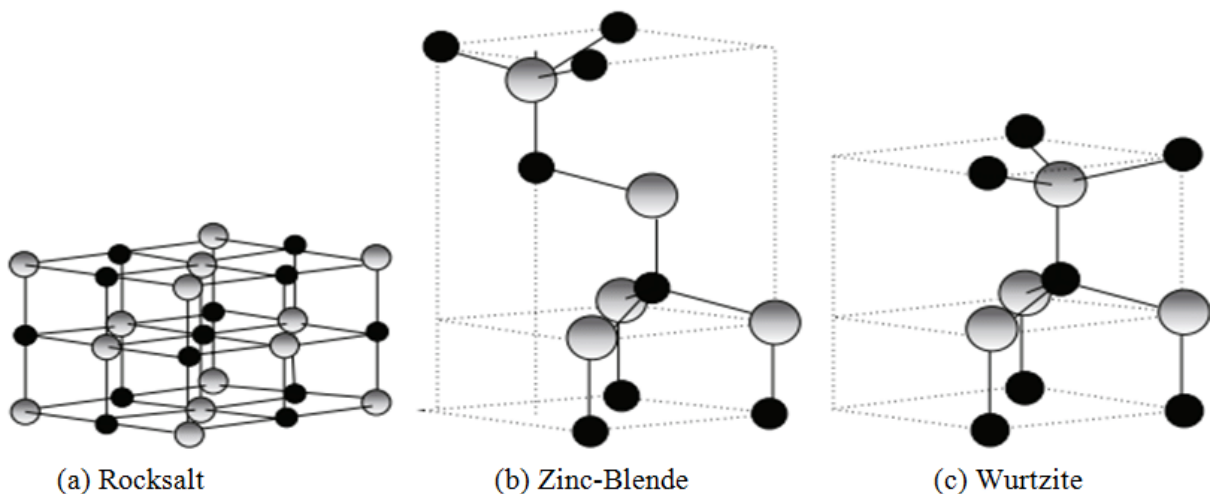


Figura 1.1. Representación de estructuras cristalinas del ZnO: a) *rocksalt*, b) *zinc blenda* cúbica y c) *wurtzita*. Las esferas grises y negras denotan átomos de Zn y O respectivamente.<sup>[7,12]</sup>

Estructuralmente la wurtzita pertenece al grupo espacial  $C6_{3mc}$  que obedece a un empaquetamiento hexagonal compacto con un factor de empaquetamiento atómico (APF) teórico del 74% de ocupación en ambas celdas. En el caso del ZnO el oxígeno juega el papel de anión y el zinc de catión, obteniendo una relación catión/anión 1:1 y por lo tanto una fórmula mínima de ZnO.<sup>[13]</sup>

La estructura se puede describir como una serie de planos alternos de polaridad opuesta, cargados positiva y negativamente, apilados en la dirección  $\langle 0001 \rangle$  (a lo largo del eje *c*), esta polaridad de


los planos es causada porque la estructura del cristal carece de un plano de inversión perpendicular al eje  $c$  que ocasiona que las superficies de los planos puedan tener una polaridad de Zn o una polaridad de O.<sup>[12]</sup> La coordinación de los átomos de Zn y de O es tetraédrica y sus parámetros de celda son los siguientes:  $a = 0.32496$  nm y  $c = 0.52042$  nm. ( $a = 3.24$  Å y  $c = 5.20$  Å).<sup>[5]</sup> En otras palabras, cada átomo de Zn se encuentra rodeado por 4 átomos de O y viceversa. Esta coordinación tetraédrica es típica de la naturaleza del enlace covalente con hibridación  $sp^3$ , sin embargo, gracias a la naturaleza polar del enlace Zn-O, también presenta un carácter iónico que tiende a incrementar el ancho de brecha prohibida (*band gap*) más allá de lo que se espera del enlace covalente, pues la banda de conducción está formada esencialmente por los niveles 4s vacíos de  $Zn^{2+}$  y la banda de valencia por los orbitales 2p ocupados del  $O^{2-}$ .<sup>[14]</sup>

En cuanto a sus propiedades optoelectrónicas, dado su ancho de banda prohibida directa de 3.3 eV, su alta energía de enlace excitónico con 60 meV y su energía térmica de 26 meV, se tiene una eficiente emisión de excitones a temperatura ambiente mediante una energía de excitación relativamente baja. Además, tiene propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas. Como consecuencia, el ZnO resulta ser muy atractivo en dispositivos con aplicaciones en optoelectrónica.

El ZnO tiene un punto de fusión de 1975 °C y un punto de ebullición de 2360 °C, temperatura a la cual también se descompone. Es insoluble en agua y alcohol, pero puede ser disuelto en ácidos. Otras propiedades del ZnO se encuentran dadas en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades del óxido de zinc (ZnO) en su forma wurtzita.<sup>[4]</sup>

Propiedades	Valor	Características
<b>Estructura</b>	Wurtzita	Celda hexagonal
<b>Parámetros de red</b>		
$a_0$	3.24 Å	A 300 K
$c_0$	5.20 Å	
<b>Densidad</b>	5.606 g/cm <sup>3</sup>	
<b>Punto de fusión</b>	2248 K	
<b>Constante Dieléctrica Relativa</b>	8.66	
<b>Bandgap</b>	3.3 eV	Directo A temperatura ambiente
<b>Energía de excitón</b>	60 meV	Más alta que GaN (21-25 meV)
<b>Concentración de portadores intrínsecos</b>	<10 <sup>6</sup> cm <sup>-3</sup>	
<b>Masa efectiva del electrón</b>	0.24 $m_e$	
<b>Movilidad de electrón</b>	100-200 cm <sup>2</sup> /Vs	A 300 K
<b>Masa efectiva de hueco</b>	0.59 $m_e$	
<b>Movilidad del hueco</b>	5-50 cm <sup>2</sup> /Vs	A 300 K
<b>Piezoelectricidad</b>	1.2 cm <sup>-2</sup>	La más alta entre todos los semiconductores
<b>Dureza</b>	~ 5 Ω	

<b>Toxicidad</b>	Baja		<table border="1"> <tr><td>2</td><td>Riesgo para la Salud</td></tr> <tr><td>0</td><td>Riesgo de Inflamabilidad</td></tr> <tr><td>0</td><td>Riesgo por Reactividad</td></tr> <tr><td></td><td>Riesgo Especial</td></tr> </table>	2	Riesgo para la Salud	0	Riesgo de Inflamabilidad	0	Riesgo por Reactividad		Riesgo Especial
2	Riesgo para la Salud										
0	Riesgo de Inflamabilidad										
0	Riesgo por Reactividad										
	Riesgo Especial										
$\Delta H$	-3.55 eV										

Por otra parte, como todo cristal, puede contener defectos, los dos más comunes en el ZnO son las vacancias de Zn ( $V_{Zn}$ ) y las vacancias de O ( $V_O$ ), aunque también se pueden encontrar intersticios de Zn ( $Zn_i$ ), intersticios de O ( $O_i$ ) o antisitios de O ( $O_{Zn}$ ). Una vacancia es un sitio desocupado de la red la cual se crea cuando las especies abandonan su sitio y se trasladan a la superficie o son desplazados quedando como intersticios. Los defectos intersticiales aparecen cuando las especies permanecen en el cristal, pero no ocupan su sitio correspondiente y por lo tanto perturban la estructura ideal del mismo. Todos estos defectos afectarán fuertemente las propiedades ópticas del semiconductor.

### 1.1.2 Nanoalambres de ZnO

A escala nanométrica la proporción de átomos que hay en la superficie de un material es mucho más alta con respecto a la de su interior, lo cual modifica muchas de las propiedades, por lo anterior, en el desarrollo de la nanotecnología ha sido esencial encontrar la manera de lograr la síntesis de nanomateriales.

Aunado a lo anterior, al reducir el tamaño del material habrá modificaciones en los niveles electrónicos ya que los electrones quedan confinados en un espacio reducido afectando la densidad de estados, de forma que los electrones ocuparán estados discretos en vez de la distribución continua para un material macroscópico. Así, muchas propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de un material cambiarán a escala nanométrica pues estas dependen de la densidad de estados y a su vez de la dimensionalidad. La densidad de los estados electrónicos tiene formas características para los nanomateriales 3D, 2D, 1D y 0D, y las diferencias se deben a los grados de confinamiento del electrón, para los nanomateriales 0D los electrones excitados están completamente confinados en las tres dimensiones y se comportan de manera análoga a los grupos atómicos/moleculares con estados discretos que están bien separados en energía. Para los nanomateriales 1D, los electrones excitados no experimentan confinamiento a lo largo del material, y la densidad de estados es casi discreta con respecto al aumento de energía de excitación. Mientras que, para los nanomateriales 2D, la densidad de estados muestra un aumento escalonado casi continuo con el aumento de la energía de excitación. Estos cambios en la densidad de los estados de los electrones excitados alteran la forma en que la energía de excitación interactúa con los electrones de valencia, cambiando así las propiedades. En la figura 1.2 se muestra la densidad de estados de estructuras de baja dimensión.<sup>[15]</sup>

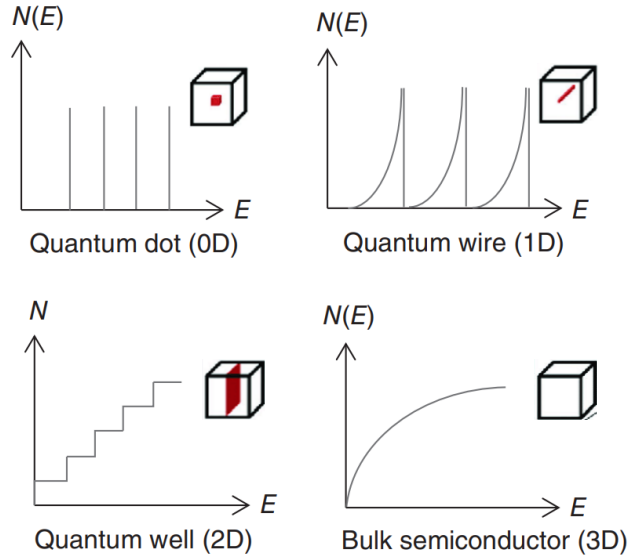


Figura 1.2. Gráficos de densidad de estados para estructuras de diferentes dimensiones.<sup>[15]</sup>

De manera similar, a causa del tamaño de partícula más pequeño, del efecto de baja dimensionalidad, del confinamiento de los electrones y de sus estados discretos, se da lugar a un aumento en la separación entre los niveles de energía a medida que el tamaño de la estructura se reduce, esto es causado porque a medida que se disminuye el tamaño cada partícula tendrá un número finito de átomos, causando que el número de orbitales superpuestos (niveles de energía) disminuyan y en consecuencia el ancho de banda se hace más estrecho provocando un aumento en la brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción. En el caso de los nanowires la brecha de banda aumenta con la disminución su diámetro debido al confinamiento radial.

Entre las numerosas nanoestructuras bajo investigación, las estructuras uno dimensional (1-D), en particular los nanowires, son de especial interés ya que exhiben efectos de confinamiento cuántico y una gran área superficial.<sup>[4]</sup> El diámetro de un nanowire está en el rango de 1-200 nm y la longitud de algunos micrómetros. Debido a la densidad de sus estados electrónicos y a que muestran efectos cuánticos dramáticos, se evita que los nanowires posean variación en las propiedades químicas, mecánicas, ópticas, eléctricas y magnéticas en comparación a las que tienen los materiales de tamaño macroscópico.

Los óxidos metálicos han jugado un papel importante en la búsqueda de estos nanomateriales 1D pues muchas de sus aplicaciones pueden beneficiarse de la disponibilidad de estos óxidos metálicos en la forma de nanoestructuras ya que cuentan con buena cristalinidad, reactividad, propiedades electrónicas, gran área superficial, etc. Especialmente, los nanowires de ZnO han atraído especial atención debido a la simplicidad en su fabricación utilizando diferentes métodos y precursores aunado a sus propiedades interesantes que lo hacen un candidato notable en la industria de la nanotecnología y de los semiconductores. Como se mencionó anteriormente, su amplio band gap (3.37 eV) y su alta energía de enlace excitónico (60 meV) lo hacen un material idóneo para dispositivos optoelectrónicos, emisores de campo, electrodos transparentes,



fotodetectores (UV), LEDs, celdas solares y sensores de gas. Además, tiene un gran número de ventajas sobre otros materiales como su bajo costo, emisión excitónica eficiente, superficie específica alta, durabilidad y seguridad ecológica, no es tóxico, tiene estabilidad mecánica, altas concentraciones de portadores tipo n y la capacidad de crecer a bajas temperaturas. De hecho, sus propiedades de biocompatibilidad, biodegradabilidad y bioseguridad no funcionan solo para fines médicos, sino también para otras aplicaciones como sensores de gas, biosensores, nanogeneradores o fotocatalizadores. Otra de las propiedades que presentan los nanoalambres de ZnO es estabilidad química y térmica, mayor que la de otros sistemas nanoestructurados.<sup>[16]</sup>

Sin embargo, un nanoalambre inorgánico monocristalino es un ejemplo de cristal anisotrópico, es decir, sus propiedades y su comportamiento será dependiente de la dirección u orientación en la que se encuentre. Tal es el caso del crecimiento anisotrópico de las nanoestructuras ZnO que a menudo se explica por la diferencia en las energías superficiales de los cristales de ZnO<sup>[17]</sup>, pero también podría ser el resultado de varios factores, como diferentes tasas de crecimiento de diferentes orientaciones de cristal, existencia de dislocaciones o acumulación preferencial de impurezas en ciertas facetas.<sup>[18]</sup> Por esta razón, a pesar de los enormes esfuerzos por controlar y entender los mecanismos de crecimiento de estas estructuras, algunos fenómenos fundamentales aún no son bien entendidos, no obstante, un crecimiento guiado y ampliamente controlado permitirá obtener nanoestructuras de ZnO con densidad uniforme y de alta calidad con el fin de obtener la estructura y propiedades específicas de interés.<sup>[11]</sup>

## 1.2 MÉTODOS DE CRECIMIENTO DE NANOALAMBRES DE ZnO

Existen numerosas técnicas para la síntesis de nanoalambres de ZnO mediante diferentes mecanismos de crecimiento, sin embargo, a grandes rasgos se clasifican en dos tipos: en fase vapor y en fase solución.

En las síntesis en fase solución los nanoalambres pueden sintetizarse a bajas temperaturas y por ende ofrecen mayor flexibilidad para seleccionar entre varios tipos de sustratos ya sean orgánicos u inorgánicos, sin embargo, son métodos complicados de controlar, el disolvente y los precursores, así como las condiciones de reacción (*pH*, temperatura y tiempo) necesitan ser controladas propiamente para lograr la morfología deseada y la calidad cristalina no siempre es la deseada, muchas veces se necesitarán tratamientos térmicos posteriores. Entre estas técnicas se encuentran: electrodeposición, sol-gel, hidrotermal, microemulsión y crecimiento químico en solución a base de etanol.

Por otro lado, se tiene la síntesis en fase vapor, es la más utilizada y generalmente se lleva a cabo en una cámara de vacío cerrada a temperaturas altas (de entre 500°C y 2000°C), con este método, el vapor del material deseado se genera por evaporación o por reducción química para después depositarse sobre la superficie del sustrato. Entre estas técnicas se encuentran: crecimiento vapor-líquido-sólido (VLS), depósito químico en fase vapor (CVD), depósito físico en fase vapor (PVD),

depósito de láser pulsado (PLD), depósito metalorgánico de vapores químicos (MOCVD) también conocida como epitaxia en fase vapor metalorgánica (MOVPE) y epitaxia de haz molecular (MBE). En estas técnicas se utilizan metales de transición que facilitan y permiten el crecimiento unidireccional del material semiconductor. Al igual que en la síntesis en fase solución, cada técnica tiene sus propias características y especificaciones sobre las cuales hay que poner especial énfasis ya que el crecimiento de películas delgadas y nanoalambres de ZnO puede verse afectado por diversos factores como pueden ser: el metal utilizado como catalizador, la temperatura del sustrato, el tipo y condiciones de gases portadores, tratamiento térmico, etc.

Tabla 2. Algunos métodos de crecimiento de nanoalambres de ZnO y sus características. [11,19]

<b>Método</b>	<b>Características</b>
Vapor-Líquido-Sólido (Transporte de Vapor)	Se realiza en presencia de un catalizador y se basa en el transporte de vapor de Zn y O a un sustrato donde reaccionan para formar ZnO. La mezcla de vapor de Zn y O se puede producir por descomposición del polvo de ZnO.
Depósito Químico de Vapor (CVD) (Vapor-Sólido)	Consiste en promover reacciones químicas de partículas en estado gaseoso a partir de precursores, dentro de una cámara de reacción, estas reacciones son promovidas por las altas temperaturas involucradas en el proceso que desencadenan la formación de las nanoestructuras.
Depósito Físico de Vapor (CPD) (Vapor-Sólido)	Se basa en la evaporación térmica, este proceso comienza con la evaporación y reacción química en fase gas para generar el vapor precursor, este vapor es entonces transportado y condensado sobre el sustrato.
Depósito por Láser Pulsado (PLD)	En esta técnica, la ablación con láser se utiliza para formar un grupo de vapor que se disuelve en un catalizador de metal fundido y luego permite que cristalice en el objetivo para formar los nanoalambres.
Epitaxia Metalorgánica en Fase Vapor (MOVPE). Epitaxia de haz molecular (MBE)	El crecimiento se produce sin catalizador y el modo de crecimiento es capa por capa.
Sol-Gel	Comprende tres etapas principales: 1) La formación de un sol del precursor que es una dispersión de partículas coloidales en una fase líquida, 2) Gelación del sol y 3) La eliminación del disolvente.
Electrodepósito	El crecimiento de nanoalambres se realiza mediante la aplicación de corriente eléctrica.
Crecimiento químico en solución	La síntesis de la nanoestructura se desarrolla con un disolvente (ya sea orgánico o inorgánico) que es mezclado con el metal precursor y agentes reguladores del crecimiento, tales como aminas. Esta solución es colocada en una autoclave a alta presión y temperatura.

Hidrotermal	Es un tipo de síntesis en fase solución, donde las reacciones químicas de los precursores ocurren en un medio acuoso.
Microemulsión	Consiste en el uso de agentes precursores organometálicos disueltos en el interior de las gotas de aceite de tamaño nanométrico de una microemulsión, que se encuentran estabilizadas por una monocapa de un surfactante hidrofílico disperso en agua.

El objetivo de esta tesis es sintetizar las nanoestructuras de ZnO utilizando una de las técnicas pertenecientes al método de transporte de vapor (fase vapor), denominada vapor-líquido-sólido (VLS). Usualmente para crecer nanoalambres de ZnO mediante esta técnica se han empleado substratos que han sido recubiertos con una película delgada (llamada capa semilla) y otra película delgada de partículas “catalizadoras”, empleando la deposición mediante pulverización catódica (*sputtering* en inglés). El método VLS, como ya se mencionó anteriormente, está basado en el transporte de vapor de Zn y O, producidos por la descomposición del polvo de ZnO, esta descomposición ocurre a temperaturas relativamente altas (aproximadamente 1975°C), sin embargo, mezclando el polvo de ZnO con grafito, la temperatura de descomposición disminuye significativamente porque, a 900°C aproximadamente, ocurre una reacción entre estos compuestos donde el grafito descompone al ZnO mediante su reducción a Zn y CO/CO<sub>2</sub>, esta reacción carbotérmica dará lugar a la formación de los precursores en su fase vapor que a su vez serán difundidos en una gota líquida de catalizador (partículas de oro fundido sobre la capa semilla y substrato) que sirve como un sitio preferencial para la deposición del material en la interfaz de la gota del catalizador y el substrato, de esta manera, tras la sobresaturación de los precursores en la gota de aleación líquida, un evento de nucleación genera un precipitado sólido del material promoviendo el crecimiento del nanoalambre. El crecimiento a través de la supersaturación y precipitación ocurre solo en las condiciones apropiadas de crecimiento y hasta que se agotan las especies precursoras.

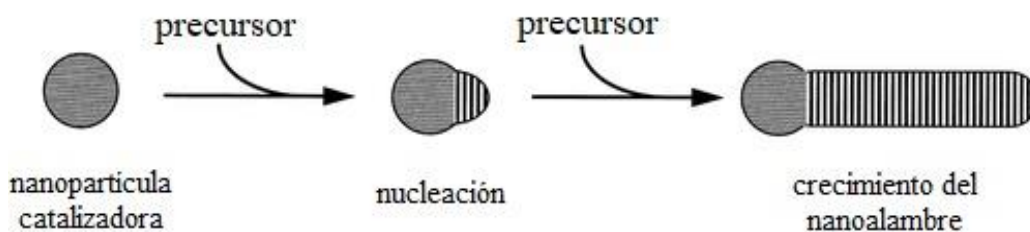


Figura 1.3. Diagrama esquemático que ilustra la síntesis catalítica de nanoalambres. El material reactivo, que se absorbe preferencialmente en el catalizador, es agregado al crecimiento de nanoalambres en la interfase catalizador-nanoalambre.<sup>[20]</sup>

## 1.3 REACCIÓN CARBOTÉRMICA

La reducción carbotérmica (CTR) es una reacción bien conocida mediante la cual se puede extraer un metal de su compuesto de óxido metálico correspondiente mediante la reacción con carbono.<sup>[21]</sup> Puede ser empleada como una tecnología fácil para la síntesis de muchos materiales novedosos, especialmente nanoestructuras.

Los métodos que incluyen reacción de reducción carbotérmica poseen algunas ventajas incomparables como: conveniencia, costo relativamente bajo, y una buena repetibilidad. Sin embargo, debido a su naturaleza fisicoquímica, requieren una temperatura relativamente alta para mantener la reacción por lo que son altamente endotérmicas e involucran la reducción de sustancias (por ejemplo, óxidos metálicos) utilizando precursores de carbono como agentes reductores e involucrando la introducción de oxígeno. Comúnmente estas reacciones químicas son llevadas a cabo a temperaturas de varios cientos de grados Celsius. El calentamiento a altas temperaturas es requerido para dos cosas principalmente: 1) para favorecer la difusión de los reactivos sólidos, pues en caso contrario la reducción sería muy lenta<sup>[22]</sup> y 2) para que la oxidación de C a CO o CO<sub>2</sub> también se favorezca, pues la facilidad de estas reacciones está adscrita al incremento de la entropía ya que implica que dos sólidos (el óxido metálico y el carbono) se transformen en gas.

La habilidad de los metales de participar en reacciones carbotérmicas puede ser predicha por el diagrama de Ellingham (que se explicará en la sección de resultados), el cual grafica los cambios de la energía libre estándar ( $\Delta G$ ) por mol de O<sub>2</sub> como una función de la temperatura absoluta.

### 1.3.1 Reacción carbotérmica en el crecimiento de nanoalambres de ZnO mediante el método VLS

La reacción carbotérmica es importante en el proceso de crecimiento de nanoalambres de ZnO pues es a partir de ella que se pueden formar los vapores que darán inicio al crecimiento de nanoalambres mediante el mecanismo que será explicado más adelante.

Una típica configuración experimental para el crecimiento de nanoalambres de ZnO mediante la técnica VLS consta de sustratos preparados que son colocados en un tubo de cuarzo con una mezcla de polvo de ZnO/C (usualmente se emplea grafito), este sistema es entonces calentado a altas temperaturas (por ejemplo a 900°C), dando lugar a una reacción química que corresponde a una reducción carbotérmica.

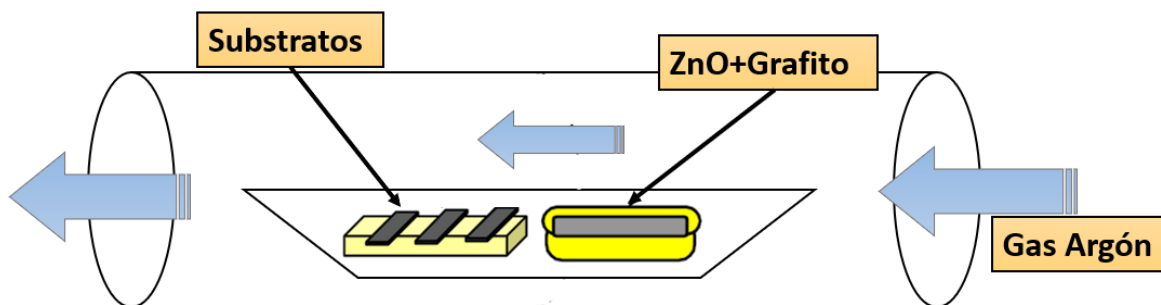
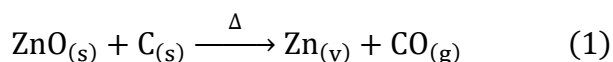


Figura 1.4. Típica configuración experimental para el crecimiento de nanoalambres de ZnO.

En el caso del óxido de zinc la reacción carbotérmica se da de la siguiente manera:



Los átomos de  $\text{Zn}_{(v)}$  producidos se transportan al catalizador metálico y posteriormente se adsorben en la superficie y se difunden a través de este. En consecuencia, cuando su concentración excede la solubilidad máxima del Zn en el catalizador Au ocurre una sobresaturación y posterior precipitación en la interfaz de la gota metálica y el sustrato para dar origen a la formación de los nanoalambres de ZnO.<sup>[23]</sup>

## 2. JUSTIFICACIÓN

En esta investigación de carácter experimental se ha llevado a cabo un estudio del mecanismo de formación de estructuras uno dimensional (1-D) basados en arreglos de nanoalambres. Dicho estudio es realizado porque las nanoestructuras 1-D de ZnO poseen una gran variedad características interesantes que pueden ser útiles para diversas aplicaciones como optoelectrónicas, de bio-sensado, etc. Aunado a lo anterior el proceso de fabricación aquí descrito es una de las técnicas más utilizadas y simples de realizar. Así mismo, es importante recalcar que la transición de ciencia básica a la aplicación industrial requiere un entendimiento más profundo y un control total sobre la composición, tamaño, morfología y estabilidad a nanoescala de estas estructuras, por esta razón tener control sobre el crecimiento y la morfología de los nanoalambres es primordial para entender el mecanismo fundamental de crecimiento y la aportación que puede brindarnos en términos de aplicaciones.

# 3. OBJETIVOS

## 3.1 Objetivo General

- Realizar la síntesis y caracterización de nanoalambres de ZnO y explicar su mecanismo crecimiento cambiando y controlando la proporción de la mezcla precursora (polvo de ZnO y polvo de C<sub>grafito</sub>), así como estudiar su papel en las propiedades morfológicas, estructurales y optoelectrónicas.

## 3.2 Objetivos Particulares

- Analizar la influencia de la relación de precursores (ZnO:C<sub>grafito</sub>) en la morfología de los nanoalambres de ZnO.
- Estudiar la influencia de la reacción carbotérmica en el crecimiento de nanoalambres de ZnO y describir el mecanismo de crecimiento de nanoalambres de ZnO.
- Estudiar la influencia de la morfología de los nanoalambres en sus propiedades optoelectrónicas y en particular sobre la luminiscencia.
- Revisar la técnica de crecimiento de nanoestructuras de ZnO y su correspondiente mecanismo de crecimiento.

# 4. HIPÓTESIS

Las características y propiedades de los nanoalambres estarán definidas tanto por la capa semilla como por variables de la relación de los precursores ZnO:C<sub>grafito</sub> durante su crecimiento, de esta manera una capa de ZnO formada antes del crecimiento del nanoalambre favorecerá la alineación de los mismos.

La reacción carbotérmica que ocurre está influenciada por la relación de polvos utilizada en la mezcla precursora (ZnO:C) que modifica la densidad de nanoalambres. Se espera que un alto contenido de grafito acelerará la velocidad de la reducción carbotérmica y consecuentemente producirá una mayor concentración de vapor de Zn que dará lugar a una mayor cantidad de nanoalambres y de mejor calidad. En otras palabras, se espera que cuanto mayor sea la cantidad de C aumenta la densidad de nanoalambres de ZnO.

# 5. METODOLOGÍA

## 5.1 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS

Las películas delgadas son capas de algún material con espesores que van desde algunos cuantos nanómetros hasta algunos cientos de micrómetros, estas capas son creadas por condensación de la materia.

Las propiedades básicas de las películas, tales como su composición, su fase cristalina, morfología, orientación, espesor y microestructura, son controladas por las condiciones de depósito y del método empleado.

Existen dos principales técnicas de deposición de vapor para películas delgadas:

- Deposición química en fase vapor (CVD):
- Deposición física de vapor (PVD):

El sistema de pulverización catódica asistido por campo magnético (magnetron sputtering) es un método perteneciente a PVD frecuentemente utilizado para trabajar con materiales semiconductores, tal es el caso del ZnO. Los detalles de esta técnica se describen a continuación.

### 5.1.1 Pulverización catódica (*Sputtering*)

La técnica de pulverización catódica es una de las técnicas más utilizadas para el depósito de películas delgadas debido a su versatilidad y facilidad de implementación para diversos materiales.

La deposición por pulverización física es un proceso de vaporización no térmica en la que los átomos de la superficie son expulsados de un material sólido mediante la transferencia de momento de una partícula que ha sido bombardeada con una partícula energética que suele ser un ion gaseoso acelerado desde un plasma como se observa en la figura 5.1.<sup>[24]</sup>

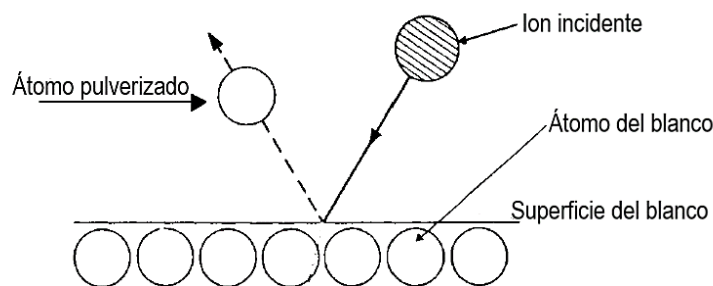


Figura 5.1. Proceso físico de sputtering.<sup>[25]</sup>

El plasma es generado mediante la introducción de un gas (generalmente argón) y la aplicación de una diferencia de potencial entre el blanco (cátodo) y el sustrato (ánodo), adquiriendo carga negativa y positiva, respectivamente. El gas de argón se ioniza por acción del campo eléctrico generado por la diferencia de este potencial y produce una descarga luminiscente resultado de la

recombinación de los iones ( $\text{Ar}^+$ ) con electrones libres que se encuentran en un estado de menor energía dando origen a un átomo neutro.

Los iones de  $\text{Ar}^+$ , al acelerarse en los campos eléctricos del plasma, adquieren mucha energía, en especial los iones de gases nobles como el argón, que tienen gran masa. Debido a esta energía adquirida impactarán contra el cátodo (que se encuentra cargado negativamente) causando la expulsión de los átomos de su superficie, dando lugar a la pulverización y eyección de electrones secundarios. Los electrones producidos son acelerados a través del plasma, dándoles suficiente energía para ionizar más átomos del gas y así mantener el plasma activo.

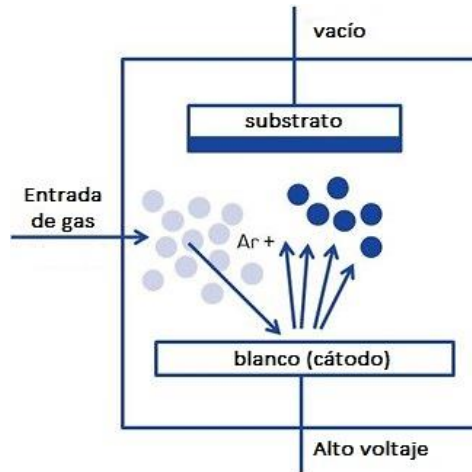


Figura 5.2. Esquema de un sistema de sputtering.<sup>[26]</sup>

En la pulverización catódica, diferentes parámetros tales como: presión, tiempo de depósito, flujo del gas, potencia del blanco y voltaje de polarización controlan las propiedades de las películas delgadas, por lo que tener un buen control sobre estos es importante.

Diferentes métodos de deposición física de vapor se utilizan ampliamente en los recubrimientos como son: bombardeo iónico, incluidos el haz de iones y el bombardeo asistido por iones, el bombardeo reactivo en un entorno de oxígeno gaseoso, el flujo de gas y el bombardeo con magnetron.

### 5.1.1.1 Magnetron Sputtering

Los átomos pulverizados pueden sufrir algunas colisiones antes de alcanzar el sustrato, disminuyendo el rendimiento del depósito. Además, como los iones son partículas cargadas, los campos magnéticos pueden usarse para controlar su velocidad y comportamiento, es por ello que la técnica de *magnetron sputtering* surge como alternativa a las limitaciones del método convencional. A diferencia del método convencional, un campo magnético es superpuesto sobre el cátodo y configurado de forma paralela a su superficie, acoplando magnetrones al equipo de tal forma que uno de los polos se encuentra posicionado en el eje central y el segundo está conformado por un anillo de imanes del diámetro del blanco.



El campo magnético aumenta la eficiencia de ionización del plasma ya que por acción del campo magnético perpendicular al campo eléctrico (Fuerza de Lorentz), los electrones secundarios emitidos por el cátodo no bombardean al sustrato pues modificarán su trayectoria. La nueva trayectoria tiene forma de hélice paralela a la superficie del blanco, y es cerrada demarcando un toroide alrededor del polo central del imán, por lo tanto, quedarán confinados cerca de la superficie del blanco (ver líneas punteadas de la figura 5.3), es decir, seguirán una trayectoria helicoidal a lo largo del campo, esto ocasiona que aumente la probabilidad de que los electrones ionicen los átomos del gas de Ar, generando un plasma que se concentra en la región más alta del campo magnético. A su vez, la mayor densidad del plasma cercano al blanco provoca que la probabilidad del bombardeo de iones aumente y en consecuencia un aumento de la remoción de elementos del blanco, dando lugar a una mayor tasa de depósito.

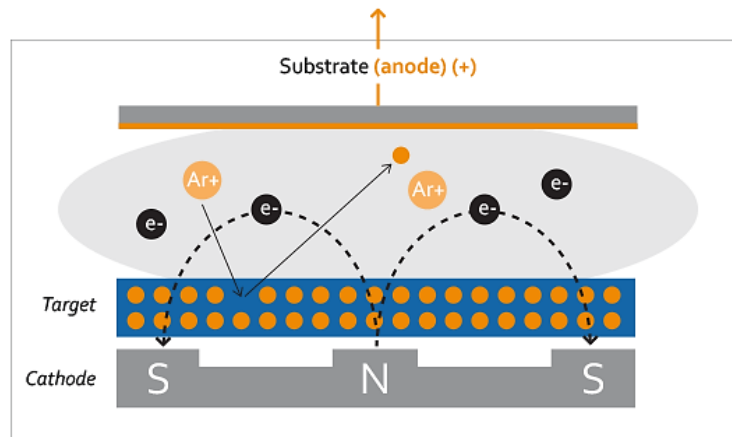


Figura 5.3. Representación esquemática de un sistema de magnetron sputtering. La línea punteada representa la trayectoria de los electrones, donde quedan confinados. <sup>[27]</sup>

La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor por lo que es posible que el cátodo sufra un sobrecalentamiento, de modo que es importante tener un circuito de refrigeración en el sistema que disipe la temperatura como se muestra en la figura 5.4.

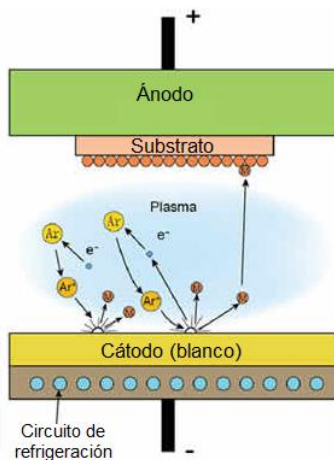


Figura 5.4. Esquema de un sistema de magnetron sputtering. <sup>[28]</sup>

Así mismo, en *magnetron sputtering*, la presión de trabajo es del orden de aproximadamente  $10^{-5} - 10^{-3}$  Torr, esta baja presión contribuye de dos maneras: 1) aumenta el camino libre medio de los iones, con lo que se incrementa la probabilidad de una colisión con el cátodo y a mayor velocidad y 2) que las partículas pulverizadas atraviesen el espacio (descargado) sin colisiones lo que permite que lleguen más fácilmente al sustrato.

## 5.2 MÉTODO VLS

Como se mencionó en capítulos anteriores, el método de nuestro interés en esta tesis es el método en fase vapor denominado Vapor-Líquido-Sólido (VLS). El nombre VLS captura con precisión la esencia del proceso de crecimiento desde la etapa inicial de la fuente de vapor hasta la etapa final de cristal sólido.

Este mecanismo está basado en la formación de un gas que contenga las especies reactivas que darán crecimiento a las nanoestructuras. Las especies deben encontrarse en fase gas para que el proceso sea posible y que la nanoestructura se organice de tal manera que aumente la probabilidad de obtener nanoalambres. Sin embargo, los precursores metálicos no se encuentran fácilmente en su forma gaseosa, por lo que es más fácil y económico comenzar con el metal sólido o en forma de polvo para posteriormente ser evaporado. Este polvo es colocado típicamente en un tubo de cuarzo que se encuentra colocado en el interior de un horno, el tubo es llevado a vacío y dependiendo el compuesto a sintetizar se utilizan diversos precursores, gases y temperaturas.

La primera descripción del proceso VLS fue propuesta y realizada por Wagner y Ellis en 1964 para las nanoestructuras denominadas “*whiskers*” [29]. Hasta entonces, la formación de nanoestructuras era explicada mediante la así llamada teoría de Frank, la cual sugiere que el crecimiento es asistido por un defecto estructural, este defecto es una dislocación presente en la interfase que es capaz de agregar continuamente nuevas capas, sin embargo, Wagner y Ellis refutaron esta teoría y sugirieron que el catalizador forma una gota de aleación líquida con el sustrato convirtiéndose en un sitio preferencial para el crecimiento. De acuerdo con su mecanismo propuesto el crecimiento en general procede en dos pasos. El primer paso involucra un sistema vapor-líquido, en el que la transferencia de los precursores en fase vapor se produce directamente a la gota del líquido, lo que causa que el líquido comience a sobresaturarse. El segundo paso ocurre en un sistema líquido-sólido a través de la precipitación del material en la gota. Sin embargo, estudios más recientes sugieren que hay tres etapas bien definidas que han sido claramente identificadas durante el proceso son: aleación con el metal, nucleación del cristal y crecimiento.<sup>[30]</sup> Desde entonces el crecimiento de nanoalambres basados en diferentes materiales ha sido demostrado.

Cabe destacar que en este método el catalizador juega un papel importante y debe cumplir con lo siguiente: (1) un buen catalizador debe formar una aleación o solución líquida con el material previsto a crecer. (2) El coeficiente de distribución del catalizador dado por  $K_d = C_s/C_l$  debe ser menor a 1, donde  $C_s$  y  $C_l$  son las solubilidades del precursor en el sólido (en nuestro caso la capa de semilla y el nanoalambre) y líquido (catalizador) respectivamente. (3) El catalizador debe ser

inerte a los productos de la reacción química generada. (4) Las energías interfaciales de los sistemas vapor-sólido, vapor-líquido, y líquido-sólido influyen en la forma del cristal en crecimiento.

Para la formación de nanoalambres de ZnO, la mezcla de polvos precursores de ZnO y C será evaporada y transportada por el gas portador a la gota líquida del metal, que funciona como un centro de nucleación del material y ayuda a la adsorción y difusión del vapor formando una aleación líquida, jugando el papel de catalizador ya que teóricamente no influye en el proceso de crecimiento, pero si lo facilita. Los catalizadores comúnmente utilizados son metales de transición como Au, Ag, Cu, Ni, Sn, etc. En nuestro caso, se utiliza una película delgada de Oro, donde el ZnO crecerá selectivamente, lo cual ilustra que el proceso de crecimiento es catalizado por Au. Una de las razones fundamentales por las que se empezó a emplear Au es por su baja reactividad y la casi nula afinidad hacia el oxígeno, de modo que es un material ideal en la síntesis de óxidos semiconductores. Posteriormente, conforme pase el tiempo, la concentración de ZnO excederá la solubilidad en el catalizador y entonces tendrá que precipitar. El crecimiento mediante este mecanismo (VLS) ocurre solo con las condiciones de crecimiento apropiadas y hay varios parámetros que deben controlarse adecuadamente antes y durante la evaporación térmica como son: la temperatura, la presión, el gas portador, el sustrato y el período de tiempo de evaporación.<sup>[5]</sup>

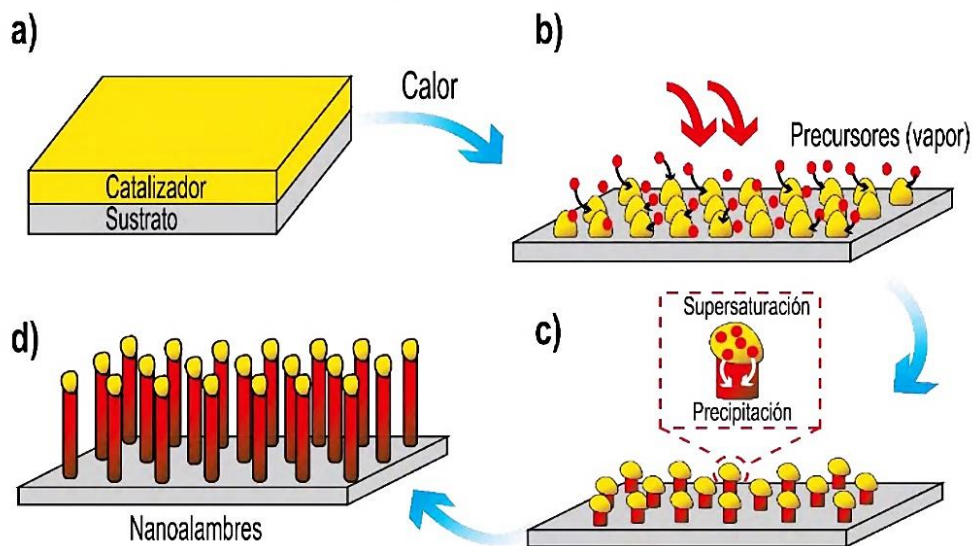


Figura 5.5. Esquema del crecimiento VLS para la formación de nanoalambres.<sup>[31,32]</sup>

# 6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas de caracterización son fundamentales en los estudios de nuevos materiales, debido a que permiten comprender su química y física básica, al tiempo que se evalúan propiedades que de éstas se desprenden. En esta sección, se introducen brevemente algunas técnicas utilizadas.

## 6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización no destructiva. Es el método más común para la determinación de la estructura cristalina de los materiales, pero también es muy utilizada para la identificación de fase, determinación de la orientación, medición de parámetros de red y evaluación de la calidad del cristal.

Consiste en hacer incidir un haz monocromático de rayos X sobre la superficie de un material, cuando dicho haz impacta la superficie de un material cristalino a un ángulo  $\theta$  (ángulo incidente), una porción del haz se dispersa y refleja en dicha superficie, pero la parte del haz que no es dispersada penetra hacia la segunda capa de átomos, donde ocurrirá lo mismo y así sucesivamente (figura 6.1). La acumulación de los efectos sucesivos de dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal produce un patrón de difracción. Por lo tanto, la dispersión de rayos X por átomos que están en posiciones ordenadas se llama difracción. Los rayos X dispersados por materia ordenada se conocen como rayos difractados.

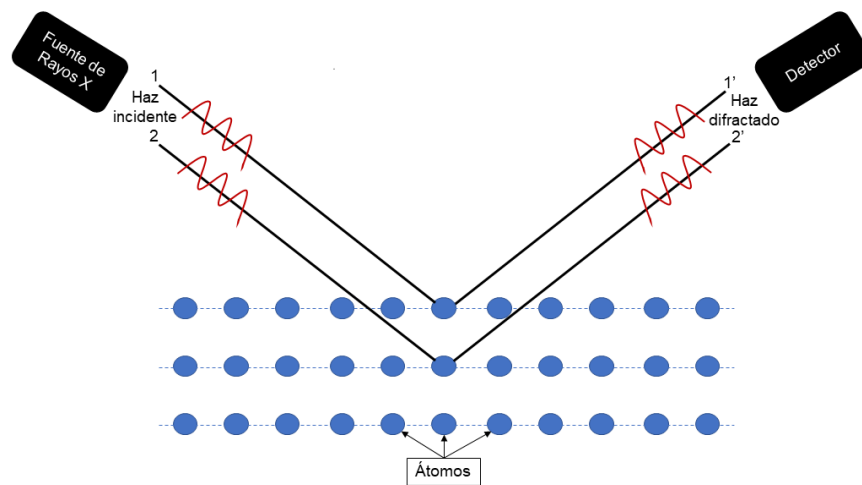


Figura 6.1. Esquema del fenómeno de difracción de rayos X

El fenómeno de difracción está regido por la ley de Bragg dada por la ecuación presentada abajo. En la descripción de Bragg, la difracción de rayos X es resultado de la interferencia constructiva de ondas dispersadas desde un plano específico de la red del cristal.

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta)$$

Donde:

$n$ : orden de refracción relacionado con intensidad del haz difractado

$\lambda$ : longitud de onda de los rayos X

$d$ : distancia entre planos cristalinos

$\theta$ : ángulo entre el haz de rayos X difractado y el plano cristalino que lo difracta

Como resultado se obtiene el diagrama de difracción de rayos X del material, mediante la posición  $2\theta$  y la intensidad de las líneas o de los picos de difracción. Aplicando la Ley de Bragg se puede calcular la distancia interplanar a partir del ángulo medido y de la longitud de onda de la fuente.<sup>[33]</sup> La identificación de fases cristalinas se hace por comparación entre el difractograma obtenido y los difractogramas patrones suministrados por el “*International Centre for Diffraction Data*” (ICDD).

La geometría Bragg–Brentano es la más empleada en un equipo de difracción convencional en la cual el ángulo de incidencia del haz de rayos-X es igual al ángulo de difracción respecto a la muestra. Sin embargo, los sistemas convencionales de DRX presentan desventajas cuando se emplean en el análisis de películas delgadas puesto que la profundidad de penetración de los rayos-X sobre la superficie puede ser mayor que el espesor de la película. Por ello, para la caracterización de películas delgadas es conveniente utilizar una geometría de ángulo rasante donde el ángulo del haz incidente sobre la superficie de la muestra es pequeño y permanece fijo durante el análisis. Este método es conocido como difracción de rayos-X de haz rasante (GIXRD). El ángulo de incidencia garantiza que la trayectoria recorrida por los rayos-X se incremente significativamente, de tal forma que se obtiene el difractograma de la película delgada y se elimina la contribución de información relacionada al sustrato.

## 6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es una técnica para la obtención de imágenes de superficies con alta resolución. El SEM hace uso de las diferentes señales provenientes de la interacción de un haz de electrones incidente en un sólido para la obtención de imágenes de igual forma que el microscopio óptico utiliza la luz visible. La interacción entre el haz de electrones y la muestra (ver figura 6.2) genera señales asociadas a diferentes propiedades del material como: composición de la superficie, morfología, cristalografía, potencial eléctrico, campo magnético local y otras propiedades que permiten caracterizar los materiales.

La interacción electrón-muestra se divide en dos clases:

A. Dispersión elástica. La dispersión elástica afecta la trayectoria del haz de electrones incidente en la muestra sin alterar la energía cinética del electrón. La dispersión elástica es responsable de la generación de electrones retrodispersados (BSE).

B. Dispersión inelástica. Existen diferentes tipos de dispersión inelástica que producen una transferencia de energía del haz de electrones a los átomos de la muestra. La dispersión inelástica provoca la generación de electrones secundarios (SE) de diferentes tipos como: electrones Auger, rayos-X característicos, *bremsstrahlung* (continuos), pares electrón-hueco, etc.

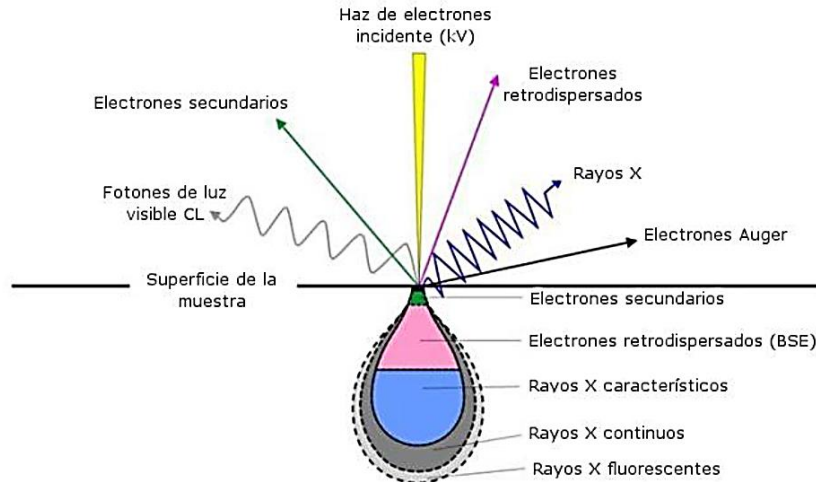


Figura 6.2. Diferentes radiaciones generadas al incidir un haz de electrones sobre una muestra.<sup>[34]</sup>

El principio de operación del SEM consiste en hacer incidir un haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de KeV (50 KeV).

El haz pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo enfocando la superficie de la muestra para realizar un barrido produciendo diferentes tipos de señales que son colectadas por un detector y amplificadas para cada posición del haz. La variación en la intensidad de la señal debida a la interacción del haz con la superficie de la muestra provoca una variación en la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con el haz. La relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos, genera una imagen topográfica magnificada de la muestra, es decir, el intercambio de energía entre el haz de electrones y la muestra da como resultado la emisión de electrones y radiación electromagnética, que se pueden detectar para producir una imagen.

Las señales que nos interesan en SEM se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 3. Señales de interacción entre un haz de electrones y una muestra.

Señal	Características	Información que proporciona
Electrones secundarios (SE)	Se producen a partir de la colisión inelástica de un electrón del haz con electrones del interior de la muestra, generando vacancias.	Topografía
Electrones retrodispersados (BSE)	Se generan de la colisión elástica de un electrón del haz con el núcleo del átomo.	Composición química
Rayos X	Producidos cuando un electrón es eyectado de su orbital y para regresar a su estado fundamental otro	Composición química

	electrón de mayor energía debe ocupar la vacancia, la diferencia de energía entre los orbitales se libera como radiación característica de rayos X	
--	--	--

Los electrones secundarios y los electrones retrodispersados son conocidos como los modos de operación del SEM. Los electrones secundarios, al ser de baja energía (menor a 50 eV), sólo los que se encuentran muy próximos a la superficie de la muestra nos proporcionan imágenes tridimensionales de la morfología de los materiales.

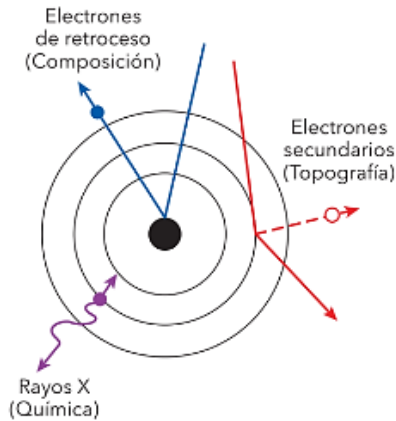


Figura 6.3. Esquema de las señales y funciones de un microscopio electrónico de barrido de superficies.<sup>[35]</sup>

## 6.3 FOTOLUMINISCENCIA

La luminiscencia es el proceso general mediante el cual un electrón, que ha sido excitado por alguna fuente de energía externa, retorna a su estado basal con la emisión de un fotón (luz). Según el tipo de excitación se pueden desarrollar diferentes técnicas, pero en esta tesis nos centramos únicamente en el fenómeno de fotoluminiscencia que surge cuando la energía de excitación proviene de luz de longitud de onda corta, generalmente luz UV (200 - 400 nm).<sup>[36]</sup>

El fundamento básico de un experimento rutinario de fotoluminiscencia consiste en excitar los electrones de un material desde la banda de valencia hasta la banda de conducción mediante la aplicación de un haz láser con la longitud de onda apropiada, de forma que pueda ocurrir el proceso llamado foto-excitación. La foto-excitación hace que los átomos del material pasen a un estado electrónico superior creándose un par electrón-hueco (excitón), este estado excitado es estable solo durante un tiempo ( $1-10 \times 10^{-9}$  s), de manera que una fracción de estas partículas generadas se relaja de forma no radiativa hasta el estado fundamental (producción de fonones) y otra fracción se recombina radiativamente emitiendo fotones que son registrados.

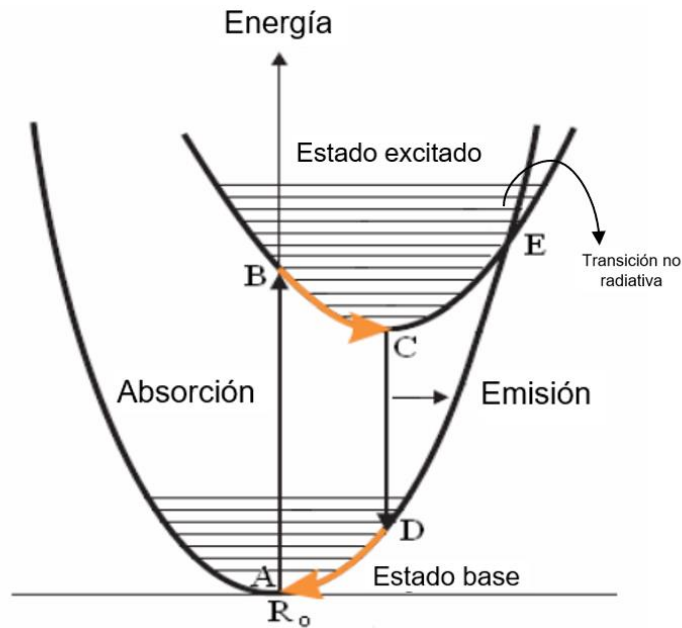


Figura 6.4. Diagrama configuracional para los estados básico y excitado de un centro luminiscente.<sup>[37]</sup>

Una configuración experimental común para las mediciones de fotoluminiscencia está ilustrada en la figura 6.5, consta básicamente de una fuente de luz que puede ser un láser para excitar los electrones de la muestra, un soporte de muestra, óptica y un monocromador con detector para analizar espectralmente la luminiscencia emitida y obtener el espectro de emisión.

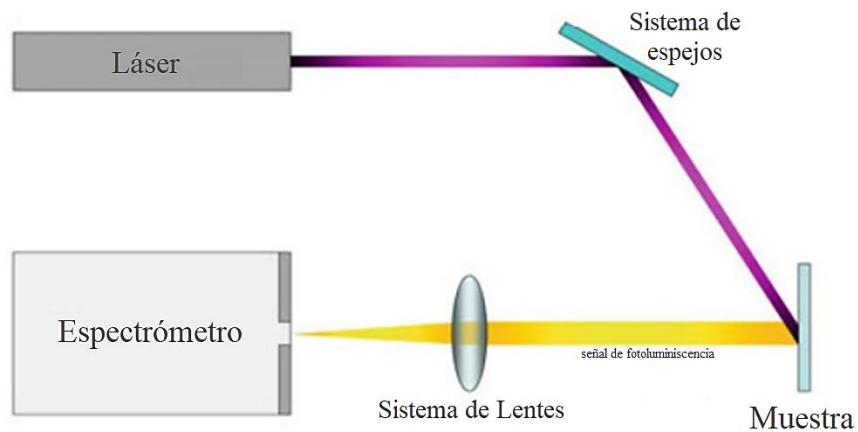


Figura 6.5. Configuración típica de un equipo para la medición de fotoluminiscencia

La espectroscopía de fotoluminiscencia es un método de no-contacto, no destructivo que permite sondear la estructura electrónica de los materiales. Nos proporcionan información sobre las impurezas y defectos en la red cristalina, la estructura electrónica de la matriz y de los defectos, la brecha prohibida de energía (gap), las transiciones de absorción óptica, la interacción eléctrica entre electrones y huecos, etc. Además nos provee una manera simple y sensible de caracterizar las propiedades ópticas de nuestras nanoestructuras de ZnO 1D.



## 6.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis se trata de una técnica basada en el estudio del comportamiento de las ondas del campo electromagnético de la región ultravioleta-visible (UV-Vis) que son transmitidas, absorbidas, reflejadas o refractadas por un material, y está relacionada con la excitación de los electrones más externos de los orbitales de los átomos. Las mediciones en la región UV-Vis generalmente se realizan en absorbancia, transmitancia y reflectancia. En esta tesis el método de interés es la espectroscopía de reflectancia que es un método de caracterización óptica que permite obtener espectros de muestras de materiales de manera eficaz y en corto tiempo.<sup>[33]</sup>

Cuando la radiación que atraviesa una interfase entre medios con diferente índice de refracción, siempre se produce una reflexión, esta reflexión puede ser medida iluminando y midiendo la luz que refleja una muestra, llamada reflectancia. La reflectancia puede ser difusa o especular, mientras que en la reflectancia difusa la luz es reflejada en múltiples direcciones, en la reflectancia especular la luz es reflejada en la dirección especular, siendo el ángulo de reflexión el mismo que el ángulo de incidencia.

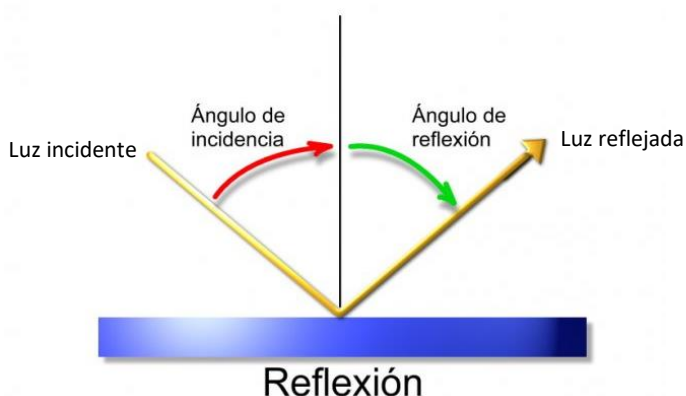


Figura 6.6. Proceso simple de reflexión especular.<sup>[38]</sup>

Para realizar las mediciones de reflectancia se utilizan los espectrofotómetros, instrumentos que miden la intensidad de la luz como función de la longitud de onda, en el caso de la reflectancia miden la cantidad proporcional de luz reflejada por una superficie como una función de las longitudes de onda. El funcionamiento del espectrofotómetro consiste básicamente en iluminar la muestra con luz blanca y calcular la cantidad de luz que refleja dicha muestra en una serie de intervalos de longitudes de onda.

Las mediciones de reflectancia proporcionan información acerca de la estructura electrónica de los sólidos como transiciones electrónicas, el borde de absorción o banda de energía prohibida (*bandgap*), así como del estado de la superficie del material<sup>[39]</sup> y en este caso se puede utilizar para estudiar el recubrimiento de la superficie del material de modo que el haz penetre ligeramente y se refleje en la superficie especular. De estos espectros se puede determinar propiedades ópticas de películas depositadas sobre sustratos de manera no destructiva y principalmente recopila información estructural de los materiales presentes de las capas superficial

# 7. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La síntesis de las nanoestructuras fue llevada a cabo en 3 etapas: 1) depósito de capa semilla, 2) depósito del catalizador y 3) crecimiento VLS. Los depósitos de película delgada y el crecimiento de las nanoestructuras se realizaron bajo las mismas condiciones presentadas en las tablas 5, 6 y 8, variando únicamente la relación de los precursores ZnO:C en la etapa de crecimiento. A continuación se describe con mayor detalle la síntesis.

## 7.1 Preparación y limpieza de sustratos

El propósito de la limpieza de sustratos es eliminar y remover los residuos orgánicos y cualquier contaminación de partículas de su superficie.

Se utilizaron sustratos de Si tipo n con orientación [100] de baja resistividad ( $0.07 \Omega \text{ cm}^{-1}$ ) de aproximadamente  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ . La limpieza de estos consiste en una serie de baños en un sonicador utilizando distintos disolventes después de cada baño, los sustratos fueron secados con nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) presurizado. El proceso de esta limpieza se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Proceso de limpieza de los sustratos.

Etapa	Disolvente de limpieza	Sonicador
1er. baño	Agua y Jabón	N/A
2do. baño	Agua desionizada	N/A
3er. baño	Tricloroetileno	5 min
4to. baño	Agua desionizada	5 min
5to. baño	Acetona	5 min
6to. baño	Solución P ( $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ )	30 s
7mo. baño	Agua desionizada	N/A
8vo. baño	Alcohol isopropílico	N/A

## 7.2 Depósito de Capa Semilla

El depósito de la capa semilla y del catalizador están basados en experimentos realizados anteriormente por nuestro equipo de trabajo, mediante el método de *Sputtering*.<sup>[40]</sup>

En esta ocasión se realizó el depósito de una película delgada de ZnO sobre los sustratos de Si [100] que fueron limpiados en una etapa anterior. Para ello se utilizó la técnica de pulverización catódica con magnetrón descrita anteriormente. Esta película delgada actuará como capa semilla para el crecimiento de nanoalambres.

Es de destacar que la importancia en la utilización de una capa semilla radica en ofrecer sitios de nucleación e inducir la misma estructura de cristalización para los nanoalambres.

Para el depósito de la capa semilla se empleó un equipo de magnetrón Sputtering Modelo H2 Intercovamex y se utilizó un blanco de ZnO sólido. Para generar el plasma se utilizó gas de Argón (99.999%) y un sistema chiller (circuito de refrigeración que utiliza agua).

El proceso para depositar la película de ZnO es descrito de la siguiente manera: todo el sistema fue evacuado a una presión base de  $1.4 \times 10^{-2}$  Torr, presión a la que se deja el sistema a lo largo de 1 hora 30 minutos, para alcanzar estas presiones bajas se utilizan dos bombas, una mecánica y una turbomolecular (ambas integradas en el equipo). Transcurrido ese tiempo se introduce el gas de trabajo (Argón) con un flujo de 30 sccm y a una la presión de  $2.5 \times 10^{-2}$  Torr, mientras esto ocurre se procede a subir la potencia a una velocidad de 5 Watts por 30 segundos hasta alcanzar potencia de trabajo que será de 40 Watts y se deja el sistema en limpieza con estas condiciones durante 3 minutos para remover las impurezas remanentes de la superficie del blanco. Posteriormente se abre el *shutter* del sistema para iniciar el depósito de la capa semilla y continúa a una velocidad constante durante 1 hora, tiempo al cual se elimina la potencia de la fuente.

Los parámetros de depósito empleados en esta etapa se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Parámetros para el depósito de la capa semilla de ZnO.

<b>Presión base</b>	$1.4 \times 10^{-2}$ Torr
<b>Presión de trabajo</b>	$2.5 \times 10^{-2}$ Torr
<b>Gas de trabajo</b>	Argón
<b>Flujo de gas (Ar)</b>	30 sccm
<b>Potencia</b>	40 Watts
<b>Tiempo de depósito</b>	60 min
<b>Temperatura</b>	Ambiente

### 7.3 Depósito del catalizador

Posterior al depósito de la capa semilla fue depositada una capa delgada de oro de 4 nm sobre la parte superior de la película de ZnO, estas partículas de Au guían el crecimiento de las nanoestructuras de ZnO.

El depósito se realizó mediante la técnica de Sputtering DC empleando un equipo Cressington modelo 6002-8, un blanco de oro (Au) y argón (Ar) como gas de trabajo. Se colocaron los substratos con la capa semilla en la cámara del sistema de *sputtering* y se bombea el sistema a vacío durante 10 minutos. Pasados los 10 minutos se purga perfectamente el sistema y posteriormente se introduce el gas Ar en la cámara, es entonces que se realiza el depósito de oro a una presión de  $7.5 \times 10^{-2}$  Torr y 20 mA de corriente. El espesor de la película se monitoreó con un sensor de cristal de cuarzo (microbalanza de cristal de cuarzo) que se encuentra integrado en el equipo. Las condiciones de depósito se encuentran en la tabla 6.

Tabla 6. Parámetros para el depósito del catalizador (película delgada de Au).

<b>Presión base</b>	$6.0 \times 10^{-2}$ Torr
<b>Presión de trabajo</b>	$7.5 \times 10^{-2}$ Torr
<b>Gas de trabajo</b>	Argón
<b>Corriente</b>	20 mA
<b>Grosor de la película</b>	4 nm
<b>Temperatura</b>	Ambiente

La nanopartícula catalizadora (NP) desempeña tres funciones principales en el proceso de crecimiento de NW: (1) disminuye la barrera de energía para la nucleación en la interfase vapor-líquido-sólido, (2) el diámetro de las nanopartículas influye sobre el diámetro final de los nanoalambres, y (3) las ubicaciones de las NP aseguran la especificidad del sitio y el espacio entre los NW's.<sup>[41]</sup>

## 7.4 Crecimiento de Nanoalambres de ZnO

Los nanoalambres de ZnO se sintetizaron mediante la técnica VLS sobre los substratos de Si preparados, recubiertos con una capa delgada de ZnO que actúa como capa semilla y una del catalizador metálico de Au. El material precursor fue una mezcla de 300 mg de polvo de ZnO y polvo de grafito que fueron mezclados en un mortero de ágata utilizando isopropanol como disolvente para aumentar la superficie de contacto e incorporar perfectamente los precursores, este último se dejó evaporar hasta quedar un polvo homogéneo.

La proporción de la mezcla utilizada se muestra en la tabla 7, mientras que las demás condiciones de crecimiento fueron las mismas para todas las mezclas de precursores.

Tabla 7. Masas de los precursores utilizados para cada muestra.

Muestra	Masa de ZnO	Mol de ZnO	Masa de C <sub>grafito</sub>	Mol de C	Relación ZnO:C <sub>Grafito</sub> (masa/masa)
1	0.150 g	$1.84 \times 10^{-3}$	0.150 g	0.0125	1:1
2	0.100 g	$1.23 \times 10^{-3}$	0.200 g	0.0167	1:2
3	0.200 g	$2.46 \times 10^{-3}$	0.100 g	$8.33 \times 10^{-3}$	2:1

La mezcla fue colocada en el centro de una nave de cuarzo (20 cm de largo  $\times$  5 cm diámetro), donde los substratos se alinearon a aproximadamente 1 cm de la mezcla precursora. La nave se introdujo horizontalmente y se colocó en el centro el tubo de cuarzo de manera que los substratos quedaran en la posición a favor del flujo (*downstream*), este arreglo se esquematiza en la figura 7.1.

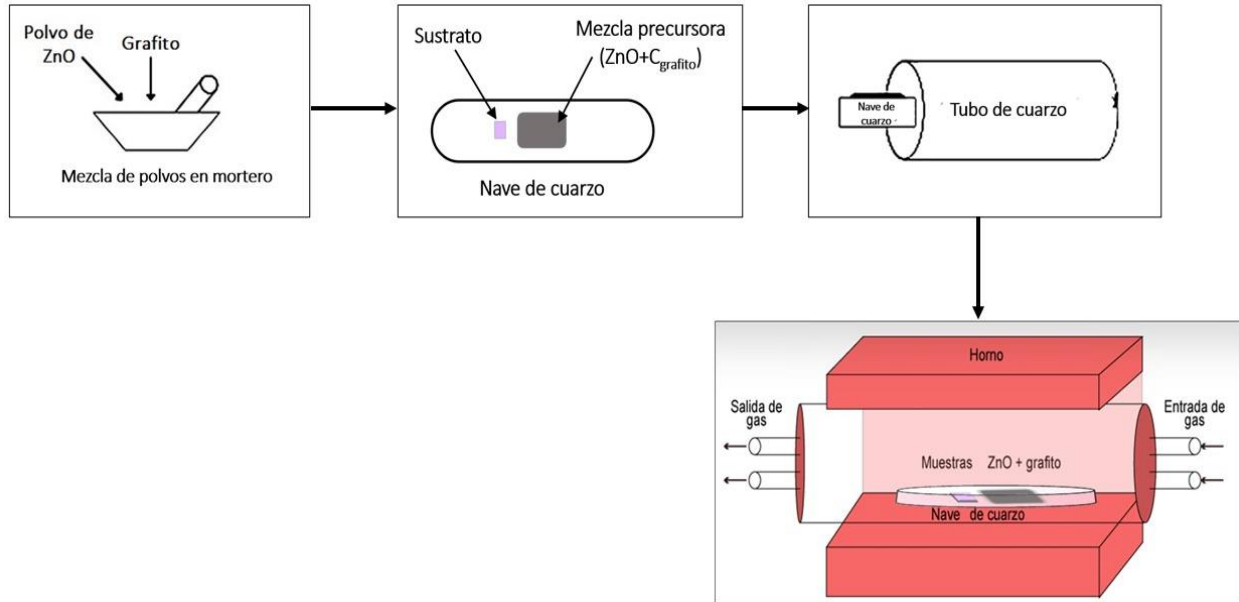


Figura 7.1. Esquema del proceso experimental para el arreglo del sistema donde crecerán los nanoalambres.

Antes de comenzar el calentamiento se realizó una purga con gas argón que se inyectó al sistema con una tasa de flujo de 60 sccm llevando la presión a un punto entre 800 y 900 mbar durante 30 min, transcurrido este tiempo el horno es calentado hasta 900°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min bajo el mismo flujo de Ar. Cuando el sistema alcanzó la temperatura establecida llevamos la presión hasta el mínimo que alcanza la bomba mecánica de equipo que se encuentra en un rango de entre 3-4 mbar, posteriormente se ajustó la tasa de flujo de Ar a 56 sccm y se introdujo gas O<sub>2</sub> con un flujo de 1.2 sccm para poder llevar a cabo la reacción carbotérmica. El calentamiento a la temperatura máxima se dejó durante 60 minutos. El flujo de oxígeno se detuvo inmediatamente después de terminar el crecimiento de nanoalambres y finalmente, el sistema fue lentamente enfriado a temperatura ambiente. Las condiciones de crecimiento quedan resumidas en figura 7.2. y la tabla 8.

Tabla 8. Condiciones del crecimiento de nanoalambres.

<b>Masa total de precursores (ZnO y C<sub>Grafito</sub>)</b>	300 mg
<b>Posición de sustratos</b>	<i>Downstream</i> (a favor del flujo)
<b>Purga</b>	Argón (30 min)
<b>Presión de trabajo</b>	Presiones mínimas que alcanza la bomba (3-3.53 mbar)
<b>Gas de trabajo</b>	Argón y Oxígeno
<b>Flujo de Ar</b>	56 sccm
<b>Flujo de O</b>	1.2 sccm
<b>Temperatura</b>	900°C
<b>Tiempo de crecimiento</b>	60 min

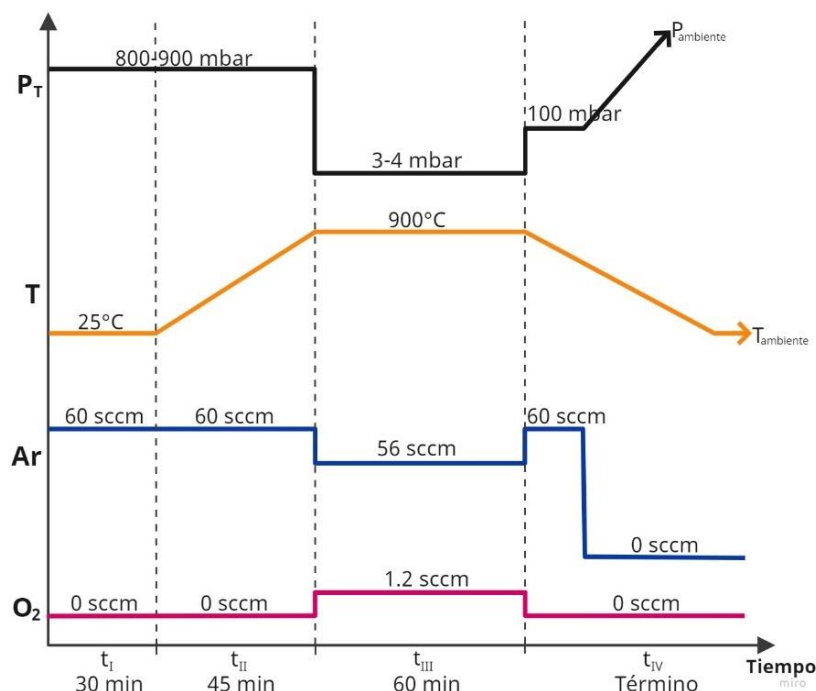


Figura 7.2. Detalle de los parámetros de crecimiento de los nanoalambres de ZnO (no se encuentra a escala).

Las superficies de los substratos aparecieron de color gris ligero después de la reacción, indicando la deposición del material.

## 7.5 Equipos de caracterización

Se realizaron diversas caracterizaciones a las muestras durante las 3 etapas. Las especificaciones de los equipos utilizados se encuentran en la tabla 9.

Tabla 9. Especificaciones de los equipos utilizados para la caracterización de muestras.

Técnica de caracterización	Equipo utilizado	Especificaciones
Difracción de Rayos X (XRD)	Difractómetro Rigaku Ultima IV	Configuración de haz rasante (para películas delgadas) Ánodo de Cu ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )
Difracción de Rayos X de polvos (XRD)	Difractómetro Bruker D8 Advance	Ánodo de Cu ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	Microscopio LEICA Stereoscan 440	
Fotoluminiscencia	Espectrómetro Acton Research, Monocromador SpectraPro 25000i.	Fuente de excitación: Láser de He-Cd marca Kimmon (325 nm, 3.82 eV y 16.2 mW) a temperatura ambiente.
Espectroscopía de Reflectancia UV-Vis	Filmetrics F10-RT-UV	Fuente de excitación: Lámpara espectral de halógeno y deuterio.

# 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## Capa Semilla: Película delgada de ZnO/Metal catalizador: Au

### ➤ *Reflectancia UV-Vis*

La película delgada de la capa semilla y la capa semilla con el catalizador de oro muestran un efecto de brillo, por ello se utilizó la reflectancia especular que es ideal para materiales con una superficie lisa y pulida como un espejo. En las siguientes figuras se muestran los espectros obtenidos de las muestras. Todas las muestras fueron crecidas en las mismas condiciones, es decir, la muestra ZnO 1, ZnO 2 y ZnO 3 son réplicas entre ellas y las muestras ZnOAu 1, ZnOAu 2 y ZnOAu 3 también son réplicas entre ellas.

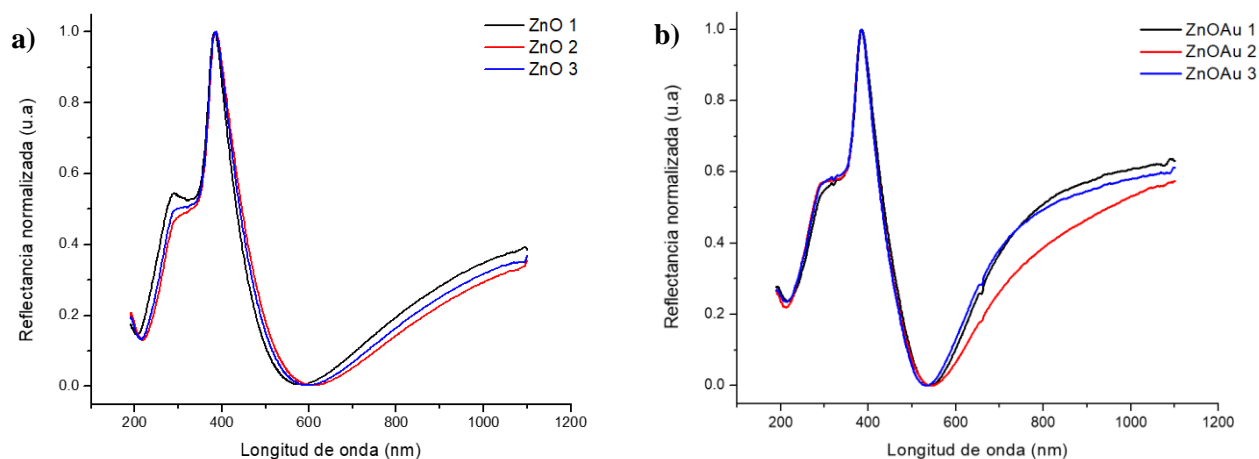


Figura 8.1. Espectros de reflectancia en el intervalo UV-vis. a) Capa semilla: película delgada de ZnO, b) Capa semilla con catalizador Au.

Podemos observar que el máximo se encuentra en un intervalo de longitud de onda de 383 y 386 nm en ambos casos, muy cercano al borde de absorción que se encuentra en 370-410 nm.

La reflectancia es una propiedad intrínseca de una superficie y se ve afectada por la rugosidad de la superficie de la película, así como por el espesor y textura de la superficie, el espectro de reflectancia para la capa semilla con el metal catalizador (figura 8.1(b)) presenta una diferencia notable en comparación con el espectro de la figura 8.1(a) donde únicamente se encuentra la capa semilla de ZnO ya que las nanopartículas metálicas de Au modifican las propiedades ópticas de reflectancia resultado de su interacción superficial con el ZnO.

Así mismo, la incorporación de la película de Au en la muestra incrementa la reflectancia notablemente en la región correspondiente al rojo. Esto se debe a que el índice de refracción del Au es muy bajo (0.20-0.75) para esta región del espectro, mientras que el índice de refracción para la capa semilla de ZnO es de (1.8-2.0), esta diferencia en los índices de refracción provoca pérdidas por reflexión en la interfaz.<sup>[42]</sup>

También el cambio en la reflectancia puede estar asociado a la resonancia superficial de plasmones de las nanopartículas de Au. Este plasmón de superficie localizado (LSP, por sus siglas en inglés) es el resultado de la interacción de la luz con la nanopartícula metálica. Se puede describir cualitativamente con un enfoque clásico simple: una nanopartícula metálica está formada por un núcleo iónico y electrones que se mueven libremente, cuando estos electrones se acoplan con un campo electromagnético, se crea en su interior un campo opuesto que induce una oscilación de las cargas cuya intensidad es máxima para la frecuencia de resonancia.

En el mismo espectro de la figura 8.1(b) se puede ver que la muestra ZnOAu 2 se encuentra un tanto diferente respecto a las otras ya que depende de la posición en la que se coloca en el equipo de sputtering al momento de depositar el Au.

### ➤ *Fotoluminiscencia*

El ZnO exhibe típicamente una emisión en el UV correspondiente a la emisión cercana al borde (NBE) y otra emisión en el visible llamada de emisión de nivel profundo (DLE) que puede ser debida a defectos en la red. En la siguiente figura se observan estos espectros para la capa semilla y la capa semilla ya con el catalizador, en los dos se observan ambas emisiones.

Igualmente, podemos observar que la capa semilla con catalizador presenta, en todos los casos, un desplazamiento de unos cuantos nanómetros hacia una longitud de onda más corta resultado de la interacción del ZnO con Au (Tabla 10).

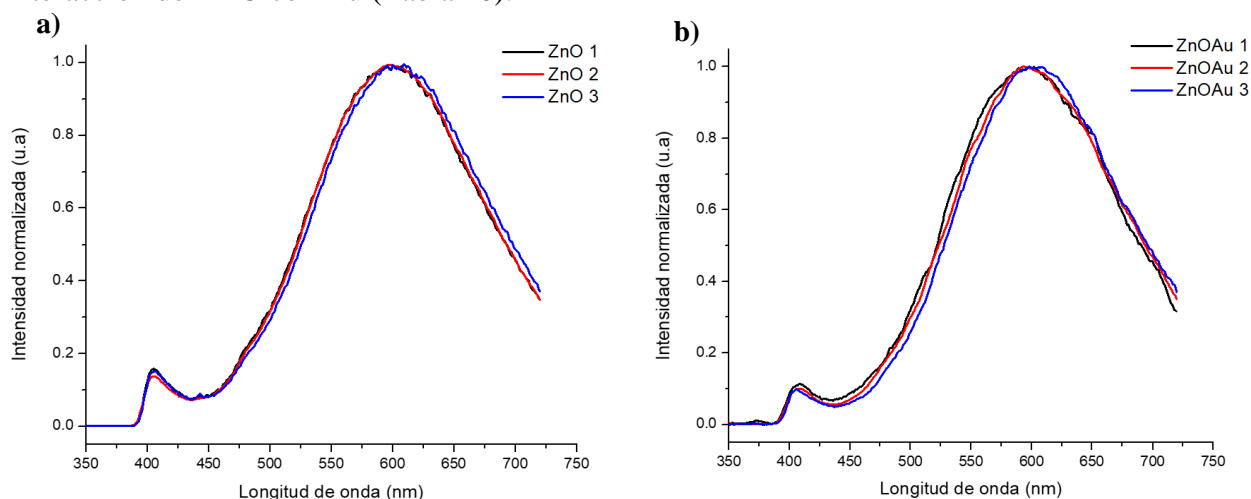


Figura 8.2. Espectros de fotoluminiscencia. a) Capa semilla: película delgada de ZnO, b) Capa semilla con catalizador Au.

Tabla 10. Longitud de onda de las emisiones de la capa semilla (ZnO) y de la capa semilla con catalizador Au (ZnOAu) de la figura 8.2.

Muestra	Centro de emisión 1 (NBE)	Centro de emisión 2 (DLE)
ZnO 1	405 nm	600 nm
ZnO 2	405 nm	600 nm
ZnO 3	405 nm	605 nm



<b>ZnO/Au 1</b>	405 nm	598 nm
<b>ZnO/Au 2</b>	405 nm	597 nm
<b>ZnO/Au 3</b>	405 nm	603 nm

➤ *Difracción de Rayos X (DRX)*

En la figura 8.3 se muestran los difractogramas obtenidos con haz rasante.

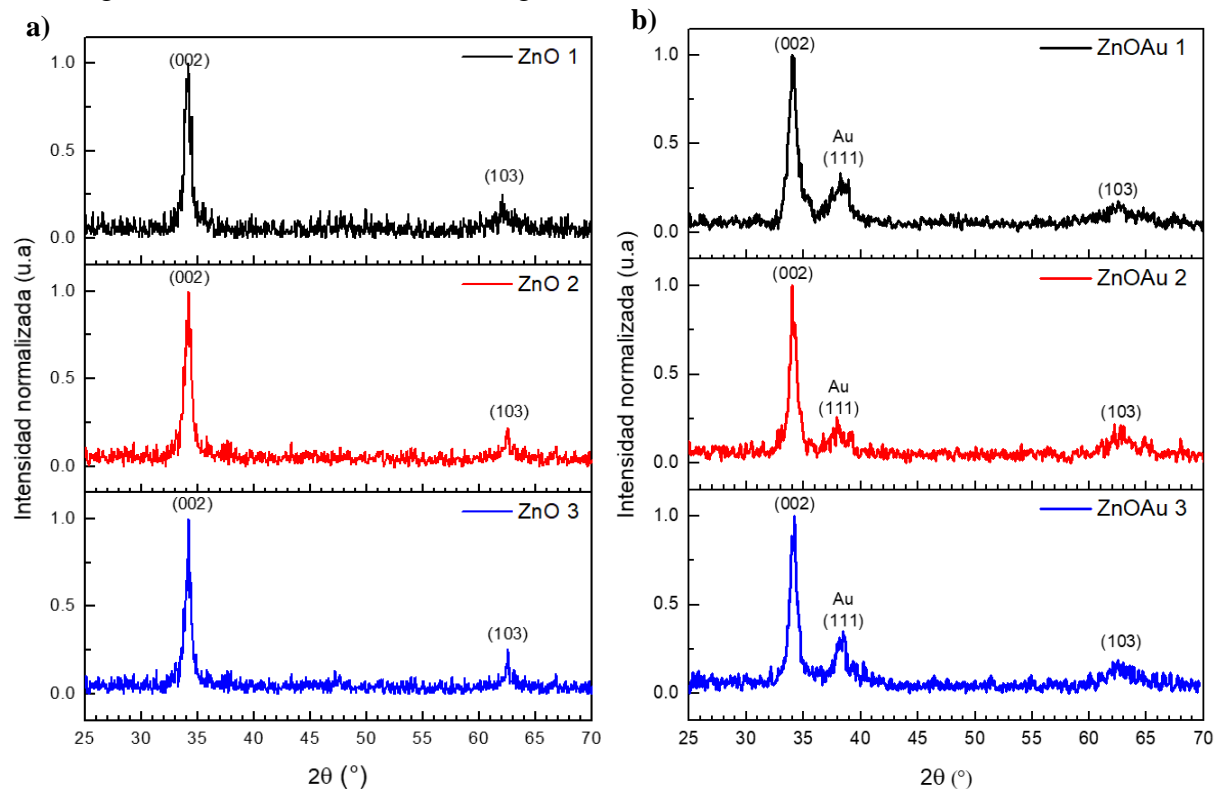


Figura 8.3. Espectro de difracción de Rayos X. a) Capa semilla: película delgada de ZnO, b) Capa semilla con catalizador Au.

Tabla 11. Posición  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ) de los picos de difracción observados en los espectros de la figura 8.3.

Muestra	$2\theta$ ( $^{\circ}$ ) ZnO (002) y ZnO (103)		$2\theta$ ( $^{\circ}$ ) Au (111)
	ZnO 1	34.16	62.06
ZnO 2	34.20	62.52	N/A
ZnO 3	34.20	62.52	N/A
ZnO/Au 1	34.14	62.62	38.22
ZnO/Au 2	34.00	62.18	38.27
ZnO/Au 3	34.20	62.50	38.35

Se observa que todas las muestras presentan patrones XRD similares. Así mismo, todas las películas delgadas presentan un pico característico de la estructura hexagonal wurtzita (*Inorganic Crystal Structure Database*, ICSD, card. No. 065122).

La capa semilla muestra ser monofásica y con base en la reflexión más intensa (002) se puede demostrar que las películas crecieron con una orientación preferencial a lo largo del plano cristalográfico (002), el cual es perpendicular a la superficie del sustrato, mientras que en un material policristalino la reflexión más intensa es la del plano (101). Otra línea de difracción de baja intensidad se encuentra presente y corresponde al plano (103).

Además, hay que resaltar que para el difractograma de la capa semilla con catalizador, en el que se encuentra presente el Au (figura 8.3(b)) se observa un pico adicional en  $2\theta = 38.2^\circ$  que corresponde al plano (111) de metal de acuerdo con JCPDS 04-0784. No obstante, este pico asociado al Au no se encuentra en las muestras de capa semilla (ZnO 1,2 y 3) por lo que se menciona N/A (no aplica) en la tabla 11.

El tamaño de grano ( $G_s$ ) de los cristales en la capa semilla y de las partículas del catalizador de Au fueron obtenidos utilizando el pico (002) de la figura 8.3(a) para el ZnO y el pico (111) de la figura 8.3(b) para el Au, estos picos fueron ajustados con la función Voigt, que es una distribución de probabilidad resultado de una convolución de la función Gaussiana y Lorentziana, para poder obtener el ancho del pico a la mitad de la máxima intensidad (*FWHM* por sus siglas en inglés). Posteriormente, se calculó el tamaño de grano con la ecuación de Scherrer:

$$G_s = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde  $K$  es el factor de forma (adimensional con un valor de 0.89),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es el ensanchamiento del pico a la mitad de la intensidad máxima (*FWHM*) en radianes y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

En su ecuación, Scherrer considera el tamaño del cristal como única fuente de ensanchamiento, por lo que el tamaño presentado solo es una aproximación ya que existen otros factores tanto instrumentales como de la muestra (tales como tensiones, defectos, etc.) que pueden estar afectando este valor de ensanchamiento. Los resultados del tamaño obtenido se presentan en la tabla 12.

Tabla 12. Resumen del tamaño de grano de la capa semilla (ZnO, utilizando el pico (002)) y del catalizador metálico (Au, utilizando el pico (111)). Los tamaños se obtuvieron con la ecuación de Scherrer y función Voigt.

Muestra	Tamaño de grano (nm)
ZnO 1	12.7
ZnO 2	12.3
ZnO 3	12.2
(Au) de ZnO 1	4.1
(Au) de ZnO 2	4.3
(Au) de ZnO 3	4.8

Además, cabe mencionar que en mediciones con incidencia rasante los valores del tamaño de grano por la fórmula de Scherrer generalmente están subestimados, pero nos da una buena aproximación. Lo anterior es debido a la configuración de haz rasante, en la cual, la imagen del detector es una representación distorsionada del espacio recíproco debido a la refracción del haz incidente de rayos X y a que aparecen patrones de dispersión superpuestos tanto de los haces incidentes como de los reflejados. Entonces los escaneos serán propensos a una ampliación, es decir, el pico de difracción tiende a ensancharse, debido a la distribución de la orientación de la muestra (a su anisotropía y a su textura), lo cual resulta en una subestimación del tamaño de grano.<sup>[43]</sup>

## **NANOALAMBRES DE ZnO**

### ➤ *Difracción de Rayos X (DRX)*

Los difractogramas obtenidos para los nanoalambres se presentan en la figura 8.4, todos los patrones fueron obtenidos también con la misma configuración de haz rasante. Estos difractogramas nos muestran que la orientación de la capa semilla de ZnO es un factor determinante sobre la orientación preferencial de las nanoestructuras crecidas sobre ella ya que crecieron preferentemente en las direcciones [002] y [103], mismas que se encuentran en los difractogramas de la capa semilla, sin embargo difieren de ella debido a que presentan picos bien definidos, de mayor intensidad y menor anchura, por lo que se puede decir que es un material más cristalino que su análogo en masa.

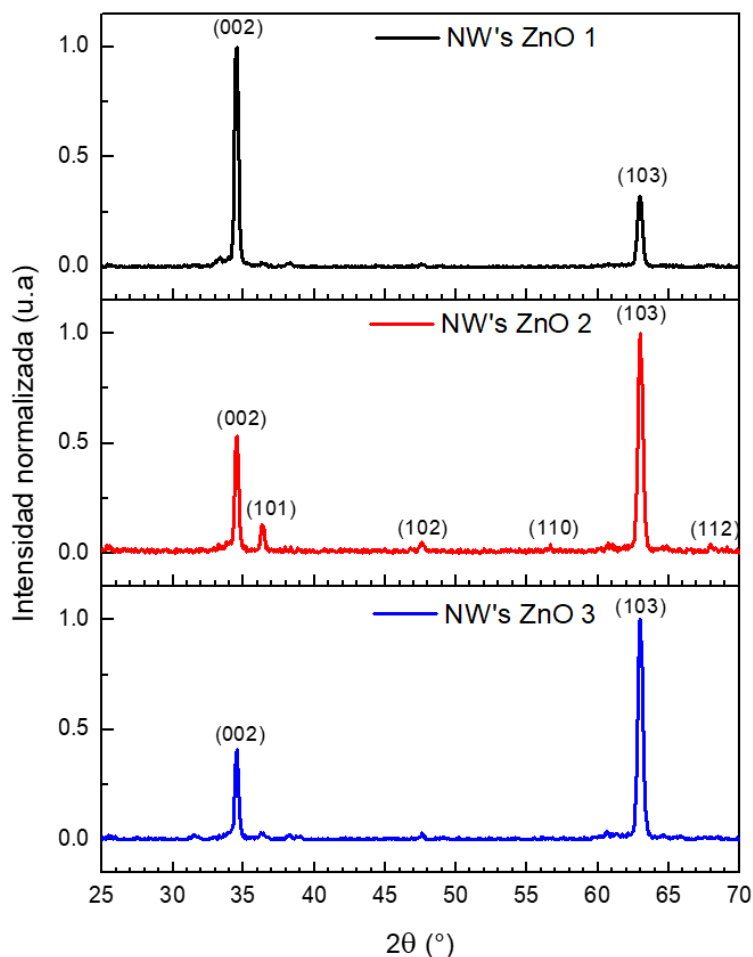


Figura 8.4. Difractogramas de los nanoalambres obtenidos. De arriba hacia abajo (Relación ZnO:C): i) NW's ZnO 1 (1:1), ii) NW's ZnO 2 (1:2), iii) NW's ZnO 3 (2:1).

Cabe destacar que en la capa semilla el pico dominante es el (002), sin embargo, para las muestras obtenidas, únicamente la muestra NW's ZnO 1 (Relación 1:1) presenta el mismo pico dominante, las otras dos muestras presentan mayor intensidad en el pico (103). Considerando que el proceso es impulsado principalmente por la termodinámica (teniendo en cuenta que el crecimiento se da en condiciones cercanas al equilibrio), es posible que esta diferencia radique en que el modo de crecimiento preferido (la orientación de los nanoalambres) será el que minimice la energía libre total, sin embargo, los efectos cinéticos dictan las tasas del proceso de los varios pasos involucrados en el crecimiento y pueden desempeñar un papel clave durante el crecimiento afectando las propiedades y la calidad general de las nanoestructuras. En este sentido, al aumentar la cantidad de C o de ZnO en la mezcla precursora, la velocidad de reacción carbotérmica aumenta ocasionando un cambio en la orientación de crecimiento preferido del nanoalambre.

Así mismo, conviene enfatizar que recientes estudios realizados en el grupo de investigación, la alta intensidad observada para la reflexión (103) en los difractogramas de la figura 8.4 parece estar relacionada con la configuración de haz rasante pues el ángulo entre los planos (103) y (002) está en 31.860 que coincide con el ángulo de Bragg del plano (103) que es de 31.540 si el plano (002)

es paralelo a la superficie. De este modo, la reflexión (103) también corresponde a los nanoalambres crecidos en la dirección  $c$ , es decir, es equivalente a la orientación preferencial (002) del plano paralelo a la superficie.<sup>[44]</sup>

Aunque es posible que las nanoestructuras son monocristalinas, los patrones XRD muestran un comportamiento policristalino debido a su orientación aleatoria.

Por otro lado, la disminución en el ensanchamiento de los picos de difracción se asocia a la posible existencia de tensiones en la estructura debidas a defectos en la red (las cuales podemos comprobar viendo el espectro de PL de la figura 8.11, presentado en la sección de fotoluminiscencia en el cual la emisión debida a defectos incrementa notablemente).

Así mismo, se muestra un pequeño desplazamiento en la posición de los picos de difracción, este desplazamiento se da hacia ángulos mayores y es observado en todas las muestras de nanoalambres como se muestra en las siguientes figuras.

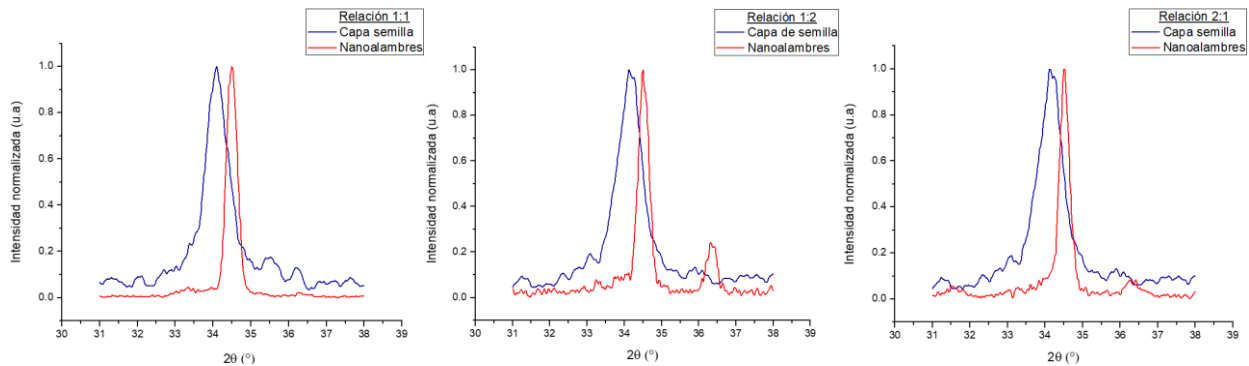


Figura 8.5. Desplazamiento y disminución del ensanchamiento del pico de difracción (002).

Este desplazamiento puede ser atribuido al incremento de defectos (que concuerda con las tensiones en la red antes mencionadas), en este caso nos referimos mayoritariamente a defectos puntuales como vacancias de oxígeno y vacancias de zinc que tienen la menor energía de formación y que además siempre son encontrados en las nanoestructuras de ZnO, estos defectos pueden ser causantes de la disminución o el aumento de la tensión de la red, en las figuras mostradas anteriormente se puede ver que el cambio es hacia ángulos mayores por consiguiente es posible decir que hay una mayor tensión en la red de nanoalambres en comparación con la capa semilla llevando a una contracción de la misma.

### ➤ *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)*

La figura 8.6. muestra las imágenes de la morfología de la superficie de las nanoestructuras, obtenidas con electrones secundarios.

A simple vista se puede notar que la densidad de los nanoalambres de ZnO es mayor cuando la masa del ZnO en el polvo precursor es igual o mayor que la masa del C, mientras que la densidad de la nanoestructura en forma de nanoalambres de ZnO disminuye con el aumento de la masa de C. De lo anterior también nos percatamos que las muestras NW's ZnO 1 (relación 1:1) y NW's ZnO 3 (relación 2:1) tienen similitud en su morfología, siendo la muestra NW's ZnO 2 (relación 1:2) totalmente diferente a ellas. Además, en todos los casos, vemos que las nanoestructuras se alinearon aleatoriamente sobre los sustratos.

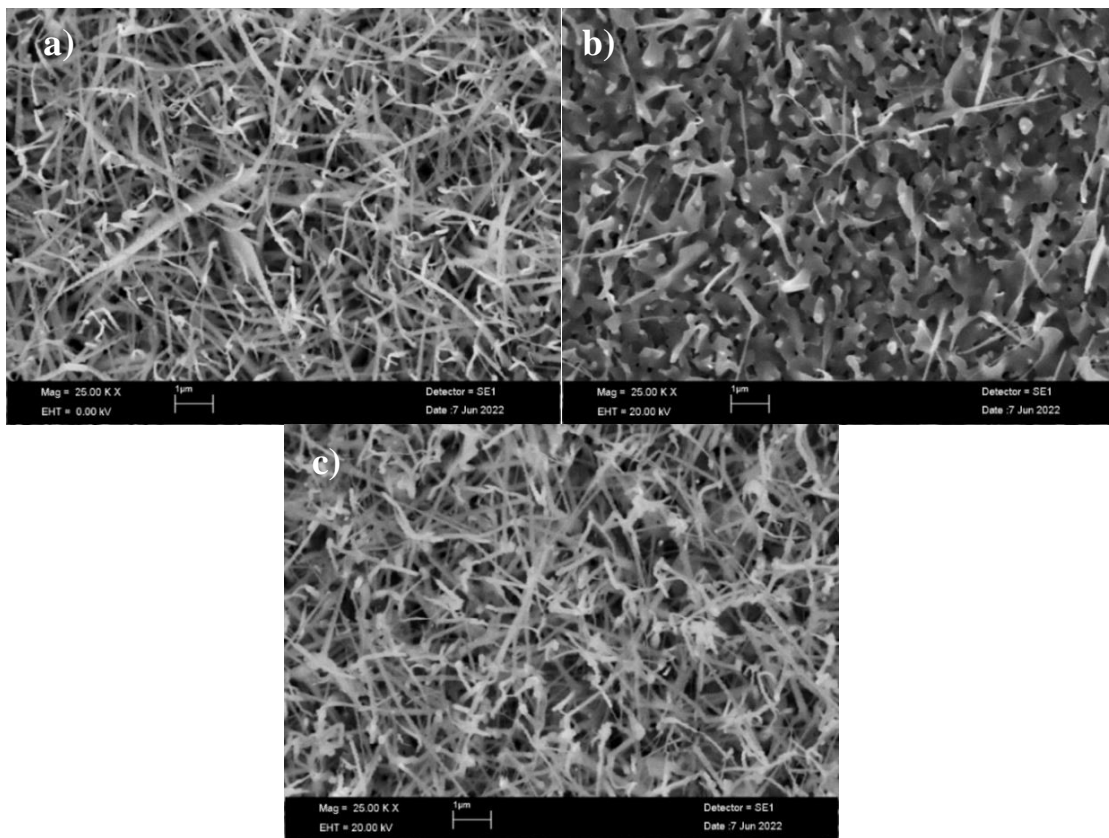


Figura 8.6. Imágenes SEM vista superior obtenidas con electrones secundarios de las nanoestructuras. a) NW's ZnO 1 (Relación 1:1), b) NW's ZnO 2 (Relación 1:2), c) NW's ZnO 3 (Relación 2:1).

Por otro lado, en las imágenes presentadas en la figura 8.7 se muestra la sección transversal de las muestras, obtenidas con electrones retrodispersados, donde se observa claramente la estructura sólida de todo el sistema: sustrato de Si/capa semilla ZnO/nanoalambre ZnO/Au en la punta.

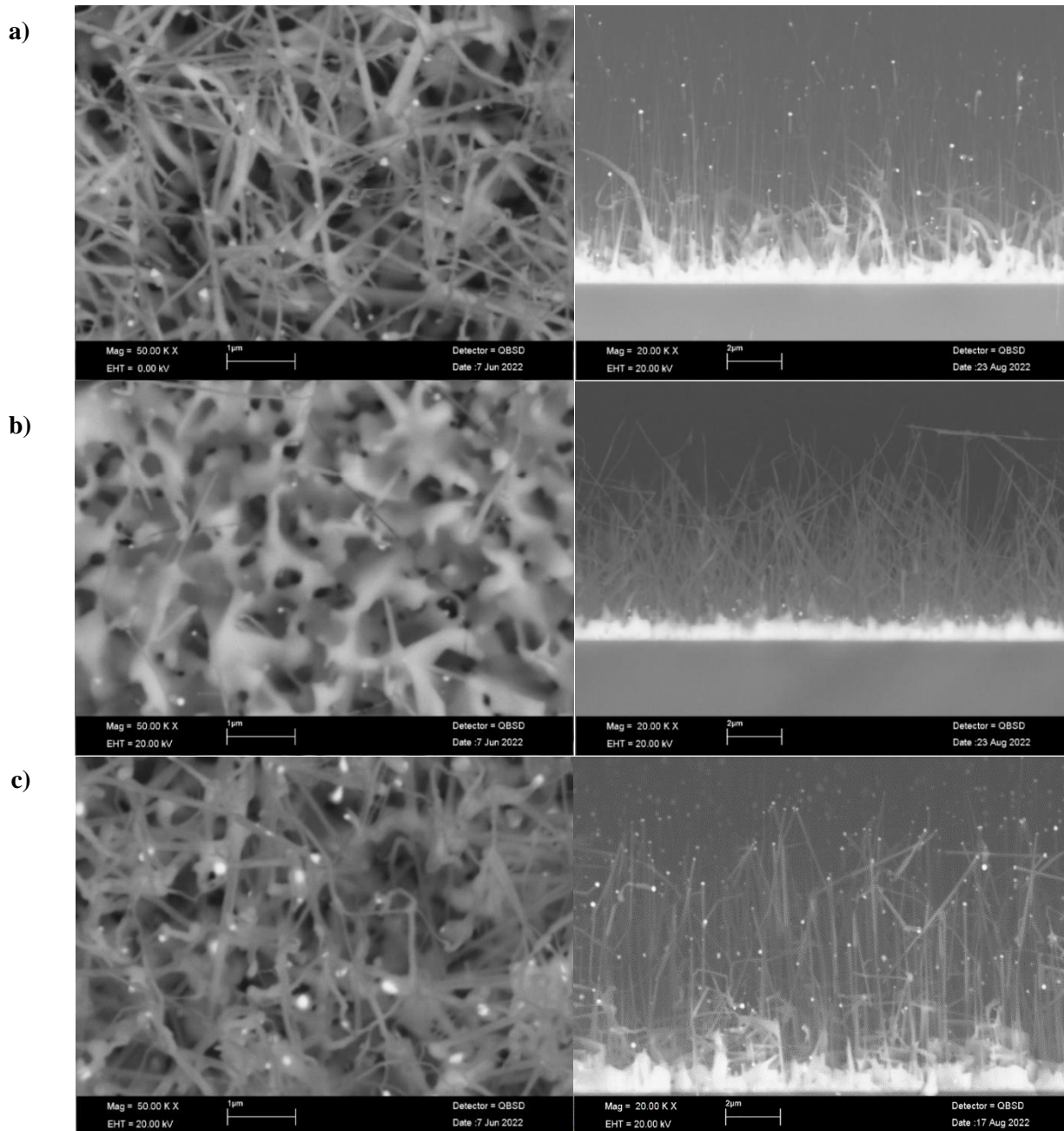


Figura 8.7. Imágenes SEM obtenidas con electrones retrodispersados de las nanoestructuras obtenidas. En la izquierda se presenta la vista superior, mientras que a la derecha se observan la sección transversal. a) NW's ZnO 1 (Relación 1:1), b) NW's ZnO 2 (Relación 1:2), c) NW's ZnO 3 (Relación 2:1).

Al igual que para las imágenes obtenidas con electrones secundarios, en las figuras 8.7(a) y 8.7(c) obtenidas con electrones retrodispersados se observa que las muestras NW's ZnO 1 (relación 1:1) y NW's ZnO 3 (relación 2:1) tienen similitud en su morfología. También, en ambos casos se puede notar diferencia en la composición de las imágenes donde se aprecia una “esfera” brillante en la punta del nanoalambre, este brillo ha sido asociado por diversos investigadores a cada una de las

gotas de Au, aunque es necesario realizar otro tipo de caracterizaciones y análisis composicionales para poder comprobarlo (por ejemplo las técnicas de XPS, TEM y/o STEM). En el supuesto caso de que este brillo corresponda al Au, será un indicador de que los nanoalambres crecieron mediante el mecanismo VLS donde el catalizador Au permanecerá en la punta a medida que el nanoalambre se alarga, la fuerza impulsora del proceso de desplazamiento de las gotas del catalizador de Au hacia la parte superior del nanoalambre durante el crecimiento es el exceso de energía libre proporcionada por la superficie exterior de la gota, así como efectos de tensión superficial.

Cabe destacar que para la muestra NW's ZnO 2 no se observa este brillo en la superficie, así pues, se puede decir que estas nanoestructuras no crecieron mediante un mecanismo VLS sino más bien se le atribuye a un mecanismo VLS combinado con VS, donde las gotas del catalizador Au quedaron en la parte inferior (Figura 8.7(b)) y se explicara en la sección de mecanismo de crecimiento.

Como se mencionaba anteriormente, la muestra NW's ZnO 2 presenta muchas diferencias morfológicas en comparación con las otras 2, ya que no hay una distribución uniforme de nanoestructuras y solo se alcanzan a observar pocos nanoalambres formados, de estos algunos son muy cortos y otros muy largos que incluso se alcanzan a doblar. Así mismo, de vista superior se puede ver una acumulación del material que resulta en una especie de estructuras irregulares, pero no la formación de nanoalambres; esta morfología se puede explicar con base en la velocidad a la que los átomos de Zn se difunden en la gota catalizadora cuando la temperatura se mantiene constante y se modifica la cantidad de C, pues se sabe que el grado de sobresaturación del vapor de Zn es un factor que determina la morfología de crecimiento prevaleciente (como se explicará más adelante en el mecanismo de crecimiento).

Además, si se observa el difractograma de esta muestra en la figura 8.4, cuando se aumentó la cantidad de grafito es posible observar la presencia de picos de baja intensidad correspondientes a los planos cristalográficos (101), (102), (103), (112) y (004). La presencia de estos, específicamente del (101) parece estar asociado a la orientación que siguieron las nanoestructuras durante el crecimiento y por lo tanto a la forma irregular que obtuvieron, además en esta muestra se observa una menor densidad de nanoalambres, consistente con lo que nos dice Biswas M.<sup>[45]</sup>

Para la muestra NW's ZnO 3 se alcanza a percibir que algunos de los nanoalambres formados se encuentran torcidos y tienen forma de cono, pues se observa una disminución del diámetro a lo largo del eje con el mayor diámetro en la base, es decir, el diámetro de algunos se reduce gradualmente desde la base hasta la punta. Esto puede deberse al cambio en el ángulo de contacto de la gota de catalizador, este ángulo es grande cerca de la base (sustrato) y disminuye gradualmente a medida que el nanoalambre se alarga. Por lo tanto, una de las razones de la disminución del diámetro de los nanoalambres con la longitud, es decir, la disminución gradual, es la reducción del tamaño del catalizador en la punta a medida que avanza el crecimiento.<sup>[46]</sup> Este tipo de nanoestructuras ha sido reportado anteriormente, en donde indican que una mayor cantidad de polvo de Zn produjo NW's de ZnO largos y cónicos<sup>[47]</sup>, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en este experimento.



Para todas las muestras se observa también la formación de algunas paredes entre los nanoalambres. En un artículo de Wenjie Mai, et al. (2008)<sup>[48]</sup> se da la explicación de que el catalizador residual de Au que se encuentra en la parte inferior de los nanoalambres alineados provoca que se favorezca el crecimiento en la dirección  $[01\bar{1}0]$  de los nanoalambres. Al crecer en esta dirección las nanoestructuras se convertirán en nanoláminas triangulares, estas nanoláminas triangulares podrían encontrarse con otras nanoláminas o nanoalambres y dar lugar a la formación de nanoparedes interconectadas. Este mecanismo de crecimiento propuesto se ha explicado visualmente en un diagrama esquemático que se muestra en la figura 8.8.

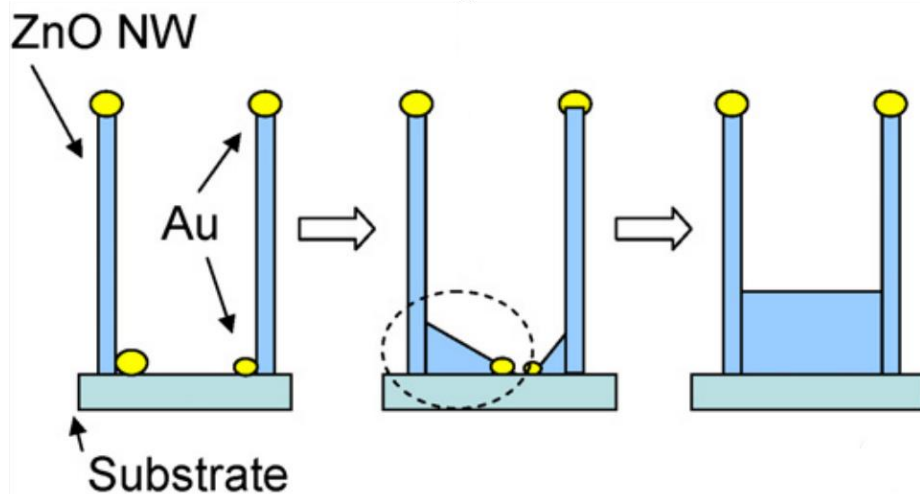


Figura 8.8. Diagrama esquemático que demuestra el mecanismo de crecimiento de las nanoparedes.<sup>[48]</sup>

Los diámetros y las longitudes de los nanoalambres fueron obtenidos del análisis de las imágenes SEM con el programa ImageJ. Se muestran dos tipos de figuras, la figura 8.9 corresponde a vista superior de nanoalambres y la distribución de los diámetros obtenidos, mientras que en la figura 8.10 se presenta la distribución de las longitudes obtenidas para cada muestra mediante las imágenes que muestran la sección transversal.

En la siguiente tabla se resumen los diámetros y longitudes promedio de los nanoalambres obtenidos.

Tabla 13. Diámetros y longitudes de las muestras obtenidas con diferente relación ZnO:C<sub>grafito</sub> masa/masa.

Muestra	Relación (ZnO:C)	Diámetro (nm)	Longitud (nm)
1	1:1	83.5 ± 2.9	7372.0 ± 57.8
2	1:2	50.3 ± 2.2	6985.0 ± 178.6
3	2:1	98.9 ± 1.1	9174.8 ± 133.2

Con respecto al tamaño de los nanoalambres, se sabe que está controlado por el espesor de la película de Au<sup>[19]</sup>, sin embargo, pueden existir otros factores que modifiquen el tamaño, por

ejemplo, en nuestro caso podemos notar que la proporción de la mezcla precursora ZnO:C afecta tanto el diámetro como la longitud de los nanoalambres formados.

Creemos que la diferencia en los tamaños está relacionada con la tasa de crecimiento de los nanoalambres, que a su vez relaciona con la cantidad de precursores formados del polvo ZnO + C.

Visiblemente se puede observar que los nanoalambres más largos y de un mayor diámetro fueron producidos con la mezcla 2:1 (figura 8.9(c) y 8.10(c)). Estos nanoalambres al tener un diámetro más grande y una longitud mayor pueden llegar a doblarse. En el caso de la muestra NW's ZnO 1 (Relación 1:1), toda la fuente de zinc se consumió en un período de tiempo muy corto, lo que resultó en nanoalambres de ZnO con diámetros y longitudes uniformes y se puede corroborar en el difractograma del polvo precursor residual presentado en la figura 8.22 al final del análisis de resultados. Las muestras NW's ZnO 1 y NW's ZnO 3 parecen ser similares pero diferentes en tamaño, esto se atribuye a la cantidad de Zn vapor que fue producido durante la reacción carbotérmica.

Así mismo los nanoalambres de la figura 8.10(b) de la muestra NW'S ZnO 2 (Relación 1:2) se observa que los nanoalambres formados son muy largos, afilados y que generalmente se doblan. Además de mostrar un crecimiento totalmente aleatorio y un diámetro significativamente menor.

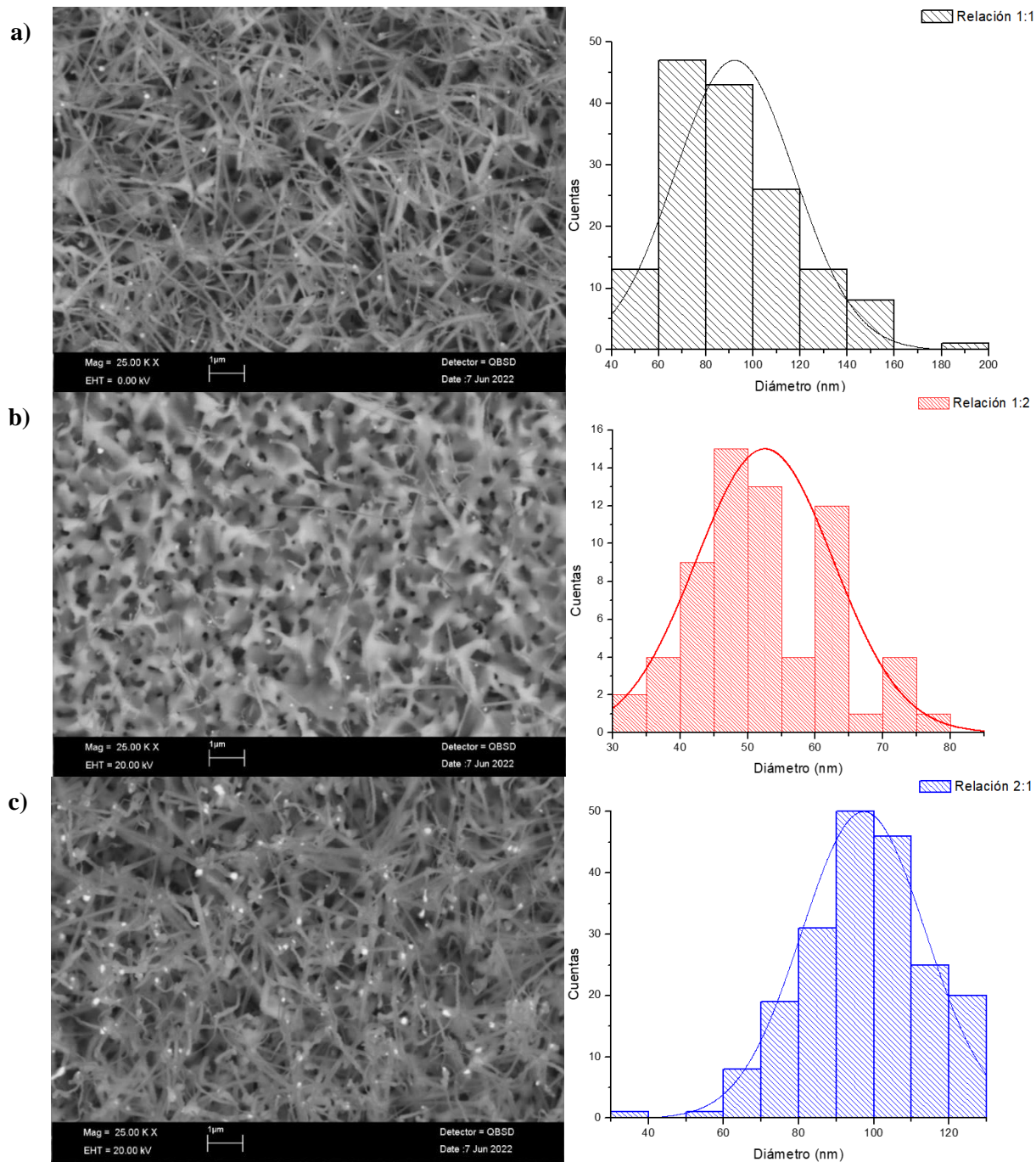


Figura 8.9. A la izquierda imágenes SEM vista superior obtenidas con un detector BSE, a la derecha histogramas del diámetro de las muestras obtenidas a distintas relaciones ZnO:C<sub>grafito</sub>. a) NW's ZnO 1 (Relación 1:1), b) NW's ZnO 2 (Relación 1:2), c) NW's ZnO 3 (Relación 2:1).

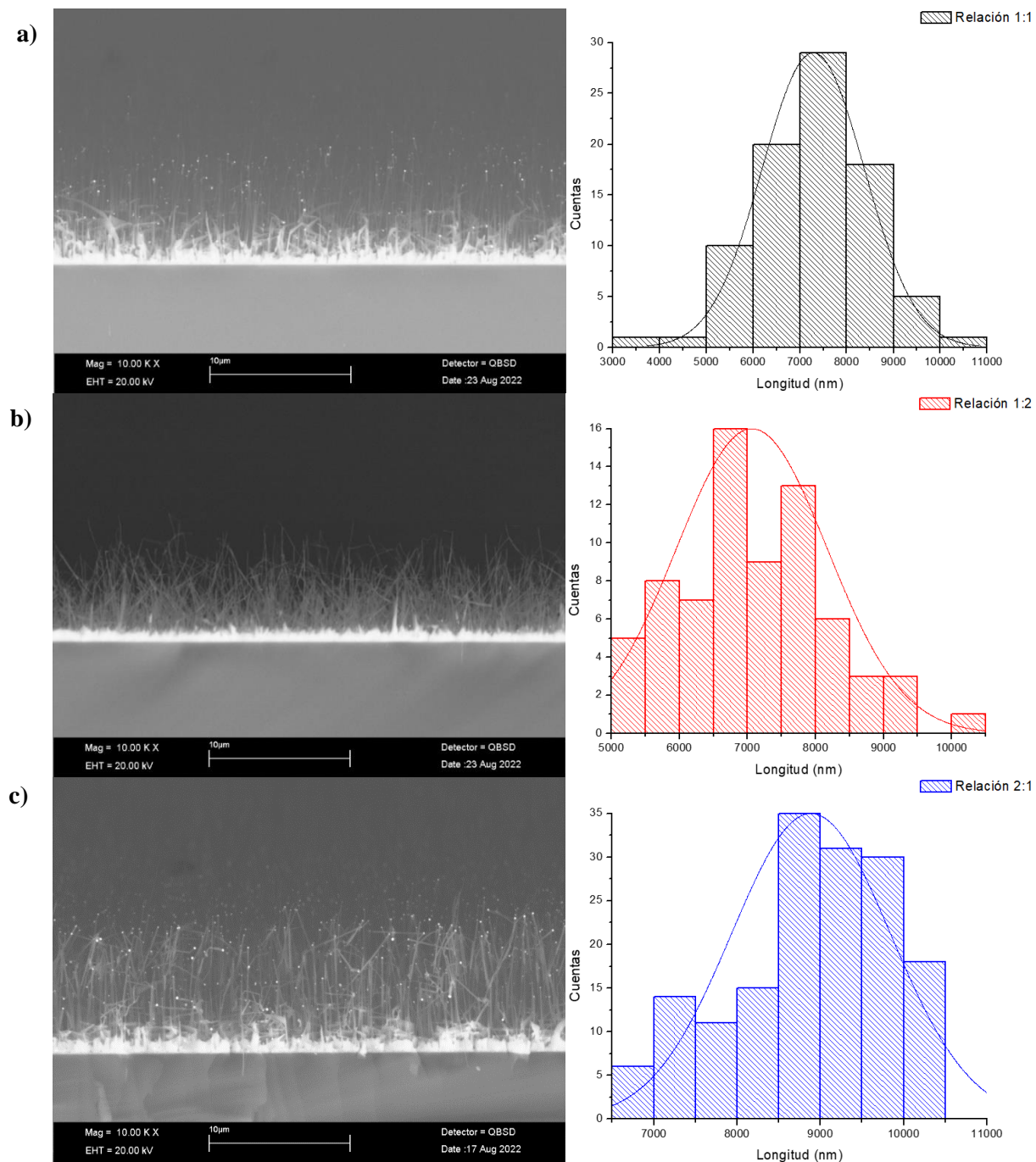


Figura 8.10. A la izquierda imágenes SEM en sección transversa obtenidas con un detector BSE, a la derecha histogramas de la longitud de las muestras obtenidas a distintas relaciones ZnO:C<sub>grafito</sub>. a) NW's ZnO 1 (Relación 1:1), b) NW's ZnO 2 (Relación 1:2), c) NW's ZnO 3 (Relación 2:1).

## ➤ Fotoluminiscencia

Cuando un NW es fotoexcitado, se forman pares de electrón-hueco (excitones) que se recombinan dando lugar a la emisión de fotones. Como se comentó con anterioridad las propiedades de un material se modifican a escala nanométrica, en este caso la relación entre la luz ultravioleta y la luminiscencia verde producida por el ZnO se vuelve más complicada, lo cual tiene consecuencias en las características de su espectro fotoluminiscente.

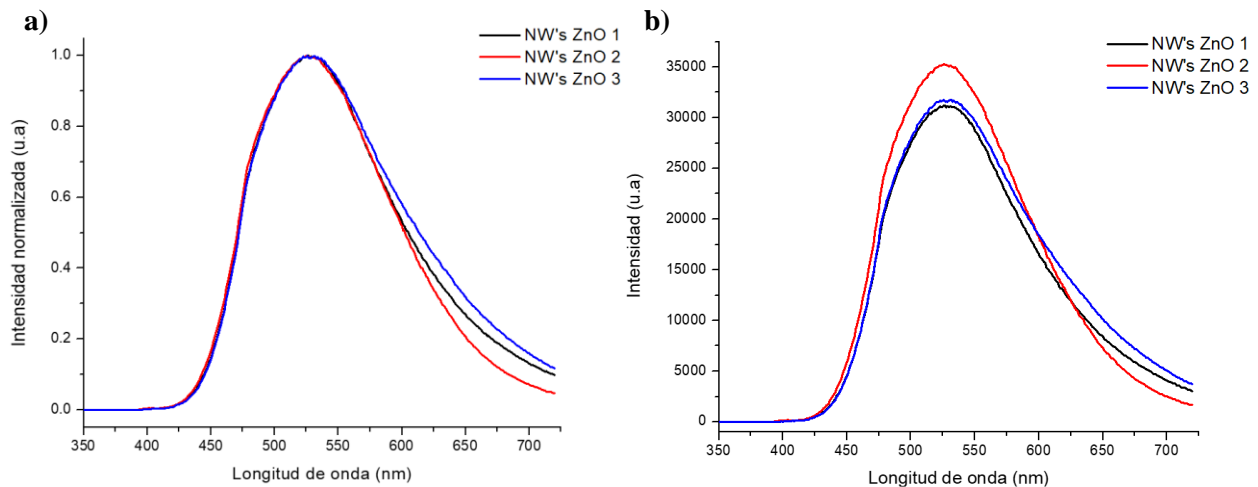


Figura 8.11. Espectros de fotoluminiscencia de las nanoestructuras obtenidas. a) Espectros normalizados, b) Espectros obtenidos.

Los espectros fotoluminiscentes de las nanoestructuras de ZnO obtenidos se caracterizan por una emisión cercana al borde de banda (de sus siglas en inglés, NBE: Near Band Edge) en la región UV y es llamada así porque está localizada cerca de su borde de absorción (3.35 eV o 370 nm). La NBE es estrecha y débil para la capa semilla (como se observó anteriormente en la figura 8.2.), mientras que para los nanoalambres apenas se alcanza a percibir, es debida a la recombinación radiativa directa de un electrón y un hueco ocasionada por vacantes de electrones, es decir, transiciones excitónicas.

La siguiente emisión observada es de bandas de niveles profundos (DLE por sus siglas en inglés, Deep Level Emission) localizada en la región visible, bastante intensa y significativamente más amplia, esta es generada principalmente por la recombinación radiativa de los electrones atrapados en los defectos de la estructura cristalina del semiconductor, en otras palabras, se origina de los defectos de la red cristalina. Pero también, un aspecto clave es que las nanoestructuras, al tener una gran relación superficie-volumen, modifican en gran medida la emisión DLE ya que entran en juego efectos superficiales que afectan fuertemente los procesos de fotoluminiscencia.

La formación de los defectos puntuales en la red del ZnO depende de las condiciones a las cuales crecieron los nanoalambres, en este caso, por ejemplo, condiciones ricas en zinc o en carbono (que conduce a un ambiente rico en oxígeno) o un intermedio entre las dos. Entre los defectos a los cuales son atribuidos las emisiones se encuentran: vacancias de oxígeno ( $V_O$ ), vacancias de zinc

( $V_{Zn}$ ), oxígeno intersticial ( $O_i$ ), zinc intersticial ( $Zn_i$ ).<sup>[49]</sup> Pero analizaremos con un poco de detalle a continuación.

En la figura 8.11. se muestra el espectro PL de las muestras de las nanoestructuras obtenidas, donde la banda de emisión DLE está centrada en el color verde 528 nm (2.35 eV). Esta banda ancha es a menudo una superposición de las emisiones de una serie de vías de recombinación radiativa, de ahí que diversos autores estén de acuerdo en que el ZnO exhibe una química de defectos muy compleja y se han sugerido diferentes defectos como origen de varias emisiones visibles.<sup>[50,51]</sup> Lo anterior lo podemos comprobar con un análisis detallado del pico DLE obtenido. En la figura 8.12. se presenta la deconvolución de la curva que se realizó con el programa Fityk, en ella identificamos que todas las muestras presentan 4 componentes dentro de la DLE y de esta manera podemos demostrar su naturaleza multicomponente.

La emisión en el verde es la más común y muchas hipótesis han sido propuestas para explicarla. Sin embargo, mayormente se atribuye a transiciones de las vacancias de oxígeno ( $V_O$ )<sup>[40]</sup> y átomos de Zn intersticiales ( $Zn_i$ ) a la banda de valencia<sup>[52]</sup>, no obstante, el  $Zn_i$  tiene una energía de formación muy alta por lo que es posible que solo se encuentre en muy bajas concentraciones y que no contribuya significativamente a la fotoluminiscencia.<sup>[51]</sup> La asignación de la emisión verde a la vacancia de oxígeno está basada en trabajos previos de Vanheusden et al.<sup>[53]</sup> y sigue siendo muy común en la actualidad.

Las emisiones en 483 nm (2.56 eV) y en 522 nm (2.37 eV) son atribuidas comúnmente a la transición entre la banda de conducción (BC) y antisitios de oxígeno ( $O_{Zn}$ ).<sup>[54,55]</sup>

La emisión en el verde-amarillo 573 nm a 575 nm de las 3 muestras (2.15-2.16 eV) tiene origen en la transición que se da entre la BC y un complejo  $V_OZn_i$ , formado por una vacancia de oxígeno y un Zn intersticial<sup>[55]</sup>; sin embargo, otros autores lo atribuyen a la transición que involucra el intersticio de oxígeno, ya que una molécula de  $O_2$  puede ser adsorbida en la superficie del ZnO, donde se disocia en átomos de O que ingresan a la red como  $O_i$  cargado negativamente.<sup>[56]</sup>

Las bandas en 649 nm, 637 nm y 636 nm corresponden a emisiones en el color naranja debidas a la transición desde la banda de valencia (BV) hacia un nivel originado por una vacancia ionizada de O ( $V_O^+$ ).

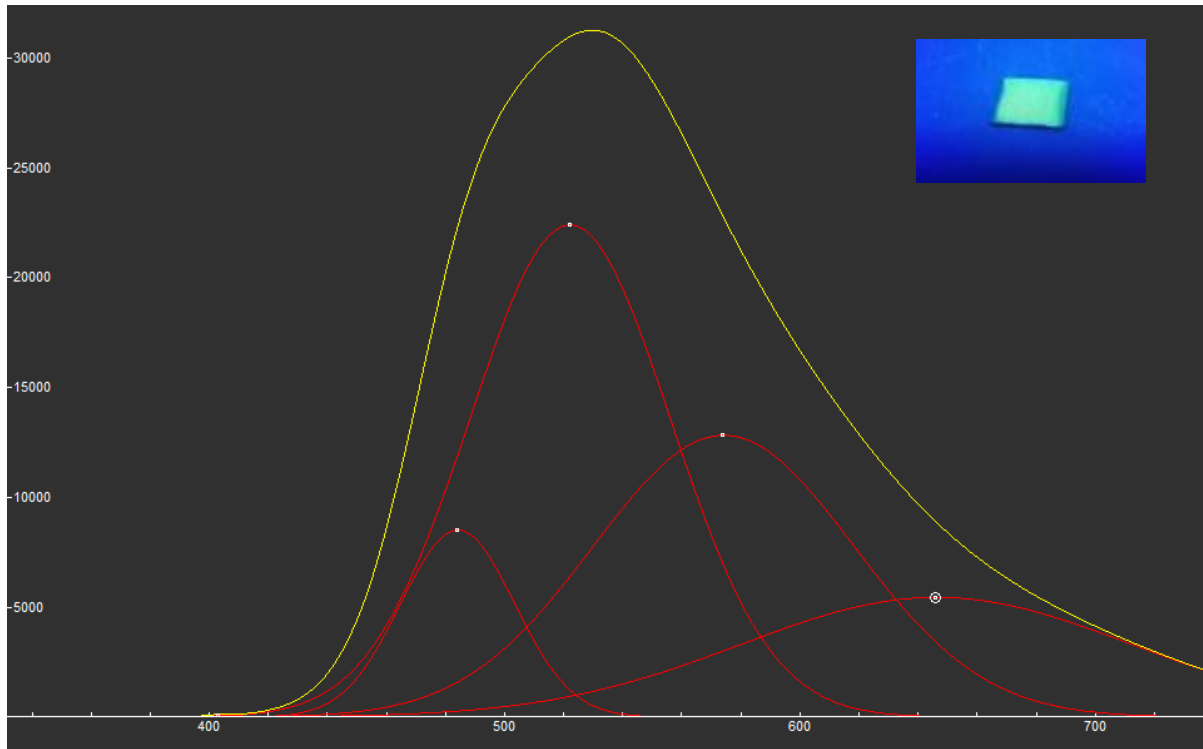


Figura 8.12. Ejemplo de la deconvolución del espectro de fotoluminiscencia de las nanoestructuras que demuestran su naturaleza multicomponente. (Obtenido con el programa Fityk)

Tabla 14. Deconvolución del espectro PL ajustado mediante curvas Gaussianas con el programa Fityk para demostrar la naturaleza multicomponente de la emisión

Muestra	Emisión		
	NBE	DLE	
1	403 nm	528 nm	484 nm
			522 nm
			573 nm
			646 nm
2	402 nm	527 nm	482 nm
			521 nm
			571 nm
			618 nm
3	403 nm	528 nm	483 nm
			523 nm
			575 nm
			637 nm

En principio, en la muestra 3 que fue crecida en condiciones ricas en Zn, las vacancias de oxígeno ( $V_O$ ), Zn intersticial ( $Zn_i$ ) y antisitios de Zn ( $Zn_O$ ) deberían predominar, entre estas la energía de formación sigue la siguiente secuencia  $V_O < Zn_i < Zn_O$  donde la vacancia de oxígeno tiene la energía de formación más baja y en efecto se observa una mayor intensidad y desplazamiento en la longitud

de onda de 652 nm del espectro respecto a las otras 2 lo que nos indica su mayor número de vacancias de O. Mientras que para la muestra 2 que fue crecida en un ambiente rico en grafito y en oxígeno, las vacancias de Zn ( $V_{Zn}$ ) y los intersticios de O ( $O_i$ ) y antisitios de O ( $O_{Zn}$ ) tendrían que contribuir mayormente, lo cual también concuerda con los espectros obtenidos donde tiene la mayor intensidad entre 484 y 522 nm que están asociados a antisitios de O.

En la figura 8.13 se muestran los espectros de emisión fotoluminiscente en las tres etapas llevadas a cabo en la metodología: el deposito de la capa semilla, el deposito del catalizador de Au y finalmente el crecimiento de los nanoalambres. En esta figura podemos observar el desplazamiento de la fotoluminiscencia observada para las nanoestructuras en comparación con el de la capa semilla, es posible que este desplazamiento hacia el azul de la emisión de nivel profundo sea efecto de la morfología y de la superficie (pues recordemos que las estructuras de tamaño nanométrico tienen una mayor área superficial) de los nanoalambres, así como de los defectos que se generaron durante el crecimiento. Lo anterior implica que cambien las propiedades electrónicas del material desplazándolo a una longitud de onda más corta y proporcionándole una naturaleza multicomponente.

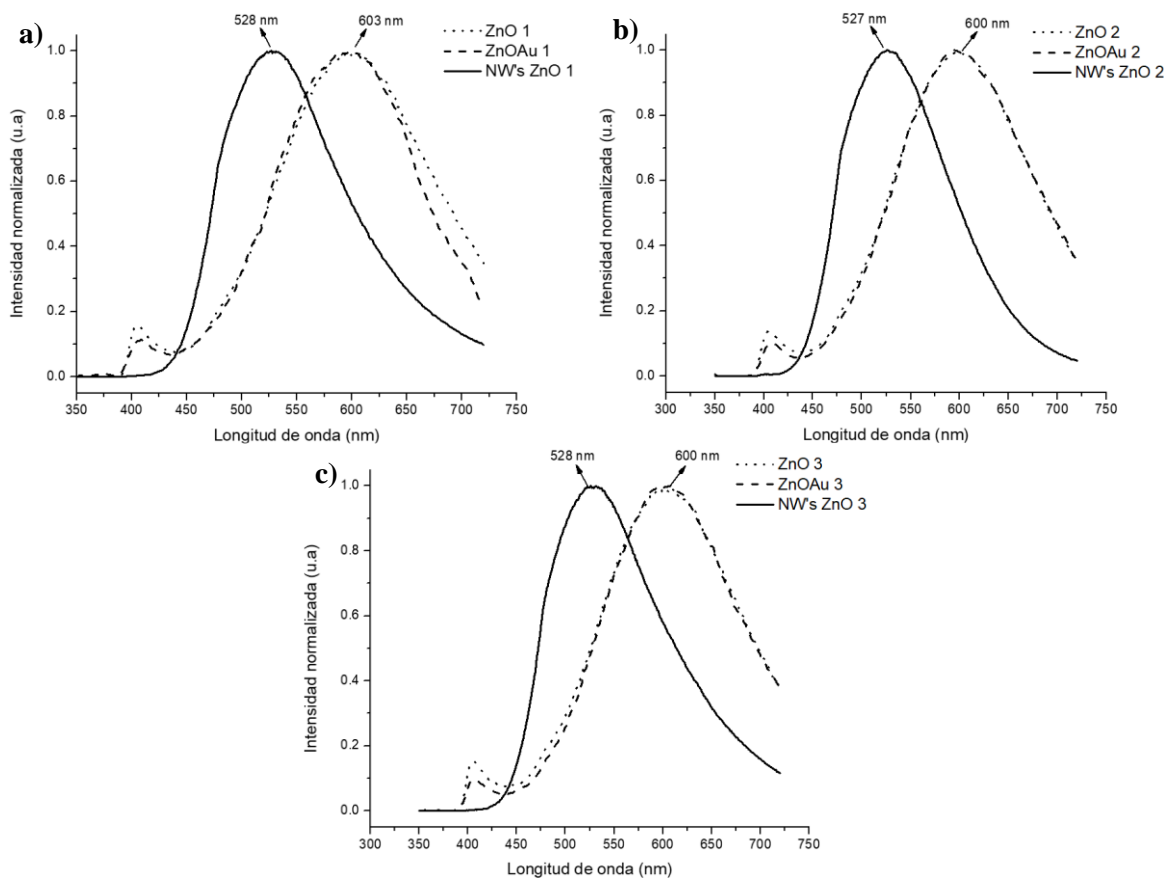


Figura 8.13. Espectros que muestran las emisiones fotoluminiscentes de las tres etapas llevadas a cabo para cada muestra. a) Relación 1:1, b) Relación 1:2, c) Relación 2:1



De igual manera se analizó la relación entre la intensidad espectral de las bandas NBE y DLE de los espectros de fotoluminiscencia, esta relación se utiliza para estimar la contribución de la recombinación debido a los niveles de defectos.<sup>[51]</sup> En la tabla 14 se muestra la relación de los espectros de nuestras muestras en las tres etapas.

*Tabla 15. Relaciones de intensidad NBE a DLE de los espectros de PL.*

<b>Muestra</b>	<b>Capa Semilla (ZnO)</b>	<b>Metal catalizador (ZnOAu)</b>	<b>Nanoestructuras (NW's ZnO)</b>	<b>Relación m/m (ZnO:C)</b>
<b>1</b>	0.159	0.121	0.003	1:1
<b>2</b>	0.145	0.100	0.005	1:2
<b>3</b>	0.153	0.099	0.003	2:1

Sabiendo esto, se observa claramente que la capa semilla tiene la menor contribución de defectos, para la capa semilla con catalizador disminuye la relación NBE/DLE producto del aumento de defectos superficiales que se atribuyen a la incorporación del Au.

Por el contrario, para las nanoestructuras, la débil y casi nula intensidad de la banda NBE mostrada anteriormente en los espectros de PL indica una recombinación rápida de los portadores de carga en un estado de energía generados por defectos que se confirma con la baja relación NBE a DLE (mostradas en la tabla 14) sugiriendo una alta concentración de defectos en el material. Lo anterior puede deberse a la alta relación superficie-volumen de las nanoestructuras que resultan en un incremento de los defectos superficiales.

A pesar de ello los picos bien definidos de las nanoestructuras presentadas en la figura 8.4. nos indican una alta cristalinidad de ZnO. Por lo anterior también debe tenerse en cuenta que la relación entre la intensidad de los rayos UV y la emisión de defectos depende de la potencia de excitación, así como del área de excitación, por lo tanto, las proporciones de estas dos emisiones no pueden usarse como un factor determinante absoluto de la calidad cristalina del ZnO, aunque son útiles para comparar la calidad de diferentes muestras, en nuestro caso particular las muestras con igual o mayor cantidad de ZnO en masa utilizada en los precursores presenta la mejor calidad incluso cuando su relación NBE/DLE es menor al de la muestra 2 en la que por el contrario se utilizó más cantidad de C.

## Mecanismo de crecimiento de Nanoalambres

Ahora analizaremos los resultados obtenidos en función del mecanismo de crecimiento. En este caso, creemos que dos mecanismos tuvieron participación en las nanoestructuras obtenidas, uno de ellos es el llamado Vapor-Líquido-Sólido (VLS), mientras que otro es el de Vapor-Sólido (VS).

Ante todo, en el mecanismo VLS es importante la descomposición del polvo precursor de ZnO la cual ocurre a altas temperaturas (1350°C), con el fin de reducir esta temperatura, el polvo de ZnO es mezclado con polvo de grafito (C) y de esta manera la descomposición toma lugar a alrededor de 900°C. A esta temperatura el C reduce el ZnO a Zn (para el caso del mecanismo VLS) o subóxidos de Zn (para el mecanismo VS), y el catalizador de Au se reorganiza como nanopartículas esféricas.

De acuerdo con el mecanismo VLS, el crecimiento del cristal anisotrópico es promovido por la presencia de una interfase líquido-sólido mediante la difusión de átomos de Zn (producidos de la reacción carbotérmica entre en ZnO y C<sub>grafito</sub>) a través de la gota del sistema Au-Zn. Tras la sobresaturación, el Zn se oxida a ZnO y precipita.

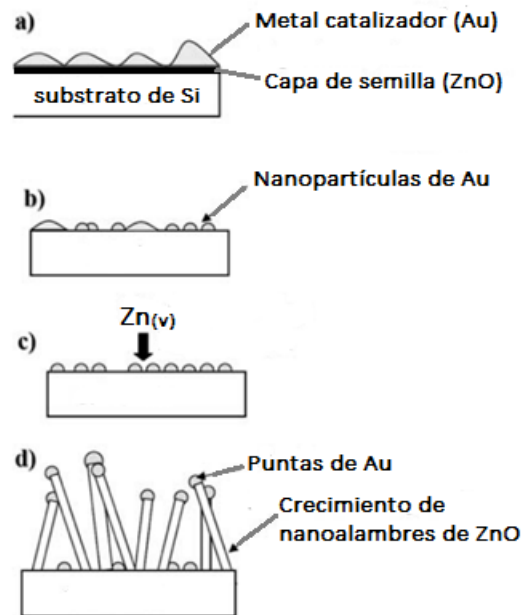


Figura 8.14. Esquema del mecanismo de crecimiento de nanoalambres de ZnO: a) Depósito de películas delgadas de la capa semilla y del catalizador de Au, b) Formación de nanopartículas de Au bajo calentamiento, c) Adsorción y difusión del vapor de Zn (producto de la reacción carbotérmica) sobre las gotas para dar lugar a la oxidación y nucleación, d) Crecimiento de nanoalambres.<sup>[57]</sup>

La morfología exacta de los nanoalambres depende de cómo se precipita y solidifica el material sobresaturado para mantener el crecimiento continuo de los nanoalambres. La precipitación requiere un proceso de nucleación, este proceso de nucleación se da gracias al “catalizador de Au” que permite disminuir la barrera de energía para la nucleación debido a la liberación de un exceso de energía de la gota esferoidizante en la interfase existente entre el vapor-líquido-sólido, es decir, la minimización de la energía libre es el criterio por satisfacer para la formación del núcleo. Una

vez que la nucleación ocurre, el núcleo nuevamente generado se propaga a lo largo que la interfase líquido/sólido para formar una nueva capa del semiconductor. Este proceso se repite permitiendo el continuo crecimiento del nanoalambre y se esquematiza en la figura 8.15.

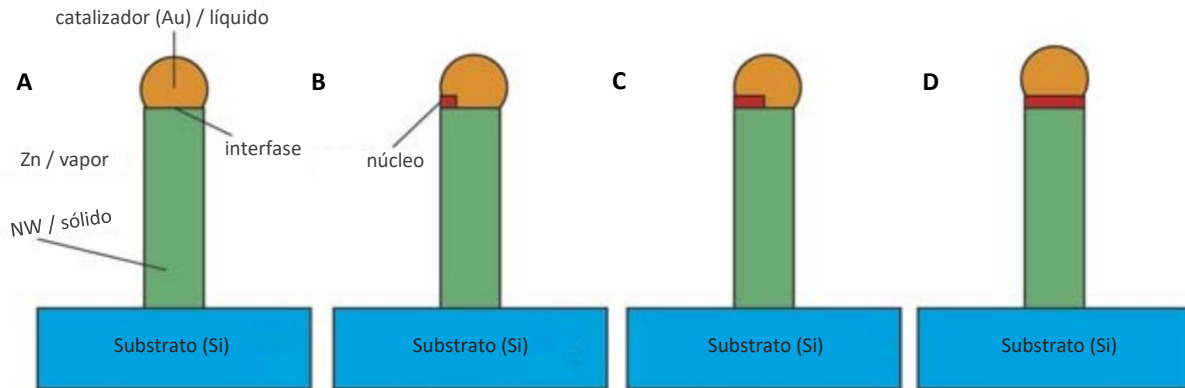


Figura 8.15. Esquema de crecimiento de un nanoalambre. (A) Diferentes fases durante el crecimiento. (B) Nucleación en la interfase. (C) Propagación al borde de la nucleación. (D) Formación completa de la nueva capa del nanoalambre de manera que se va alargando. Entonces el proceso se repite.<sup>[58]</sup>

El mecanismo consta principalmente de 3 etapas como se muestra en la figura 8.16: 1) Formación de la gota catalizadora de Au: Cuando no hay vapor de Zn, las partículas de Au se mantienen en el estado sólido aún por encima de la temperatura experimental de 900°C, sin embargo, como el Au se encuentra nanoestructurado se funde a menores temperaturas. Luego con el incremento de la cantidad de vapor de Zn, producto de la reacción carbotérmica con el C, se difunde a través de las partículas de Au formando una aleación líquida. Este proceso de aleación puede ser representado como una línea isotermal en el diagrama de fase Au-Zn (figura 8.17.), aunque conviene remarcar que este proceso representado en la figura 8.17 es meramente ilustrativo, ya que el diagrama de fase puede ser más complicado debido a que estamos tratando con sistemas nanoestructurados y con múltiples componentes.<sup>[59]</sup> 2) La segunda etapa es la nucleación que ocurre cuando la gota se satura de  $Zn_{(v)}$  en la interfase líquido-sólido. Y finalmente, 3) El crecimiento: Con el incremento del vapor de Zn en la interfase y la acción del oxígeno sobre este se dará una reacción que resulta en la formación de ZnO, el cual precipitará. Una vez que el sistema se enfría, las gotas de Au se solidifican en las puntas de los nanoalambres.

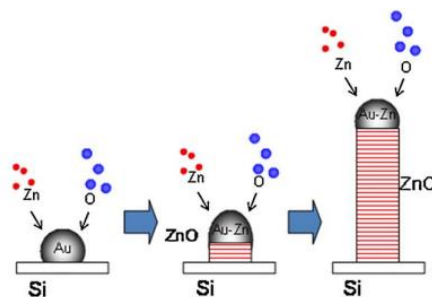


Figura 8.16. Adsorción y difusión de las especies en fase vapor, formación de la aleación líquida Au-Zn, crecimiento dirigido por el catalizador de Au y alargamiento del nanoalambre de ZnO.

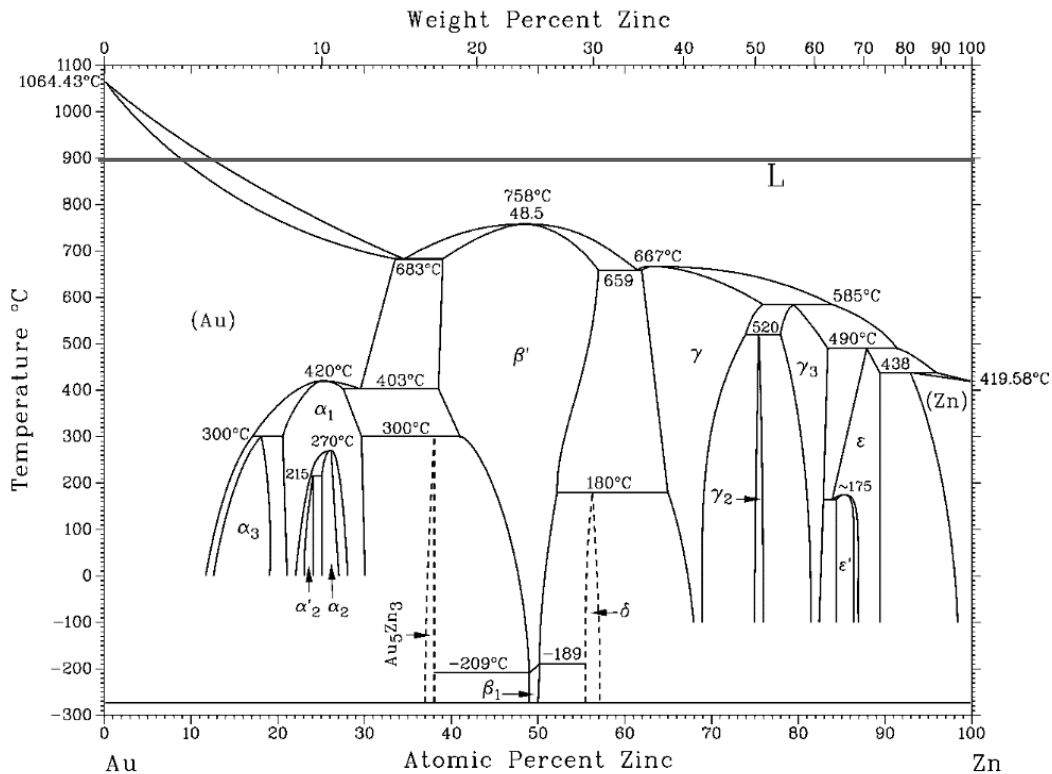


Figura 8.17. Diagrama de fase del sistema Au-Zn.<sup>[60]</sup> La línea gris agregada al diagrama corresponde a la temperatura utilizada en los experimentos de crecimiento (900°C).

A pesar de que en la literatura la partícula de metal se describe a menudo como un catalizador, en la mayoría de los casos no necesariamente reduce la energía de activación para la descomposición de las especies precursoras<sup>[61]</sup>, sino más bien el rol del catalizador es minimizar la energía para la nucleación mediante la formación de una gota líquida que media la transferencia de masa desde el precursor en la fase de vapor hasta el nanoalambre en crecimiento a través de: i) La adsorción y difusión de las especies de  $Zn_{(v)}$ , impulsada por la reducción de los potenciales químicos de las especies de origen o precursoras y ii) La precipitación del ZnO (que es insoluble en Au) en la interfase líquido-sólido. En otras palabras, la gota catalizadora promueve el crecimiento de nanoalambres de ZnO en la etapa inicial al actuar como un sitio de nucleación para los vapores reactivos de Zn y O, a la vez que dirige la dirección de crecimiento y normalmente se quedan en la parte superior a medida que se forman los núcleos de ZnO debajo de las gotas de Au.

Se han propuesto tres modelos principales que explican los procesos de transporte y difusión de los átomos y del crecimiento de nanoalambres (se ilustran en la figura 8.18).

- a) En el primer modelo, una gota de aleación líquida de Au-Zn inicia y guía el crecimiento y actúa como un sitio preferencial para absorber y difundir los átomos de Zn de la fase vapor, eventualmente la gota líquida se sobresatura de átomos de Zn que posteriormente precipitan y oxidan dando lugar al crecimiento.

- b) En este modelo la gota de metal está en estado parcialmente fundido. Su superficie e interfaz son líquidas, mientras que el núcleo de la gota es sólido, de esta manera se considera que los átomos de la fase vapor ( $Zn_{(v)}$ ) se adsorben sobre la superficie líquida de la gota catalizadora y luego se difunden en la superficie de la gota de Au hacia la interfase líquido/sólido donde se oxidan y se incorporan al nanoalambre dando lugar al crecimiento en el punto vapor/líquido/sólido.<sup>[14,17]</sup>

Los átomos de Zn se adsorben primero sobre la superficie de las gotas de Au debido al mayor coeficiente de adherencia del Zn en el líquido en comparación con el sólido.<sup>[62]</sup>

- c) El tercer modelo supone el catalizador metálico es sólido, pero la interfase es líquida, de manera que los átomos de la fase vapor inciden en toda la superficie del sustrato y en las superficies laterales del nanoalambre, difundiéndose y oxidándose a través de estos para llegar a la interfaz líquido-sólido dando lugar al crecimiento del nanoalambre.<sup>[17,63]</sup>

Los nanoalambres formados por este modelo suelen mostrar una forma cónica en sus raíces.<sup>[14]</sup>

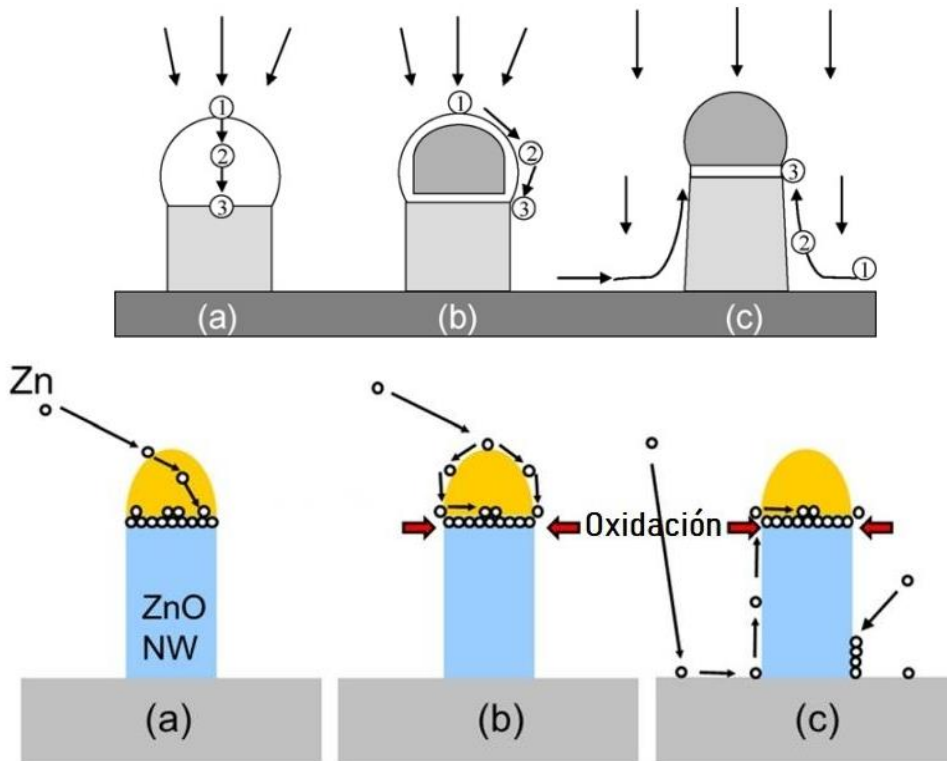


Figura 8.18. Ilustración de los 3 modelos propuestos para explicar el crecimiento VLS.<sup>[14,17]</sup>

En la mayoría de los trabajos publicados se acepta el mecanismo ilustrado en la figura 8.18(a) donde existe una sobresaturación cuando la concentración de Zn excede el límite de solubilidad en la gota líquida. Al alcanzar este límite, los átomos de zinc precipitarían en la interfase líquido-sólido (gota-nanoalambre) y luego se oxidarían para formar ZnO. Sin embargo, existe una discusión con este modelo. Primero, no existe un punto eutéctico en el diagrama de fase Au-Zn que pueda inducir la precipitación de una fase de zinc puro (ver figura 8.16). Segundo, en el rango de 800 a

1000 °C no existe un límite de solubilidad del zinc en el oro, por lo que los átomos de zinc solo pueden difundirse en la gota sin precipitar.<sup>[17]</sup> Tercero, la solubilidad del O en la gota del Au es nula y además se cree que los átomos de oxígeno no se adsorben en la superficie de oro<sup>[64]</sup> por lo que la oxidación no puede darse en la gota del catalizador, sino más bien los átomos de O ingresan al sistema desde la interfase de crecimiento (líquido/sólido) ver figura 8.19.<sup>[65]</sup>

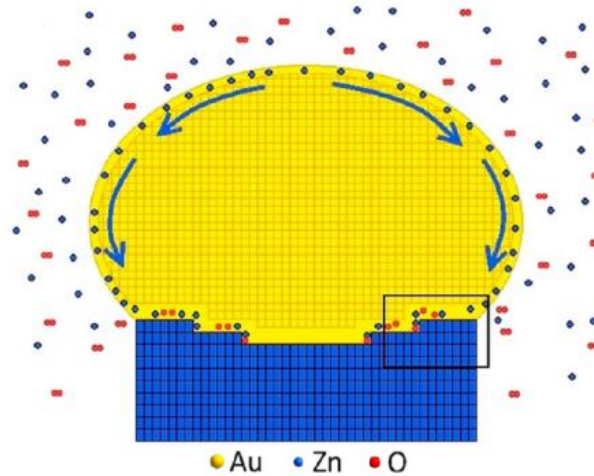


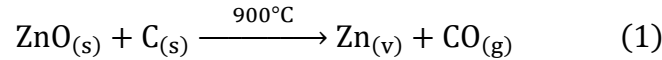
Figura 8.19. Esquema de la ruta de difusión de las especies de O y Zn a lo largo de la interfase Au-ZnO (líquido-sólido).<sup>[65]</sup>

Por las razones anteriores, asumimos que para las muestras NW's ZnO 1 y NW's ZnO 3 que tienen morfologías similares, el modelo b explica mejor su crecimiento, donde se da la difusión del vapor de zinc en la superficie de la gota y a través de la gota, seguida de una oxidación en la interfase de la gota (catalizador Au líquido) y la superficie de crecimiento (nanoalambre sólido), lugar en el que el ZnO precipitará. De manera contraria, para la muestra NW's ZnO 2 que tiene una morfología más irregular, el modelo c es más relevante (además de una combinación entre un mecanismo VLS y VS, como se explicará más adelante), ya que, cuando los átomos de la fase vapor se difunden en toda la superficie del sustrato y en los lados del nanoalambre darán lugar a que haya un crecimiento de manera lateral formando estas nanoestructuras irregulares, pero también algunos de estos átomos pueden difundirse a través del nanoalambre y ocasionar su alargamiento.

### ➤ Influencia de la reacción carbotérmica y la relación ZnO:C en el mecanismo VLS

Recordemos que el crecimiento de nanoalambres mediante VLS involucra reacciones óxido-reducción que promueven la generación del vapor de Zn mediante una reducción y la formación de ZnO mediante oxidación. Por ello en este punto analizaremos la morfología y características de los nanoalambres obtenidos en función de la relación masa/masa del polvo precursor (ZnO/C) que fue colocada en cada muestra afectando la reacción carbotérmica.

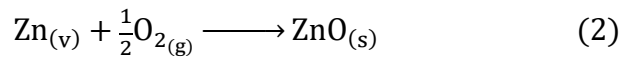
La reacción principal es la reducción carbotérmica del ZnO que determinará la cantidad de la especie activas en su forma vapor ( $Zn_{(v)}$ ) que se generan, esta reacción se produce a partir de la mezcla precursora de ZnO:C. El proceso de reducción carbotérmica está siempre bajo un estado de no equilibrio ya que hay un flujo constante de gases. Sin embargo, si consideramos la termodinámica muy cercana a la locación de la mezcla de polvos ZnO + C, el vapor de Zn se produce continuamente de acuerdo con la siguiente ecuación.<sup>[66]</sup>



En este proceso el Zn del ZnO al reducirse gana 2 electrones, mientras que el carbono (agente reductor) al oxidarse cede los electrones y se transforma en CO.

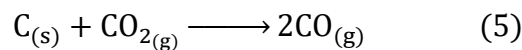
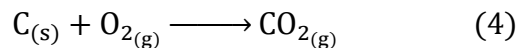
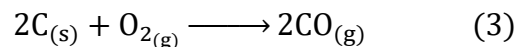
Una vez formados los gases, con ayuda del gas portador Argón, son transportados a la región donde se encuentran los sustratos, el vapor de Zn es depositado sobre la superficie del catalizador dando lugar a los fenómenos descritos anteriormente.

En un proceso a favor del flujo (*downstream*), como es nuestro caso, el  $O_2$  adicional es necesario para alcanzar la concentración que permita la nucleación y el crecimiento de los nanoalambres ya que la reacción carbotérmica 1 no aporta el oxígeno necesario para el crecimiento.<sup>[23,67]</sup> Este gas mejora la oxidación de Zn en los sustratos a través de la reacción 2, de este modo su flujo y presión determinan cuánto  $O_2$  está disponible para la reacción que permitirá la oxidación.

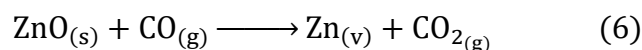


Ahora bien, de acuerdo con Gel'd (*Reduction of oxides by solid carbon, 1957*)<sup>[68]</sup>, el agente reductor del metal no es el carbono sólido sino el monóxido de carbono, mientras que el rol del carbono es simplemente la continua generación de monóxido de carbono.

Por ello para la formación del CO, y considerando que se introdujo gas  $O_2$  en el sistema, es preciso tomar en cuenta las siguientes reacciones:



Del diagrama de Ellingham presentado en la figura 8.20 se observan 2 cuestiones: 1) Que la oxidación del carbono por el oxígeno se favorece termodinámicamente sobre la oxidación del carbono por el ZnO a temperaturas inferiores a  $950^{\circ}C$  y 2) que la reacción más favorable para la formación de CO es la (3), y su cambio de la energía libre de Gibbs es negativo. Por ello, sabiendo que el carbono se oxidó a CO, el agente reductor de ZnO es el CO generado y la ecuación (1) se transforma en la reducción del ZnO por la presencia del CO:



Esta reacción incluye la quimisorción de moléculas de CO en el ZnO y la desorción de CO<sub>2</sub> (reacción 6) [69]. Lo anterior nos confirma el hecho de que el agente reductor real no es tanto el carbono sólido si no el monóxido de carbono.

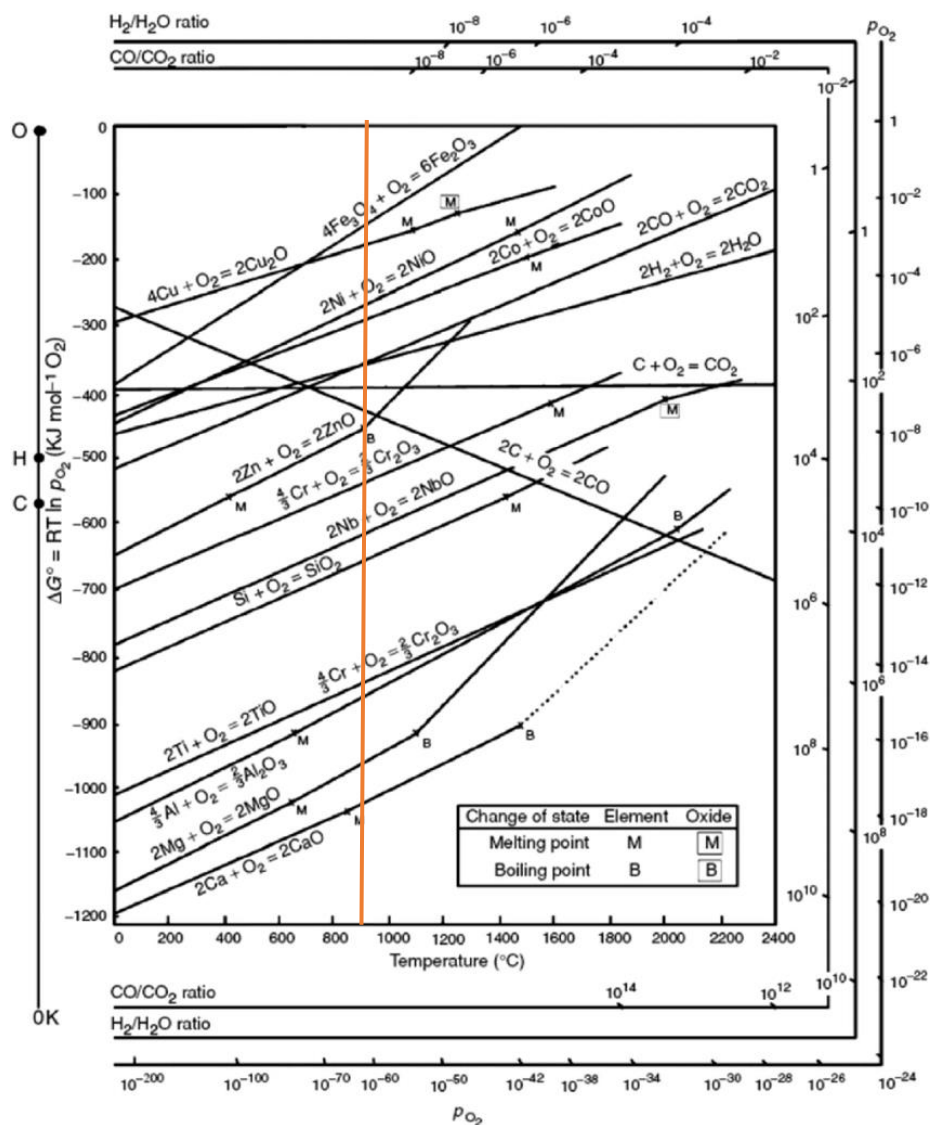


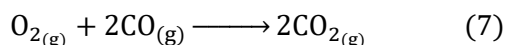
Figura 8.20. Diagrama de Ellingham. La línea roja agregada al diagrama corresponde a la temperatura utilizada para el crecimiento de las nanoestructuras.

Siendo así se puede decir que una mayor cantidad de C produce más CO según la reacción (3) y por lo tanto se genera más vapor de Zn mediante la reacción (6), por eso se esperaría que una sobresaturación de Zn diera un buen crecimiento de nanoalambres, sin embargo, en las figuras 8.9(b) y 8.10(b) (muestra NW's ZnO 2, relación 1:2 de ZnO:C) se nota que hay pocos nanoalambres formados, y se observan más bien ciertas estructuras que comienzan siendo irregulares y se bifurcan para forman nanoalambres muy delgados, este comportamiento puede ser causa de un mecanismo VS, ya que es sabido que los procesos VLS y VS juegan roles competitivos



en el crecimiento y formación de las nanoestructuras dependiendo la sobresaturación del vapor precursor.

En este sentido, creemos que la muestra NW's ZnO 2 (Relación 1:2), creció mediante un mecanismo combinado que se explica de la siguiente manera: al inicio del crecimiento el sistema se sobresatura muy rápidamente con vapor de Zn a causa de la gran cantidad de grafito colocado en el sistema, de esta manera se depositará, no solo sobre la superficie del catalizador, sino también sobre la superficie del sustrato formando las estructuras irregulares a partir de un mecanismo VLS. Al mismo tiempo que ocurre esto tenemos que con una mayor cantidad de grafito la formación de CO y CO<sub>2</sub> se favorece debido a las reacciones (3), (4) y (5). Primero se favorece la reacción del C con el O<sub>2</sub> presente lo que causará un aumento significativo en la concentración de CO (mayor que el que se produciría con una relación 1:1 o 2:1 de ZnO:C), a su vez el CO seguirá reaccionando con el O<sub>2</sub> para producir CO<sub>2</sub> dando lugar a la reacción (7) (aunque menos favorecida).



Pasado un tiempo habrá una acumulación de CO y CO<sub>2</sub> en el sistema que dará lugar al mecanismo VS, pues se sabe que la reacción de los óxidos metálicos con el carbono se ralentiza por la acumulación de CO en el sistema, además existe la posibilidad de que ocurra la quimisorción del CO y CO<sub>2</sub> en la superficie de las partículas de grafito ocasionando una disminución en la superficie de reacción<sup>[69]</sup>, en consecuencia, la presión parcial del vapor de Zn no aumenta (o incluso disminuye abruptamente) con lo que el mecanismo cambió a un VS.

Dicho de otro modo, tras la acumulación de CO y CO<sub>2</sub> en el sistema (causado tanto por la baja presión utilizada como por la mayor cantidad de grafito) disminuye abruptamente la concentración de vapor de Zn, entonces estas estructuras irregulares servirán como sitios preferenciales para la nucleación dejando de lado a la gota de Au y cambiando en mecanismo a un VS que forma nanoalambres muy delgados. Este mecanismo se ilustra en la figura 8.21.

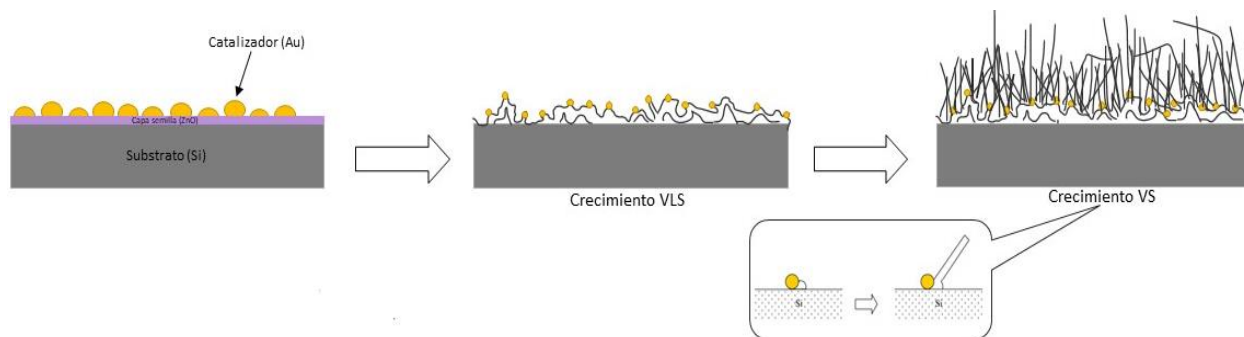


Figura 8.21. Esquema del mecanismo de crecimiento combinado VLS-VS para la muestra NW's ZnO 2 (Relación 1:2)

Lo anterior lo podemos comprobar observando las micrografías tomadas, en las que no se observa el Au en la punta, sinónimo de un mecanismo VS. Creemos que en el proceso las especies de C

juegan un papel muy importante ya que controlan la cantidad de vapor Zn y se puede elegir entre obtener nanoalambres con contaminante Au o sin él.

Así mismo, hay que mencionar que la menor densidad de nanoalambres en esta muestra es causada por 4 razones principales 1) la disminución abrupta de vapor de Zn, 2) la velocidad de la reacción del grafito con el oxígeno aumenta y tienden a reducir la concentración de oxígeno lo cual suprime fuertemente la formación de nanoalambres, 3) la alta cantidad de C da una alta tasa de vapores de Zn y CO de la reacción carbotérmica, lo cual ocasiona que el oxígeno se desplace rápidamente a otra región que no es el sustrato, inhibiendo la oxidación y por lo tanto inhibiendo el crecimiento y 4) la concentración de CO<sub>2</sub> aumentará rápidamente lo que dificulta la reacción 6.

Por otra parte, se obtuvo la pérdida de masa del polvo compacto inicial de ZnO + C, para ello se pesó en una balanza granataria la masa inicial de la mezcla precursora y posterior al crecimiento se pesó la masa resultante. También se obtuvo la diferencia de masas entre la masa inicial de polvo grafito y la masa final resultante después del crecimiento y se muestran en la siguiente tabla:

*Tabla 16. Masas iniciales de los precursores y pérdida de masa de la mezcla de polvo inicial de ZnO+C.*

<b>Muestra</b>	<b>Relación ZnO:C<sub>Grafito</sub> (masa/masa)</b>	<b>Masa de ZnO</b>	<b>Masa de C<sub>grafito</sub></b>	<b>Masa inicial</b>	<b>Masa final</b>	<b>Diferencia mC – mf</b>
NW's 1	1:1	0.150 g	0.150 g	0.300 g	0.110 g	0.040
NW's 2	1:2	0.100 g	0.200 g	0.300 g	0.172 g	0.028
NW's 3	2:1	0.200 g	0.100 g	0.300 g	0.062 g	0.038

Como el C está en exceso en todos los sistemas el ZnO es el reactivo limitante, por ello, en principio, si todo el ZnO reacciona con el C, la masa final debería corresponder únicamente al grafito que queda sin reaccionar. Entonces la diferencia de masa, donde mC es la masa de grafito y mf es la masa final, nos expresa la cantidad de grafito que reaccionó, se puede ver que es mayor para las muestras 1 y 3, es decir, en aquellas que hay una masa de polvo precursor igual o mayor de ZnO que de C y son aquellas en las que si se observan nanoalambres. Lo anterior nos confirma el hecho de que es posible que con una mayor cantidad de C en la mezcla exista menor probabilidad de reducir al ZnO.

Sin embargo, si se observa el XRD (figura 8.21) del polvo final se advierte que las muestras tienen remanentes de ZnO, en particular la muestra NW's ZnO 3 (Relación 2:1 de ZnO:C) es en la que se observan picos que son característicos del polvo de ZnO lo cual nos indica que no todo el ZnO reaccionó con el C; en principio todo el ZnO debería de haber reaccionado con el C ya que, en todos los casos aquí presentados, el ZnO es el reactivo limitante de la reacción, sin embargo, en este caso particular la masa del C es menor y es posible que la reacción haya ocurrido más lentamente y haya una mayor competencia con otras reacciones, como se comentó anteriormente en el mecanismo de crecimiento, de este modo no todo el ZnO alcanzó a reaccionar.

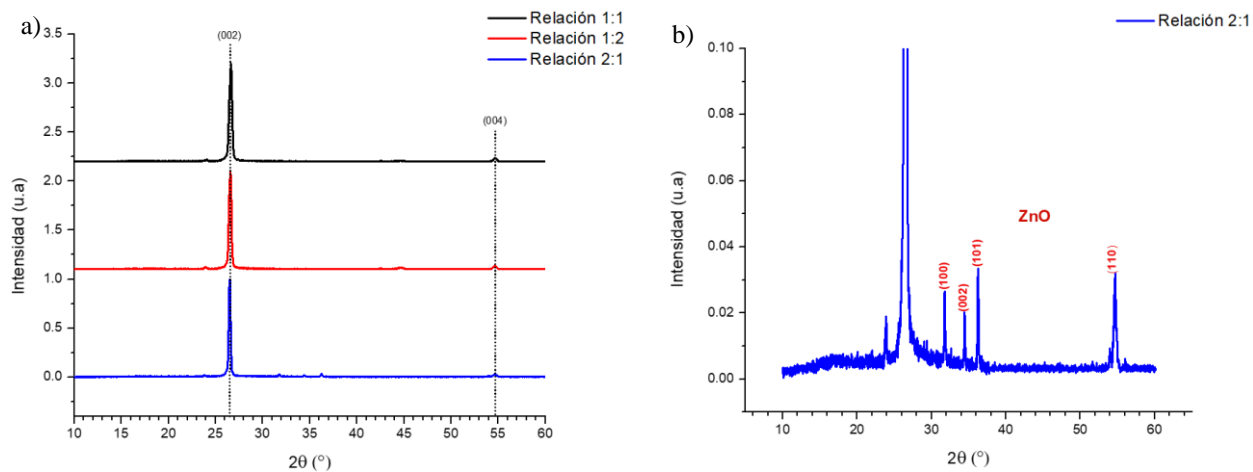


Figura 8.22. Difractogramas del polvo final de la mezcla ZnO/C. a) De arriba hacia abajo se encuentran las muestras NW's ZnO 1 (Relación 1:1), NW's ZnO 2 (Relación 1:2), NW's ZnO 3 (Relación 2:1). b) Ampliación del difractograma de la muestra NW's ZnO 3 (Relación 2:1) donde se observan picos característicos del polvo de ZnO.

## 9. CONCLUSIONES

Con ayuda de este trabajo de investigación se encontró que la clave en la morfología predominante de las nanoestructuras de ZnO está basada en una sobresaturación de vapor de Zn adecuada, que a su vez es sensible a la cantidad de C agregada en la mezcla precursora, de este modo, una concentración de grafito demasiado baja o demasiado alta afecta notablemente el crecimiento y la morfología de las nanoestructuras. Los nanoalambres de ZnO de calidad y altamente alineados pueden ser logrados únicamente cuando un nivel razonable de sobresaturación de vapor de Zn es alcanzado.

Durante este proyecto, se estudió la influencia de la reacción carbotérmica y el mecanismo de crecimiento, así como su relación con la proporción de polvos de la mezcla precursora. En la etapa inicial del mecanismo VLS la capa de catalizador de oro se descompone en agrupaciones (nanopartículas) de oro, al mismo tiempo que ocurre una reacción carbotérmica entre el ZnO y el C. El posterior suministro de vapor de zinc y oxígeno sobre las gotas de oro conducen a la oxidación del Zn generado seguido de su precipitación que induce el crecimiento de nanoalambres de ZnO. Conviene enfatizar que el mecanismo que siga el crecimiento depende de la proporción de la mezcla precursora utilizada, en nuestro caso se propone un mecanismo combinado (VLS/VS) para el crecimiento de las nanoestructuras con relación 1:2 m/m de grafito:ZnO.

Cabe señalar que algunos grupos han realizado experimentos sin la adición de grafito al polvo de ZnO en los cuales no se observa el crecimiento de nanoalambres sobre los sustratos recubiertos de Au, lo cual nos indica la importancia del vapor de Zn generado por la reducción carbotérmica del ZnO gracias a la presencia del carbono.<sup>[70]</sup>

Finalmente se concluye que controlando la cantidad en masa de la relación  $C_{\text{grafito}}:\text{ZnO}$  es posible controlar la orientación, la morfología, el tamaño: tanto el diámetro como la longitud, las propiedades optoelectrónicas como fotoluminiscencia y la posible contaminación del catalizador de Au.

Todo lo anterior se traduce en un control sobre el proceso que en un futuro será importante para la elección del tipo de nanoestructura y la aplicación para la que se requiera.

# ANEXO

## APLICACIONES

Las nanoestructuras de ZnO juegan un papel importante para una gran variedad de aplicaciones en nanociencia y nanotecnología, mucho más importante que en su forma macroscópica. Algunas de ellas se enlistan a continuación:

### ➤ **SENSORRES**

Los óxidos metálicos nanoestructurados, tales como el óxido de zinc (ZnO) son considerados como excelentes materiales para la fabricación de sensores y biosensores electroquímicos de diversos analitos ya que son altamente sensitivos y selectivos debido a sus propiedades de gran área superficial específica, buena eficiencia catalítica, fuerte habilidad de adsorción, punto isoeléctrico alto (9.5), amplio band gap (3.2), biocompatibilidad.

El aspecto fundamental de un sensor está basado en sufrir cambios en sus propiedades ópticas o eléctricas cuando se aproximan al material activo. En la mayoría de los casos la interacción entre las especies adsorbidas es responsable de estos efectos.

Las ventajas de utilizar nanoestructuras 1D en comparación con partículas ensambladas 2D (como películas delgadas) es la alta estabilidad de las nanoestructuras 1D debido a su alta cristalinidad, gran área superficial, el potencial de su superficie para ser modificada/funcionalizada con receptores específicos o catalizadores, así como su potencial para ajustar la selectividad y sensibilidad de los mismos.

### ➤ **BIOSENSORES**

Las estructuras a nanoescala como estas ofrecen muchas características únicas y son muy prometedoras para una respuesta más rápida y una mayor sensibilidad en la interfaz del dispositivo que la que ofrecen las configuraciones de sensores planos. Sus dimensiones nanométricas, al estar en la escala del analito objetivo, muestran una mayor superficie de detección y fuertes propiedades de unión, lo que permite una mayor sensibilidad. El interés en desarrollar estas nanoestructuras para aplicaciones de biodetección ha resultado del desarrollo de nuevos métodos de síntesis y técnicas de caracterización mejoradas, lo que permite crear nuevas funcionalidades. ZnO ha atraído mucha atención debido a sus propiedades únicas, adecuadas para aplicaciones de biodetección. La característica de alta comunicación de electrones, biocompatibilidad y estabilidad química con alto punto isoeléctrico (~9) hacen de ZnO una matriz atractiva para aplicaciones de biosensores.<sup>[71]</sup>

El ZnO es un material de tipo n biocompatible y de rápida transferencia de electrones. Estas propiedades son explotadas por investigadores utilizando ZnO como membrana biomimética para inmovilizar y modificar biomoléculas utilizando una matriz de ZnO como electrodo de trabajo

para la fabricación de un biosensor de glucosa basado en enzimas mediante la inmovilización de la glucosa oxidasa con la conjunción de recubrimiento de Nafion.<sup>[72]</sup>

#### ➤ **DIODOS EMISORES DE LUZ (LED)**

La amplia brecha de banda directa de ZnO lo convierte en un material potencial para la construcción de diodos láser, diodos emisores de luz, detectores UV, láser UV o células solares sensibilizadas con tinte.

La tecnología basada en células solares sintetizadas con tinte de óxido de zinc también es una de las opciones favoritas de los investigadores después del dióxido de titanio debido a su transporte de electrones más rápido, así como a la reducción de las pérdidas por recombinación.

#### ➤ **SENSORES DE GAS**

Un sensor es un dispositivo utilizado para detectar gases en la atmósfera. Algunos gases son muy dañinos por lo que sensar estos gases es una parte crítica para la seguridad de los trabajadores.

De este modo, se han comenzado a investigar los sensores de gas basados en nanoalambres, los cuales ofrecen muchas ventajas, como alta sensibilidad, bajo límite de detección, bajas temperaturas de funcionamiento y muchas más debido a la alta relación superficie/volumen. Actualmente, la mayoría de los sensores de gas basados en nanoalambres funcionan según el principio del electrotransductor (es decir, cambio en la resistencia), técnica óptica (quimioluminiscencia o fotoluminiscencia: La emisión de luz cambia como el gas se acerca a la superficie del material de detección de gas) o mecánica (cambio de masa, es decir, cristal de cuarzo microbalanza).

De esta manera, los óxidos metálicos son típicamente utilizados para detectar cambios en atmósferas gaseosas, debido a su efectiva habilidad de ionosorber oxígeno por encima de los 100°C. Así mismo, la conductancia de estos materiales puede ayudar a sensar la cantidad de moléculas de NO<sub>2</sub> que se adsorben en su superficie.

En particular, el ZnO tiene un gran potencial para ser usado como sensor de gas debido a su alta movilidad electrónica, su gran relación superficie-volumen y una buena estabilidad química y térmica.<sup>[73]</sup>

#### ➤ **CELDAS SOLARES**

Muchos científicos están buscando soluciones alternativas para sustituir las celdas solares convencionales basadas en Si, dando lugar a la aparición de una nueva generación de celdas solares. En este caso, las nanoestructuras 1D como los nanoalambres de ZnO son candidatos prometedores para esta nueva generación ya que la geometría de estos provee varias ventajas debido a su baja reflectividad, gran área superficial, mejor eficiencia tanto fotovoltaica como de recolección de carga y gran capacidad de atrapamiento de luz como resultado de la dispersión y reflexión múltiple.<sup>[4,74]</sup>

# REFERENCIAS

1. Yadav, H. K., Sreenivas, K., Katiyar, R. S., & Gupta, V. (2007). Defect induced activation of Raman silent modes in rf co-sputtered Mn doped ZnO thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(19), 6005–6009. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/19/034>
2. Alonso-Núñez, G. (2008). Nanoquímica: Ingeniería de Nanomateriales. In *Mundo Nano | Artículos |* (Vol. 1, Issue 1). [www.mundonano.unam.mx](http://www.mundonano.unam.mx)
3. Thangadurai, T. D., Manjubaashini, N., Thomas, S., & Maria, H. J. (2020). *Nanostructured Materials*. Springer International Publishing.
4. Cui, J. (2012). Zinc oxide nanowires. *Materials Characterization*, 64, 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.11.017>
5. Wang, Z. L. (2004). Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications. *Journal of Physics Condensed Matter*, 16(25). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01>
6. Rodnyi, P. A., & Khodyuk, I. v. (2011). Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide. In *Orininal text published in OPTICS AND SPECTROSCOPY* (Vol. 111, Issue 5). <http://www.springerlink.com/content/tv730240x4708374/>
7. Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S. J., & Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. In *Journal of Applied Physics* (Vol. 98, Issue 4, pp. 1–103). <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
8. Wang, Z. L. (2008). Splendid one-dimensional nanostructures of zinc oxide: A new nanomaterial family for nanotechnology. *ACS Nano*, 2(10), 1987–1992. <https://doi.org/10.1021/nl800631r>
9. Arguello, C. A., Rosseau, D. L., & S Porto, S. P. (1969). First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals. *PHYSICAL REVIEW*, 181(3).
10. Leitner, J., Kamrádek, M., & Sedmidubský, D. (2013). Thermodynamic properties of rock-salt ZnO. *Thermochimica Acta*, 572, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.08.004>
11. Bagga, S., Akhtar, J., & Mishra, S. (2018). Synthesis and applications of ZnO nanowire: A review. *AIP Conference Proceedings*, 1989. <https://doi.org/10.1063/1.5047680>
12. Morkoç, Hadis., & Özgür, U. (2009). *Zinc oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley-VCH.
13. Méndez Reyes, J. M. (2015). *Estudio teórico de propiedades electrónicas de nanoalambres de ZnO con Au*. Universidad Nacional Autónoma de México .
14. Wang, N., Cai, Y., & Zhang, R. Q. (2008). Growth of nanowires. In *Materials Science and Engineering R: Reports* (Vol. 60, Issues 1–6, pp. 1–51). <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.01.001>
15. Cao, H. (2018). *Synthesis and Applications of Inorganic Nanostructures* (1st ed.). Wiley-VCH.
16. Shen, X., Allen, P. B., Muckerman, J. T., Davenport, J. W., & Zheng, J. C. (2007). Wire versus tube: Stability of small one-dimensional ZnO nanostructures. *Nano Letters*, 7(8), 2267–2271. <https://doi.org/10.1021/nl070788k>

17. Sallet, V., Sartel, C., Vilar, C., Lusson, A., & Galtier, P. (2013). Opposite crystal polarities observed in spontaneous and vapour-liquid-solid grown ZnO nanowires. *Applied Physics Letters*, 102(18). <https://doi.org/10.1063/1.4804254>
18. Zhang, Z., Wang, S. J., Yu, T., & Wu, T. (2007). Controlling the growth mechanism of ZnO nanowires by selecting catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(47), 17500–17505. <https://doi.org/10.1021/jp075296a>
19. Rao, C. N. R., Deepak, F. L., Gundiah, G., & Govindaraj, A. (2003). Inorganic nanowires. In *Progress in Solid State Chemistry* (Vol. 31, Issues 1–2, pp. 5–147). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2003.08.001>
20. Hu, J., Odom, T. W., & Lieber, C. M. (1999). Chemistry and physics in one dimension: Synthesis and properties of nanowires and nanotubes. In *Accounts of Chemical Research* (Vol. 32, Issue 5, pp. 435–445). <https://doi.org/10.1021/ar9700365>
21. P.W. Atkins. (1994). *Physical Chemistry* (fifth). Oxford University Press.
22. Shen, Y. (2015). Carbothermal synthesis of metal-functionalized nanostructures for energy and environmental applications. In *Journal of Materials Chemistry A* (Vol. 3, Issue 25, pp. 13114–13188). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5ta01228g>
23. Burshtein, G., Lumelsky, V., & Lifshitz, Y. (2016). The Role of Reactive Gases in ZnO Nanowires Growth via the Carbothermal Reaction. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(28), 15424–15435. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03334>
24. Donald M. Mattox. (2010). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* (2nd ed.).
25. Wasa, K., Kitabatake, M., & Adachi, H. (2004). *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*. Elsevier Science.
26. Thin Film Consulting. (n.d.). *Fundamentals of Sputtering*. <https://www.thfc.de/fundamentals-of-sputtering>.
27. Denton Vacuum. (n.d.). *MAGNETRON SPUTTERING*. <https://www.dentonvacuum.com/products/discovery/>.
28. BROWN UNIVERSITY. (n.d.). *Magnetron Sputtering Technology. Magnetron Sputtering Process*. <https://www.brown.edu/research/labs/xiao/magnetic-sputtering-technology-summary>.
29. Wagner, R. S., & Ellis, W. C. (1964). Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 4(5), 89–90. <https://doi.org/10.1063/1.1753975>
30. Wu, Y., & Yang, P. (2001). Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth. In *Journal of the American Chemical Society* (Vol. 123, Issue 13, pp. 3165–3166). <https://doi.org/10.1021/ja0059084>
31. R. Baxter, N. Hastings, A. Law, & E.J. Glass. (2012). *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices* (Vol. 39). Berlin:Springer.
32. Heon-Jin Choi. (2012). *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices* (G.-C. Yi (ed.), Ed.). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-22480-5>
33. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2001). *Química Analítica* (Ed. McGraw-Hill, Ed.; Séptima edición).



34. Santhi, U., Ngui, W. K., Samykano, M., Sudhakar, K., Kadirgama, K., Sangmesh, B., & Kumar, M. A. R. (2019). Cobalt nanowires: Advancing into future nanomaterial. *AIP Conference Proceedings*, 2059. <https://doi.org/10.1063/1.5085949>
35. Morán Lopez, J. L., & Rodríguez López, J. L. (2021). *Los materiales nanoestructurados: Sus propiedades y aplicaciones en la revolución científica y tecnológica del siglo XXI*. Fondo de Cultura Económica.
36. Shionoya, S. (1998). Photoluminescence. In *Luminescence of Solids* (pp. 95–133). Springer.
37. González, J. (2006). *CONSTRUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL DISPOSITIVO ELECTROLUMINISCENTE DE Y2SiO5:Ce,Tb*. CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA.
38. Javier Atencia. (n.d.). *Mundo Digital: Ciencia y Tecnología*. <https://Www.Mundodigital.Net/Primer-Material-Que-No-Refleja-La-Luz/>.
39. Albella Martín, J. M. (1993). *Introducción a la ciencia de materiales*. CSIC - CSIC Press.
40. Serrano, A., Arana, A., Galdámez, A., Dutt, A., Monroy, B. M., Güell, F., & Santana, G. (2017). Effect of the seed layer on the growth and orientation of the ZnO nanowires: Consequence on structural and optical properties. *Vacuum*, 146, 509–516. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.03.010>
41. Shakhthivel, D., Christou, A., & Dahiya, R. (2020, August 16). Kinetic Analysis of the VLS Growth of Semiconducting Nanowires. *FLEPS 2020 - IEEE International Conference on Flexible and Printable Sensors and Systems*. <https://doi.org/10.1109/FLEPS49123.2020.9239428>
42. Galdámez, A. (2019). *Síntesis, caracterización y aplicaciones de nanoalambres de ZnO*. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Investigaciones en Materiales.
43. Smilgies, D. M. (2009). Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors. *Journal of Applied Crystallography*, 42(6), 1030–1034. <https://doi.org/10.1107/S0021889809040126>
44. Galdámez-Martínez, A., Dutt, A., Jain, M., Bazán-Díaz, L., Santana, G., Méndez-Blas, A., & de Melo, O. (2022). Decay emission study of ZnO nanostructures obtained by low-pressure vapor transport technique. *Applied Surface Science Advances*, 12, 100334. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100334>
45. Biswas, M., McGlynn, E., & Henry, M. O. (2009). Carbothermal reduction growth of ZnO nanostructures on sapphire-comparisons between graphite and activated charcoal powders. *Microelectronics Journal*, 40(2), 259–261. <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2008.07.013>
46. Kar, A., Low, K. bin, Oye, M., Stroschio, M. A., Dutta, M., Nicholls, A., & Meyyappan, M. (2011). Investigation of Nucleation Mechanism and Tapering Observed in ZnO Nanowire Growth by Carbothermal Reduction Technique. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9738-3>
47. Pung, S. Y., Tee, C. C., Choy, K. L., & Hou, X. (2012). Growth mechanism of Au-catalyzed ZnO nanowires: VLS or VS-VLS? *Advanced Materials Research*, 364, 333–337. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.364.333>

48. Mai, W., Gao, P., Lao, C., Wang, Z. L., Sood, A. K., Polla, D. L., & Soprano, M. B. (2008). Vertically aligned ZnO nanowire arrays on GaN and SiC substrates. *Chemical Physics Letters*, 460(1–3), 253–256. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.06.017>
49. Lin, B., Fu, Z., & Jia, Y. (2001). Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Applied Physics Letters*, 79(7), 943–945. <https://doi.org/10.1063/1.1394173>
50. Ton-That, C., & Phillips, M. R. (2015). Cathodoluminescence microanalysis of ZnO nanowires. In *Semiconductor Nanowires: Materials, Synthesis, Characterization and Applications* (pp. 393–407). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-253-2.00014-1>
51. Galdámez-Martínez, A., Santana, G., Güell, F., Martínez-Alanis, P. R., & Dutt, A. (2020). Photoluminescence of zno nanowires: A review. In *Nanomaterials* (Vol. 10, Issue 5). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/nano10050857>
52. Li, M., Xing, G., Xing, G., Wu, B., Wu, T., Zhang, X., & Sum, T. C. (2013). Origin of green emission and charge trapping dynamics in ZnO nanowires. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 87(11). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115309>
53. Vanheusden, K., Seager, C. H., Warren, W. L., Tallant, D. R., & Voigt, J. A. (1995). Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Applied Physics Letters*, 403. <https://doi.org/10.1063/1.116699>
54. Wang, D. F., & Zhang, T. J. (2009). Study on the defects of ZnO nanowire. *Solid State Communications*, 149(43–44), 1947–1949. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.07.038>
55. Djurišić, A. B., & Leung, Y. H. (2006). Optical properties of ZnO nanostructures. In *Small* (Vol. 2, Issues 8–9, pp. 944–961). <https://doi.org/10.1002/sml.200600134>
56. McCluskey, M. D. (2018). Defects in ZnO. In *Defects in Advanced Electronic Materials and Novel Low Dimensional Structures* (pp. 1–25). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102053-1.00001-6>
57. Sangpour, P., Roozbehi, M., Akhavan, O., & Moshfegh, A. (2012). ZnO Nanowires from Nanopillars: Influence of Growth Time. *Current Nanoscience*, 5(4), 479–484. <https://doi.org/10.2174/157341309789377998>
58. Chen, L., Lu, W., & Lieber, C. M. (2014). *Chapter 1. Semiconductor Nanowire Growth and Integration* (pp. 1–53). <https://doi.org/10.1039/9781782625209-00001>
59. Borchers, C., Müller, S., Stichtenoth, D., Schwen, D., & Ronning, C. (2006). Catalyst-nanostructure interaction in the growth of 1-D ZnO nanostructures. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(4), 1656–1660. <https://doi.org/10.1021/jp054476m>
60. T.B. Massalski. (1990). *Binary alloy phase diagrams*. ASM International. Materials Park.
61. Barth, S., Hernandez-Ramirez, F., Holmes, J. D., & Romano-Rodriguez, A. (2010). Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors. In *Progress in Materials Science* (Vol. 55, Issue 6, pp. 563–627). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.02.001>
62. Park, J., Choi, H. H., Siebein, K., & Singh, R. K. (2003). Two-step evaporation process for formation of aligned zinc oxide nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 258(3–4), 342–348. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01549-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01549-5)

63. Hejazi, S. R., & Madaah Hosseini, H. R. (2007). A diffusion-controlled kinetic model for growth of Au-catalyzed ZnO nanorods: Theory and experiment. *Journal of Crystal Growth*, 309(1), 70–75. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2007.08.026>
64. Zhang, L., Persaud, R., & Madey, T. E. (1997). Ultrathin metal films on a metal oxide surface: Growth of Au on TiO<sub>2</sub> (110). *PHYSICAL REVIEW*, 56(16).
65. Simon, H., Krekeler, T., Schaan, G., & Mader, W. (2013). Metal-seeded growth mechanism of ZnO nanowires. *Crystal Growth and Design*, 13(2), 572–580. <https://doi.org/10.1021/cg301640v>
66. Song, J., Wang, X., Riedo, E., & Wang, Z. L. (2005). Systematic study on experimental conditions for large-scale growth of aligned ZnO nanowires on nitrides. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(20), 9869–9872. <https://doi.org/10.1021/jp051615r>
67. Bürger, J. C., Gutsch, S., & Zacharias, M. (2018). Extended View on the Vapor-Liquid-Solid Mechanism for Oxide Compound Nanowires: The Role of Oxygen, Solubility, and Carbothermal Reaction. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(42), 24407–24414. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07332>
68. The role of the gas phase in the reduction of oxides by solid carbon. (1957). Geld, P. V. *Chemistry and Technology of Rare Elements. TR. Institute of Chemistry. Ufa, USSR. Sverdlovsk*, 8, 8–14.
69. Ryabchikov, I. v., Belov, B. F., & Mizin, V. G. (2014). Reactions of metal oxides with carbon. *Steel in Translation*, 44(5), 368–373. <https://doi.org/10.3103/S0967091214050118>
70. Hejazi, S. R., Hosseini, H. R. M., & Ghamsari, M. S. (2008). The role of reactants and droplet interfaces on nucleation and growth of ZnO nanorods synthesized by vapor-liquid-solid (VLS) mechanism. *Journal of Alloys and Compounds*, 455(1–2), 353–357. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.100>
71. Ramirez-Vick, J. E. (2012). Nanostructured ZnO For Electrochemical Biosensors. *Journal of Biosensors & Bioelectronics*, 03(02). <https://doi.org/10.4172/2155-6210.1000e109>
72. Kumar, S. A., & Chen, S. M. (2008). Nanostructured zinc oxide particles in chemically modified electrodes for biosensor applications. In *Analytical Letters* (Vol. 41, Issue 2, pp. 141–158). <https://doi.org/10.1080/00032710701792612>
73. Hsu, C. L., Chen, K. C., Tsai, T. Y., & Hsueh, T. J. (2013). Fabrication of gas sensor based on p-type ZnO nanoparticles and n-type ZnO nanowires. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 182, 190–196. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.03.002>
74. Miao, J., & Liu, B. (2015). II-VI semiconductor nanowires: ZnO. In *Semiconductor Nanowires: Materials, Synthesis, Characterization and Applications* (pp. 3–28). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-253-2.00001-3>