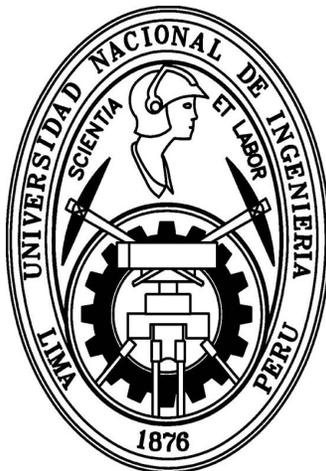


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS**



Tesis

**“Nanorods de ZnO obtenidos a partir de semillas
fabricadas por “Spray Pyrolysis” y “Spray Gel”:
Influencia de los parámetros de depósito en las
propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y
actividad fotocatalítica”**

Para Optar el Grado Académico de
Doctor en Ciencias con mención en Física

Elaborado por:

Mg. Luis Alberto Sánchez Rodas

Asesores:

Dr. Juan Martín Rodríguez Rodríguez
Dr. Frédéric Chandezon

LIMA - PERÚ

2015

Dedicado con mucho amor a mi esposa Roxana Marivel
e hijos Yasumi Lizbeth y Luis Angel

AGRADECIMIENTOS

Quisiera que las próximas líneas sirvan como reconocimiento a las personas que han hecho posible la realización de ésta tesis.

Quiero agradecer en primer lugar a mi asesor de tesis y amigo el Dr. Juan Rodríguez por brindarme todo su apoyo incondicional en la finalización de este trabajo de investigación.

A los doctores Roberto Candal, Claudia Marchi, Sara Aldabe, Frederic Chandezon, José Solis, Maria Quintana y Walter Estrada por haberme brindado la oportunidad de compartir con ellos el doctorado.

Al CONCYTEC por financiar este trabajo de tesis.

Finalmente, a todos los miembros de mi familia, quienes me han brindado su apoyo. Mi más enorme gratitud a mis padres: Regulo y Toelinda, a mis hermanos: Leonel, Miguel y Flor, por su invaluable confianza y comprensión, por apoyarme en todo momento y sobre todo, a Roxana, mi esposa, por estar continuamente a mi lado y por la paciencia que han tenido a lo largo de todos estos años.

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis doctoral se realizó un estudio detallado de los efectos de las condiciones de preparación de las capas de semillas sobre la morfología, estructura, propiedades ópticas y actividad fotocatalítica de nanorods (NRs) de ZnO, crecidos a partir de éstas, por métodos de química húmeda. Se emplearon las técnicas “Spray Pyrolysis” (SP) y “Spray-Gel” (SG) para depositar semillas de ZnO a partir de los cuales se crecieron los Nanorods. En las semillas preparadas por SP, una solución de acetato de zinc fue pirolíticamente evaporada sobre un sustrato caliente a 350 °C, conteniendo diferentes razones molares etanol/agua en el rango de 0 a 0.92. En las semillas preparadas por SG, un aerosol formado a partir de un Sol de base metanol, es rociado sobre un sustrato caliente a 130 °C. En ambos casos se utilizó como soporte sustratos de vidrio conductor transparente SnO₂:F (FTO), adicionalmente se hicieron crecer Nanorods sobre Tereftalato de polietileno (PET) para este último caso las semillas fueron depositadas usando la técnica Spray-Gel.

Las semillas generadas por SP o SG fueron tratadas térmicamente en una solución de crecimiento preparada a partir de volúmenes iguales de nitrato de zinc y hidróxido de sodio, después de lo cual y previo lavado, se obtuvieron los nanorods de ZnO. Los materiales resultantes fueron caracterizados morfológicamente por microscopia electrónica de barrido (MEB), microscopia electrónica de transmisión (MET), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia UV-visible (UV-Vis) y catodoluminiscencia (CL).

La morfología y la estructura de las películas de los nanorods de ZnO dependen del proceso de generación de semillas, las semillas generadas por SP producen nanorods alineados verticalmente, donde las dimensiones de sus diámetros y su dispersión están relacionados con la relación de etanol/agua en la solución precursora. Las imágenes de microscopia electrónica de barrido y los patrones de difracción de rayos X indican que los nanorods poseen una estructura cristalina tipo wurzita (wz), teniendo su eje c como la dirección preferencial de crecimiento de los nanorods. Los difractogramas también nos indican la presencia de dominios de estructura blanda de zinc embebidos dentro la estructura mayoritaria tipo wurzita con una concentración que es altamente dependiente de las condiciones de generación de la capa semilla. Esto, a su vez afecta a las propiedades ópticas de los nanorods, los cuales muestran mayor cantidad de defectos de apilamiento. Las semillas generadas por SG forman

principalmente anillos, producidos durante el secado de las gotas del sol de ZnO, y producen películas de nanorods de ZnO texturizados, los nanorods son de orientación vertical en los anillos y múltiplemente orientado fuera de ellos.

Finalmente se evaluó la eficiencia fotocatalítica de las distintas películas de NRs de ZnO sintetizadas sobre sustratos de vidrio conductor FTO y PET en la inactivación de la bacteria *E. coli* en agua bajo irradiación UV.

ABSTRACT

In this thesis work an in-depth study of the effects of the conditions of preparation of the seed layers on the morphology, structure, optical properties and photocatalytic activity of nanorods (NRs) of ZnO, grown from these, by wet chemistry methods was realized. Spray Pyrolysis (SP) and Spray-Gel (SG) techniques were used to deposit ZnO seeds from which the Nanorods grew. In the case of seed layers prepared by SP, a solution of zinc acetate was pyrolytically evaporated on a hot substrate at 350 °C, containing different ethanol/water molar ratios in the range of 0 to 0.92. Seed layers prepared by SG were formed from a methanol-based Sol which was sprayed onto a hot substrate at 130 °C. In both cases, transparent conductive glass substrates SnO₂:F (FTO) were used. Additionally, Nanorods were further grown on polyethylene terephthalate (PET), in this case the seeds were deposited using only the Spray-Gel technique. The seeds generated by SP or SG were thermally treated in a growth solution prepared from equal volumes of zinc nitrate and sodium hydroxide, after which, and after washing, the nanorods of ZnO were obtained. The resulting materials were morphologically characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), UV-visible spectroscopy and cathodoluminescence (CL).

The morphology and structure of ZnO nanorods films depend on the seed generation process, the seeds generated by SP produce vertically aligned nanorods, where the dimensions of their diameters and their dispersion are related to the ethanol/water ratio in the precursor solution. Scanning electron microscopy images and X-ray diffraction patterns indicate that the nanorods have a wurzite (wz) crystal structure, with their c axis as the preferred direction of growth of the nanorods. The diffractograms also indicate the presence of zinc blende structure domains embedded within the majority wurzite structure with a concentration that is highly dependent on the seed film deposition conditions. This, in turn, affects the optical properties of the nanorods, which shows more stacking defects. SG generated seeds mainly form rings, produced during the drying of ZnO drops, and produce films of textured ZnO nanorods, the nanorods are vertical orientation in the rings and multiple oriented outside of them.

Finally, the photocatalytic efficiency of the different films of ZnO NRs synthesized on FTO conductive glass substrates and PET was evaluated in the inactivation of *E. coli* bacteria in water under UV irradiation.

LISTA DE PUBLICACIONES

Parte de los resultados de esta investigación han sido publicados en las siguientes revistas internacionales indexadas:

1. The role of seeding in the morphology and wettability of ZnO nanorods films on different substrates.
Applied Surface Science 279 (2013) 197-203.
2. Influence of pyrolytic seeds on ZnO nanorods growth onto rigid substrates for photocatalytic abatement of Escherichia coli in water
Water Science & Technology 14 (2014) 1087-1094
3. Influence of the Spray Pyrolysis seeding and growth parameters on the structure and optical properties of ZnO nanorod arrays
Materials Chemistry and Physics 151 (2015) 378-384
4. Synthesis and Characterization of ZnO Nanorod Films on PET for Photocatalytic Disinfection of Water.
Journal of Advanced Oxidation Technologies 18 (2015) 246-252

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	II
RESUMEN.....	III
ABSTRACT.....	V
LISTA DE PUBLICACIONES.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
ÍNDICE DE TABLAS.....	XVI
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Objetivos.....	5
1.1.1. Objetivo General.....	5
1.1.2. Objetivos Especificos.....	6
2. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1. Óxido de Zinc.....	7
2.2. Estructuras Cristalográficas del ZnO.....	8
2.3. Parámetros físicos básicos del ZnO.....	10
2.4. Estructura de bandas del ZnO hexagonal.....	11
2.5. Propiedades ópticas del ZnO.....	14
2.5.1. Fotoluminiscencia del ZnO.....	15
2.6. Métodos de síntesis de nanoestructuras de ZnO.....	17
2.6.1. Procesos Vapor-Sólido (VS).....	18
2.6.2. Proceso Vapor-Líquido-Sólido (VLS).....	20
2.6.3. Deposición química metal-orgánica de vapor (MOCVD).....	20
2.6.4. Epitaxia de haces moleculares (MBE).....	22
2.6.5. Depósito de capas atómicas (ALD).....	23
2.6.6. Síntesis en fase líquida.....	23
2.7. Fotocatálisis heterogénea.....	25
2.7.1. Fundamentos de la fotocatálisis heterogénea.....	26
2.7.2. Requerimientos del Fotocatalizador.....	28
2.7.3. Variables del proceso fotocatalítico.....	32
2.7.4. Métodos para la modificación de la actividad fotoelectrocatalítica.....	36

3.	SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ZnO EN SOLUCIÓN ACUOSA.....	44
3.1.	Fundamentos de Crecimiento cristalino en solución.....	45
3.1.1.	Nucleación	46
3.1.2.	Crecimiento cristalino	55
3.2.	Metodologías básicas de síntesis y mecanismos de crecimiento de nanoestructuras unidimensionales de ZnO en solución.....	57
3.2.1.	Crecimiento en soluciones alcalinas	60
3.2.2.	Crecimiento en solución acuosa mediada por hexametilentetramina (HMTA) ...	62
4.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	64
4.1.	Técnicas de Caracterización.....	64
4.1.1.	Microscopía electrónica de Barrido	64
4.1.2.	Microscopía electrónica de Transmisión.....	67
4.1.3.	Espectroscopía por Cátodoluminiscencia.....	69
4.1.4.	Difracción de rayos X	72
4.1.5.	Espectroscopia de absorción electrónica UV-Visible	73
4.1.6.	Fotoluminiscencia (PL)	74
4.2.	Procedimiento experimental.....	77
4.2.1.	Spray Pyrolysis y Spray-Gel.....	78
4.2.2.	Reactivos utilizados	79
4.2.3.	Sustratos utilizados.....	79
4.2.4.	Preparación de las soluciones Precursoras	80
4.2.5.	Síntesis del sol de ZnO	81
4.2.6.	Solución de Crecimiento	83
4.2.7.	Evaluación fotocatalítica	84
5.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	87
5.1.	Caracterización Morfológica.....	87
5.1.1.	NRs de ZnO sobre FTO crecidos a partir de semillas depositadas por SP.....	87
5.1.2.	NRs de ZnO sobre FTO crecidos a partir de semillas depositadas por SG.....	97
5.1.3.	NRs de ZnO sobre PET crecidos a partir de semillas depositadas por SG	104
5.1.4.	NRs de ZnO sobre PET crecidos a partir de semillas depositadas por DC.....	107

5.2. Caracterización estructural.....	111
5.2.1. NRs de ZnO sobre FTO crecidos a partir de semillas depositadas por SP	111
5.2.2. NRs de ZnO sobre FTO crecidos a partir de semillas depositadas por SG.....	114
5.2.3. NRs de ZnO sobre PET crecidos a partir de semillas depositadas por SG	116
5.3. Caracterización óptica.....	117
5.3.1. Transmitancia UV/Vis.....	117
5.3.2. Fotoluminiscencia (PL)	120
5.3.3. Cátodoluminiscencia	121
5.4. Mojabilidad de las películas de NRs	128
5.5. Actividad Antibacterial	131
6. CONCLUSIONES	135
7. BIBLIOGRAFÍA	137

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Cristales de ZnO formados naturalmente [47].	7
Figura 2.2. Estructura wurtzita del ZnO, las esferas grandes representan los átomos de Oxígeno mientras las esferas pequeñas representan los átomos de zinc [47].	9
Figura 2.3. Estructura sal de roca (izquierda) y blenda de zinc (derecha); las esferas más grandes representan los átomos de oxígeno mientras las esferas pequeñas representan los átomos de zinc [47].	10
Figura 2.4. Diagrama de bandas teórico del ZnO con estructura wurtzita [61].	12
Figura 2.5. Desdoblamiento de la banda de valencia por las interacciones de spin-órbita y del campo cristalino del ZnO en 3 sub-bandas A, B y C [65].	13
Figura 2.6. Espectro de fotoluminiscencia de una película delgada de ZnO obtenida a temperatura ambiente [68].	15
Figura 2.7. Espectro de fotoluminiscencia de ZnO voluminoso tipo n mostrando emisiones excitónicas, pares donador aceptor y de nivel profundo. Las correspondientes réplicas de fonones longitudinales también están indicadas (LO). Una lámpara He-Cd fue utilizada como fuente de excitación [74].	16
Figura 2.8. Esquema del proceso VS para la síntesis de nanoestructuras de ZnO [78].	19
Figura 2.9. Nanoestructuras de ZnO sintetizadas por evaporación térmica de ZnO en polvo [79].	19
Figura 2.10. Diagrama esquemático mostrando el crecimiento de nanohilos de ZnO por: (a) Proceso VLS y (b) MOCVD sin catalizador. Imágenes FE-SEM de los nanohilos obtenidos por (c) Proceso VLS [81] y (d) MOCVD [83].	21
Figura 2.11. Esquema de los procesos fotoinducidos sobre una partícula semiconductor. A es una especie aceptor de electrones (oxidante), D es una especie donadora de electrones (reductor) [88, 89].	27
Figura 2.12. Posiciones relativas de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores [90, 91].	30
Figura 2.13. Regiones de absorción en un semiconductor. La intensidad de la luz (Φ) disminuye exponencialmente con la distancia desde la superficie (ley de Lambert-Beer). Todos los portadores de carga generados dentro de una distancia $L_D + W$ de la superficie (regiones I y II) contribuyen a la fotocorriente, mientras que todas las cargas generadas en la región III se recombinan [92].	32

Figura 2.14. (a) Influencia de la longitud de onda y (b) de la intensidad de la radiación incidente en la velocidad de reacción [93].....	34
Figura 2.15. Influencia de la concentración inicial de contaminante sobre la velocidad de una reacción fotocatalítica [93].	35
Figura 2.16. Arreglo ordenado de nanohilos (izquierda), Nanohilo conductor recubierto por una capa de semiconductor fotoactivo (derecha).	40
Figura 3.1. Curva de solubilidad de una sustancia [111]	47
Figura 3.2. Variación de la energía libre de Gibbs con respecto al radio del embrión. El radio crítico r^* y la energía ΔG^* crítica dependen del balance entre la energía superficial y volumétrica del embrión [112].....	49
Figura 3.3. Ilustración esquemática del proceso de nucleación heterogénea [113].....	50
Figura 3.4. Imágenes SEM de nanorods de ZnO crecidos sobre (a) sustrato de GaN [114], (b) Si (100) y (c) Si (100) como capa semilla de nanopartículas de ZnO [115].	52
Figura 3.5. Ilustración esquemática de los pasos seguidos, la nucleación y crecimiento secuencial que conduce a las estructuras de ZnO jerárquicas: a) la creación de centros de nucleación en un sustrato mediante, por ejemplo, micropatterning o micro-estampado; b) el crecimiento de nanorods sobre el sustrato; c) el crecimiento secundario de los nanorods; y d) el crecimiento terciario de nanorods [116].	54
Figura 3.6. Imágenes SEM de estructuras complejas de ZnO para concentraciones y longitudes de cadena de diamina seleccionados. Fila superior: Etilendiamina EDA a (a) 8 mM (pH = 7.1), (b) 15 mM (pH=7.3), (c) 40 mM (pH=8.7). Fila central: diaminopropano DAP a (d) 43 mM (pH=9.9), (e) 55 mM (pH=10.4), (f) 80 mM (pH=10,7). Fila inferior: diaminobutano DAB a (g) 93 mM (pH=11.0), (h) 266 mM (pH=11.5), (i) 400 mM (pH=11,7). Las barras de escala son 500 nm. [117].....	54
Figura 3.7. Diferentes posiciones de incorporación de unidades de crecimiento en la interfaz cristal-solución de una superficie plana de una red cúbica simple [112].	55
Figura 3.8. Mecanismo de crecimiento cristalino en solución [112].	56
Figura 3.9. Fracción de Zn (II) existente como especies iónicas $Zn_{(aq)}^{2+}$, $Zn(OH)_{aq}^+$, $Zn(OH)_{2(aq)}$, $Zn(OH)_{3(aq)}^-$ y $Zn(OH)_{4(aq)}^{2-}$ en función del pH a 25°C [119]...	57
Figura 3.10. Planos polares de átomos oxígeno y de zinc apilados a lo largo del eje c, en la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO.....	58
Figura 3.11. Diagramas de estabilidad de fases para los sistemas (a) ZnO(s)-H ₂ O y (b) Zn(OH) ₂ -H ₂ O a 25°C en función de la concentración del precursor y el pH [127].....	60

Figura 3.12. Nucleación y agregación de dominios de ZnO con estructura wurzita [128].....	61
Figura 4.1. Esquema de las diferentes señales que se pueden generar cuando un haz de electrones (e-) interacciona con el material [135].....	65
Figura 4.2. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido [135].....	67
Figura 4.3. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de transmisión [135].	68
Figura 4.4. Diagrama esquemático de un sistema de cátodoluminiscencia [135].	71
Figura 4.5. Diagrama esquemático de la dispersión de los rayos X debido a dos planos cristalinos paralelos a la superficie.....	72
Figura 4.6. Diagrama esquemático con los principales componentes de un espectrómetro UV-Vis típico consta de una fuente de luz, monocromador, porta muestras, un detector, por ejemplo, PMT, fotodiodos o una CCD, un convertidor analógico a digital (A/D), y ordenador con el software para controlar la adquisición de datos [136].....	74
Figura 4.7. Diagrama esquemático con los principales componentes de un espectrofluorómetro, consta de una fuente de luz, un monocromador para dispersar la luz incidente, un porta muestra, un segundo monocromador para dispersar la luz emitida, un detector, por ejemplo, PMT, fotodiodos o CCD, un convertidor analógico a digital (A/D), y ordenador con el software para controlar la adquisición de datos [136].....	75
Figura 4.8. (a) Generación de capa semillas por SP o SG y (b) Crecimiento de los nanorods de ZnO.	77
Figura 4.9. Esquema del sistema de rociado pirolítico usado [137]	78
Figura 4.10. Esquema de la preparación de las soluciones precursoras.....	80
Figura 4.11. Preparación del sol de ZnO.....	82
Figura 4.12. Esquema general de preparación de la solución de crecimiento	83
Figura 4.13. Crecimiento de los nanorods de ZnO	84
Figura 4.14. Sistema fotocatalítico para degradación de bacterias <i>Escherichia coli</i>	84
Figura 4.15. Espectro de emisión de la lámpara OSRAM.....	85
Figura 5.1. Imágenes SEM a diferentes magnificaciones sobre la misma zona de una película de NRs de ZnO (a) 10 KX, (b) 25 KX, (c) 100 KX, (d) 300KX.	87
Figura 5.2. Imágenes SEM de películas de NRs de ZnO con: (a) $\Gamma = 0$, (b) $\Gamma = 0.06$	88
Figura 5.3. SEM de películas de NRs de ZnO con: (c) $\Gamma = 0.031$ y (d) $\Gamma = 0.92$	89
Figura 5.4. Imágenes de SEM de la sección transversal de las películas NRs crecidas sobre FTO depositados por SP usando distintas razones molares etanol/agua (Γ), donde $\Gamma = 0.02$ (a), 0.03 (b), 0.04 (c), 0,06 (d), 0,31 (e) y 0.92 (f).	90

Figura 5.5. Variación del diámetro promedio de los nanorods de ZnO con la razón molar etanol a agua (Γ).....	91
Figura 5.6. Imágenes SEM de semillas de ZnO depositadas sobre sustratos FTO por SP a partir de soluciones precursoras con distintas razones molares etanol a agua (Γ). (a): FTO sin semillas, (b): $\Gamma= 0$, (c): $\Gamma= 0.06$, (d) $\Gamma= 0.92$	92
Figura 5.7. Variación de el número de NRs de ZnO con la razón molar etanol a agua (Γ) para dos áreas plana.	93
Figura 5.8. Variación del área superficial efectiva con Γ para 2 áreas planas.....	94
Figura 5.9. Imágenes SEM de NRs de ZnO crecidos para bajo diversas combinaciones de Γ y concentración de la solución de la solución de crecimiento.....	95
Figura 5.10. Variación de los diámetros promedios de los nanorods de ZnO mostrados en la Figura 5.9	96
Figura 5.11. (a) Imagen SEM de una película de NRs típica. (b) Espectro EDX tomada de la región enmarcada en (a).....	97
Figura 5.12. (a) Imagen TEM de las nanopartículas de ZnO (b) distribución de tamaños de las nanopartículas.	98
Figura 5.13. Evolución de diámetro promedio con el tiempo expresado en días	99
Figura 5.14. (a) Capa semilla depositada por SG sobre FTO. (b) Película de NRs de ZnO crecidas a partir de capas semilla depositadas por SG.	99
Figura 5.15. Imágenes SEM de capas semilla depositadas sobre FTO por aplicación de a) 10 capas y b) 50 capas de sol. Imágenes SEM de nanorods de ZnO crecidos a partir de capas semillas depositadas por SG: b-c) 10 capas y e-f) 50 capas. Imágenes SEM de diferentes magnificaciones y áreas de la muestra.	100
Figura 5.16. Imágenes de SEM de la sección transversal de las películas NRs crecidas a partir de semillas de FTO depositas por SG. (a) 10 capas; (b) 30 capas; (c) 50 capas.....	101
Figura 5.17. Variación de los diámetros promedio de los nanorods de ZnO con el número de capas de sol depositadas por SG: (a) En los anillos y (b) fuera de los anillos. Las medidas se realizaron usando imágenes SEM con 100000 aumentos.....	102
Figura 5.18. Imágenes SEM de sección transversal (a, c) y vista superior (b, d) de películas NRs crecidas a partir de semillas depositadas sobre FTO por SP con $\Gamma= 0.92$ (a, b) y por SG (c, d) con diferentes magnificaciones.....	103
Figura 5.19. Imagen SEM de una película de NRs sobre un sustrato de PET procesado mecánicamente antes de la deposición de la capa semilla por SG.....	104

Figura 5.20. Nanorods de ZnO sobre PET donde: (a) 10P, (b) 30P y (c) 50P, representan 10, 20 y 30 capas semilla depositadas por SG respectivamente.....	106
Figura 5.21. Variación del diámetro promedio con el número de capas de sol depositadas por SG.....	107
Figura 5.22. Imágenes de SEM de NRs de ZnO sobre sustratos de PET crecidos a partir de capas semillas depositadas por Dip-Coating (a) baja y (b) alta magnificación. Inserto en (b) muestran la distribución del diámetro.	108
Figura 5.23. Imágenes SEM de NRs de ZnO sobre sustratos de PET crecidos a partir de capas semillas depositadas por Dip-Coating con diferentes aumentos sobre la misma zona (a) 2 kx (b) 10 kx, (c) Parte superior de una microisla, (d) distribución de diámetros (sobre una muestra aproximada de 200 NRs a partir de micrografías SEM de 100000 aumentos).....	109
Figura 5.24. (Lado izquierdo) Imágenes SEM de NRs de ZnO sobre sustratos PET crecidos a partir de capas semillas depositadas por Dip-Coating preparadas bajo diferentes condiciones de deposición, (Lado derecho) distribución del diámetro correspondiente.	110
Figura 5.25. Variación del: (a) Diámetro promedio de los NRs de ZnO y (b) Número de NRs en las superficies planas indicadas bajo diferentes condiciones de depósito de las capas semilla.....	111
Figura 5.26. Patrones de difracción de rayos X de NRs de ZnO sobre FTO crecidos a partir de semillas depositadas por SP con distintos valores de razones molares etanol a agua (Γ).	112
Figura 5.27. Tamaño de grano cristalino calculado a partir de la ecuación de Scherrer de películas de NRs de ZnO obtenidos a partir de semillas depositadas por SP para distintos valores de la razón molar etanol a agua (Γ).	113
Figura 5.28. Variación de la razón de la intensidad del pico I(002)/I(200) en función de Γ .	114
Figura 5.29. Patrones de difracción de rayos X de nanorods de ZnO sobre FTO, crecidos a partir de semillas depositadas por SG variando el número de capas de sol.	115
Figura 5.30. (a) Variación del tamaño del grano cristalino calculado a partir de la ecuación de Scherrer usando el pico (002) y b) Variación de la razón de las intensidades de los picos I(101)/I(002) con el número de capas de sol depositado.....	115
Figura 5.31. (a) Patrones DRX de NRs de ZnO sobre PET crecidos a partir de capas semillas depositadas por SG. (b) Variación del tamaño del grano cristalino calculado a partir de la ecuación de Scherrer usando el pico (002) con el número de capas de sol depositado.....	116
Figura 5.32. Transmitancia T_s de los nanorods de ZnO para diferentes razones molares etanol-agua (Γ).	117

Figura 5.33. Grafico $(\alpha E)^2$ vs E para NRs sobre FTO crecidas en condiciones de Co para las diferentes (Γ)	119
Figura 5.34. Espectros de fotoluminiscencia de dos películas de NRs de ZnO representativas, crecidas sobre un sustrato de FTO, también se muestra las condiciones utilizadas para el deposito de las capas semilla.	120
Figura 5.35. Espectros de cátodoluminiscencia a temperatura ambiente (RT) de nanorods ZnO en función de la razón molar etanol-aguar (Γ): (a) $\Gamma = 0$, (b) $\Gamma = 0.06$, (c) $\Gamma = 0.92$. La inserción en la parte superior derecha de cada gráfica muestra una ampliación del pico NBE. Las imágenes a la derecha de cada gráfico corresponden a imágenes de cátodoluminiscencia (arriba) y SEM (abajo) de las muestras.	125
Figura 5.36. Espectros de cátodoluminiscencia a temperatura de helio liquido (LHe) de nanorods ZnO en función de la razon molar etanol-aguar (Γ): (a) $\Gamma = 0$, (b) $\Gamma = 0.06$, (c) $\Gamma = 0.92$. La inserción en la parte superior derecha de cada gráfica muestra una ampliación del pico NBE.....	126
Figura 5.37. Angulo de contacto de las distintas películas de NRs sintetizadas.	129
Figura 5.38. Resultados de los experimentos de degradación de <i>E. coli</i> de películas de NRs de ZnO sobre FTO en agua bajo irradiación UV.....	132
Figura 5.39. Imágenes SEM de películas de NRs de ZnO crecidas a partir de semillas depositadas por SP. a) $\Gamma = 0.06$, b) $\Gamma = 0.31$ después de los experimentos fotocatalíticos....	133
Figura 5.40. Resultados de los experimentos de degradación de <i>E. coli</i> de películas de NRs de ZnO sobre PET en agua bajo irradiación UV.	134

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Parámetros físicos básicos del ZnO	11
Tabla 2.2. Recombinaciones de excitones libres y ligados. Propiedades ópticas relacionadas [74]	17
Tabla 2.3. Parámetros de red de varios sustratos epitaxiales	22
Tabla 2.4. Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación.....	25
Tabla 2.5. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.....	26
Tabla 5.1. Características morfológicas de los nanorods de ZnO	94
Tabla 5.2. Resumen de los resultados del análisis de los espectros de absorción de las películas de nanorods de ZnO crecidos a partir de semillas depositadas por SP utilizando soluciones precursoras con diferentes razones molares etanol-agua (Γ).....	119
Tabla 5.3. Resultados del análisis de catodoluminiscencia (CL) realizado en He líquido (LHe) y a temperatura ambiente (RT)	127
Tabla 5.4. Medidas del ángulo de contacto.....	129

1. INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos naturales más importantes del planeta de la cual toda vida depende; alrededor del 75% de la superficie terrestre está cubierta por agua; cerca del 97% del agua del planeta es agua salada de los océanos y solo el 3% es agua dulce contenida en los polos (en forma de hielo); las aguas subterráneas, los lagos y los ríos, suplen la mayor parte de las necesidades humanas y animales. Aproximadamente el 69% de este pequeño 3% de agua dulce del planeta se encuentra en los glaciares, los casquetes polares, regiones montañosas y en Groenlandia; el 30% restante de toda el agua dulce se encuentra bajo tierra, la mayor parte en lo profundo, en acuíferos de difícil acceso. Sólo el 0.25% del agua dulce en la Tierra se encuentra en los sistemas fluviales, lagos y embalses, que son las fuentes de agua más accesibles para satisfacer las necesidades humanas en nuestra vida cotidiana [1]. La distribución de agua dulce en el planeta no es equitativa; aunque muchas regiones cuenten aún con agua suficiente para cubrir las necesidades de cada individuo, se requiere que ésta sea manejada y usada adecuadamente.

El rápido crecimiento industrial y el incremento de la población de todo el mundo han dado lugar a una gran escalada de la demanda de agua dulce, tanto para las necesidades del hogar como de los cultivos para producir cantidades adecuadas de alimentos. Además de otras necesidades, la demanda de agua ha aumentado enormemente en los sectores agrícolas, industriales y domésticos que consumen respectivamente el 70%, 22% y 8% del agua dulce disponible, y esto ha resultado en la generación de grandes cantidades de aguas residuales que contienen un gran número de contaminantes [2].

Las aguas contaminadas por la actividad humana, pueden, en general, ser procesadas eficientemente por: plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por la ley o por el uso ulterior del efluente tratado. Se ha observado con frecuencia que los contaminantes no susceptibles a tratamientos convencionales se caracterizan por una alta estabilidad química y/o por una fuerte dificultad para ser completamente mineralizados. En estos casos, es necesaria la adopción de sistemas reactivos más

eficaces que las adoptadas en los procesos de purificación convencionales. Por lo tanto, en las últimas décadas, muchos de los esfuerzos de la comunidad científica mundial se han orientado a desarrollar nuevas técnicas, más potentes y prometedoras englobadas en las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs). Las TAOs [3-6] se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Glaze et al [3,7-9] establecen el concepto inicial, quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas TAOs, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

Entre las TAOs, la fotocatalisis heterogénea ha recibido considerable atención como un método prometedor para la degradación de contaminantes orgánicos tanto en medio líquido como gaseoso, este proceso implica la aceleración de las fotoreacciones en presencia de un material semiconductor al incidir sobre él radiación luminosa de un determinado contenido energético; la radiación incidente pertenece a la región visible o ultravioleta del espectro electromagnético, y actúa solamente como activador o inductor de la reacción y no como catalizador, debido a que se consume en el proceso. El proceso es heterogéneo porque hay dos fases activas presentes en el proceso, el material fotocatalizador en fase sólida y la sustancia contaminada que puede estar en fase líquida o gaseosa. La fotocatalisis se diferencia de otros TAOs porque emplea poca energía, los catalizadores pueden reutilizarse y no requieren la adición de otros oxidantes fuertes; este proceso también se puede llevar a cabo utilizando la parte de espectro solar cercano (longitud de onda más corta que 380 nm) lo que lo convierte en una buena opción para ser utilizado a gran escala. La fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un significativo e importante valor ambiental; el proceso, constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

En 1972, Fujishima y Honda [10] descubrieron que al construir un circuito

electroquímico empleando TiO_2 como uno de los electrodos y platino como contraelectrodo, ambos sumergidos en agua, ésta se disociaba generando H_2 y O_2 cuando el TiO_2 era irradiado con luz procedente de una lámpara de xenón. La respuesta científica a tan interesante descubrimiento no fue inmediata, y sólo cuando en la comunidad científica internacional empezó a preocuparse de los serios problemas medioambientales por los que el planeta estaba atravesando, empezaron a surgir numerosas publicaciones relativas a la potencialidad de la fotocatalisis como tecnología innovadora para la remediación de la contaminación presente en el agua y la atmosfera convirtiendo al TiO_2 en el material fotocatalítico más ampliamente estudiado.

Desafortunadamente, el TiO_2 utiliza muy poco de la energía disponible en los procesos asociados a la fotocatalisis solar. En principio, el TiO_2 puede utilizar no más de 5% de la energía solar total que incide sobre la superficie terrestre. Durante las últimas décadas, se han investigado múltiples estrategias para mejorar la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 , entre ellas la modulación de las bandas de energía por el dopaje con elementos como N, C y S, [11, 12] la construcción de hetero-uniones mediante la combinación de TiO_2 con metales como Pt o Pd, la adición de puntos cuánticos o colorantes en la superficie de TiO_2 para una mejor sensibilización a la luz. Al mismo tiempo, se ha investigado el uso de otros semiconductores como ZnO y WO_3 [13] en la fotocatalisis en la búsqueda de posibles alternativas al TiO_2 .

El óxido de zinc (ZnO) es un importante material semiconductor con un ancho de banda prohibida directa de 3.37 eV—a temperatura ambiente [14], una energía de enlaces de excitones relativamente grande de 60 meV y un radio de excitón de Bohr de cerca de 20 Å [15, 16], lo cual hace de este un material interesante para aplicaciones ópticas a temperatura ambiente [17-19]. Se ha encontrado que el ZnO es una alternativa adecuada al uso del TiO_2 , ya que el ZnO tiene una banda prohibida similar a la del TiO_2 , es más barato, no tóxico, pero sobre todo más fácil de sintetizar en un gran variedad de nanoestructuras [20], en particular en nanoestructuras 1D tales como nanotubos [21], nanocables [22] y nanorods [23], los cuales presentan diferentes propiedades de transporte de carga que las nanopartículas esféricas y mayor relación superficie-volumen lo que permitiría obtener una mejor eficiencia fotocatalítica [24]. Adicionalmente, se ha reportado el uso del ZnO nanoestructurado como un material fotocatalítico para inactivar bacterias como la Gram negativa *Escherichia coli* [25, 26] y

Gram positivas tales como *Lactobacillus Helvetica* [27] y *Staphylococcus aureus* [28, 29]. La mayoría de los estudios publicados en la literatura utilizan polvos de ZnO de diferentes fuentes y con diferentes formas. Recientemente, Talebian et al [29] demostraron que la forma de las partículas de ZnO tiene un efecto importante sobre la actividad antibacteriana, siendo las partículas con forma de flor la de mayor actividad, seguido por las varillas y esferas. Adicionalmente, Baruah et al [30] reportó el desarrollo de un dispositivo portátil para la purificación del agua, el cual usa nanorods de ZnO adheridos a las fibras de polietileno como fotocatalizador con una actividad antibacteriana importante.

Una de las principales ventajas que presenta el uso de nanorods de ZnO como material fotocatalítico es que estos pueden ser sintetizados sobre diferentes tipos de sustratos tales como vidrio común, vidrio conductor (Indio dopado con óxido de estaño –ITO- o flúor dopado con óxido de estaño –FTO-), silicio, papel, plásticos, telas entre otros por métodos de química suave, tales como sol-gel, procesos hidrotermales o una combinación de ambos [31-34]. Además, se ha demostrado que la presencia de una capa semilla sobre el sustrato es una condición necesaria para la obtención de matrices de nanorods soportados, de lo contrario se obtienen depósitos formados por diversas estructuras tipo flores o estrellas crecidas a partir de núcleos desarrollados en el seno de la solución [35, 36]. Aunque el tamaño, relación de aspecto y la organización de los nanorods dependen de varios parámetros de la solución, tales como la concentración de Zn (II), el pH, la temperatura de síntesis y la estructura de los ligandos [37-39]; la estructura y la densidad de semillas son relevantes para un crecimiento ordenado. En efecto, las semillas de nanocristales de ZnO actúan como centros de nucleación para el crecimiento de los nanorods; su distribución de tamaños, la concentración y la microestructura de la capa semilla, así como su interacción con la solución circundante afectan tanto a la forma como el tamaño final de los nanorods [40-42].

Típicamente, la capa semilla se puede generar mediante técnicas tales como “Dip-Coating” (DC), “Spin-Coating” (SC) o por “Spray Pyrolysis” (SP) seguida de un tratamiento térmico [43, 44]. Estos métodos requieren el calentamiento del sustrato a temperaturas cercanas a 350 °C para producir las semillas, una condición que limita su aplicación a sustratos termosensibles, tales como polímeros orgánicos flexibles. Además, durante el proceso de depósito varios compuestos tóxicos son liberados a la

atmosfera; una alternativa atractiva es el uso de nanopartículas de ZnO para la generación de semillas. De esta manera las semillas se pueden depositar sobre los sustratos a temperaturas moderadas por diferentes métodos, tales como el “Spray Gel” (SG), el cual es un proceso que combina el uso de soles con el SP [45, 46]. En este nuevo enfoque las nanopartículas ya se encuentran sintetizadas en el sol, y solo se necesita el tratamiento térmico para la evaporación del solvente.

En este trabajo de investigación se presenta la síntesis y caracterización de nanorods de ZnO sobre 2 tipos de sustratos (vidrio conductor transparente SnO₂:F (FTO) y Tereftalato de polietileno (PET) por el método de crecimiento en solución acuosa, con dos procedimientos de generación de capas de semillas. En el primer caso, las semillas fueron preparadas por SP utilizando soluciones de acetato de zinc con diferentes razones molares etanol/agua. En el segundo caso, las semillas fueron depositadas por SG, usando un sol nanométrico de ZnO. Las características morfológicas y estructurales de los nanorods obtenidos fueron estudiadas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX) respectivamente. Las espectroscopias ultravioleta-visible (UV-Vis), fotoluminiscencia (PL) y cátodoluminiscencia (CL) se utilizaron para estudiar las propiedades ópticas de los nanorods. Finalmente, se evaluó la eficiencia fotocatalítica de las películas de NRs sintetizadas en la degradación de la bacteria *Escherichia coli*.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

El principal objetivo de esta tesis es la de sintetizar películas de nanorods de ZnO sobre sustratos de vidrio conductor (FTO) y plástico tereftalato de polietileno (PET) y evaluar la influencia de los métodos de preparación de las capas de semilla en las propiedades: morfológicas, estructurales, ópticas y actividad fotocatalítica de las películas de nanorods crecidas a partir de éstas.

1.1.2. Objetivos Específicos

Los objetivos específicos de esta tesis son:

- Sintetizar nanorods de ZnO sobre sustratos rígidos y flexibles, en particular sobre FTO y PET.
- Depositar capas semillas de ZnO sobre FTO y PET usando las técnicas de Spray Pyrolysis y Spray Gel respectivamente.
- Analizar la influencia de los parámetros de depósito de las capas semillas sobre las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de las películas de nanorods crecidas a partir de las capas semillas.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las distintas películas de nanorods sintetizadas.

2. MARCO TEÓRICO

El óxido de zinc es un material semiconductor que ha generado gran interés debido a sus diversas propiedades, las que lo han llevado a ser considerado en la actualidad como un material optoelectrónico con cualidades promisorias para ser utilizado en diversas aplicaciones tecnológicas y medioambientales; por consiguiente, en este capítulo, se hace una revisión detallada de las principales propiedades físicas, estructurales, ópticas y electrónicas del ZnO, luego de lo cual se revisará los distintos métodos de síntesis de nanoestructuras de ZnO y finalmente se presentan los principios subyacentes de la fotocatalisis heterogénea.

2.1. Óxido de Zinc

El óxido de zinc es un compuesto inorgánico de fórmula química ZnO, por lo general se encuentra como un polvo blanco poco soluble en agua y muy soluble en ácidos; se utiliza ampliamente en forma de polvo como un aditivo en muchos materiales y productos. En la naturaleza se encuentra en la zincita o ancramita, un mineral que puede contener hasta un 80 % de ZnO, su color depende de las impurezas, que suelen aparecer como pequeñas cantidades de hierro y manganeso variando desde el rojo oscuro, naranja, amarillo al verde claro.

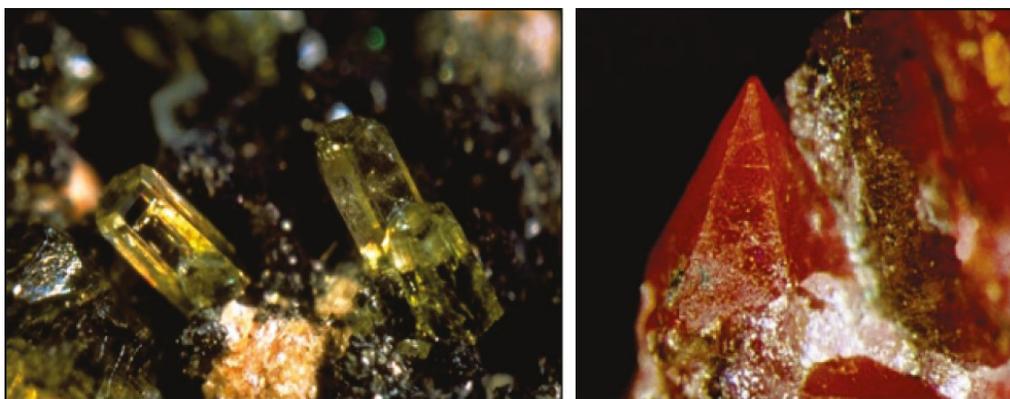


Figura 2.1. Cristales de ZnO formados naturalmente [47].

Durante el siglo XIX se lo utilizó como pigmento, blanco de zinc, el cual reemplazó al blanco de plomo, por ser estable bajo la acción de la luz solar y no tornarse pardo por la acción del azufre del ambiente. En la actualidad el ZnO tiene innumerables

aplicaciones, tanto a nivel doméstico, industrial como científico. En el ámbito doméstico, se usa como astringente ya que cierra los poros de la piel protegiéndola contra los agentes externos que pueden infectar las heridas o inflamaciones de la piel o como pomada antiséptica. En el ámbito industrial, se usa como pigmento e inhibidor del crecimiento de hongos, en pinturas, en el proceso de vulcanización del caucho y dada su acción bactericida y desodorante se le incorpora a las fibras textiles. También es utilizado en pigmentos como el blanco de china y en filtros de radiación UV.

El óxido de zinc se obtiene por vía seca a partir de dos procesos industriales. En el proceso indirecto o francés, donde se vaporiza zinc metálico en un crisol de grafito a temperaturas alrededor de 1000 °C, el ZnO se forma por reacción de los vapores de zinc con el oxígeno del aire; este método fue propuesto por el francés Le Claire en 1844, siendo el más utilizado para la producción a nivel industrial. En el proceso directo se calienta el mineral de zinc en presencia de carbón para reducirlo a zinc metálico, el cual es oxidado como en el proceso francés, sin embargo el material obtenido por este método es de menor calidad que el producido por el método indirecto debido a la utilización de materias primas de menor calidad.

2.2. Estructuras Cristalográficas del ZnO

El ZnO posee tres fases cristalinas conocidas, wurtzita (hexagonal), blenda de zinc (cúbica) y sal de roca (cúbica), la forma estable a presión y temperatura ambiente es la wurtzita.

La Figura 2.2 muestra la fase wurtzita del ZnO se trata de una red hexagonal perteneciente al grupo espacial P6₃mc, la cual puede verse como dos subredes interpenetradas, una de átomos de O²⁻ y otra de átomos de Zn²⁺, cada átomo de Zn está rodeado por un entorno tetraédrico de átomos de oxígeno y viceversa. Esta coordinación tetragonal origina una simetría polar a lo largo del eje hexagonal, esta polaridad es responsable de muchas de las propiedades del ZnO, como su piezoelectricidad y polarización espontánea, también es factor clave en el crecimiento cristalino, ataque químico y generación de defectos. Las 4 superficies más comunes de este tipo de estructura son los planos polares Zn-(0001) y O-(000 $\bar{1}$) (en el eje c), y las caras no polares (11 $\bar{1}$ 0) y (10 $\bar{2}$ 0) las cuales contienen igual número de átomos de Zn y O; las

caras polares son conocidas por poseer diferentes propiedades físicas y químicas, la cara O-(000 $\bar{1}$) posee una ligera diferencia en su estructura electrónica comparada con las otras caras. Adicionalmente, las superficies polares y la superficie (1010) son estables, sin embargo la cara (11 $\bar{2}$ 0) es menos estable y generalmente tiene un mayor nivel de rugosidad superficial que sus contrapartes. Aparte de causar la polaridad inherente del cristal de ZnO, la coordinación tetraédrica de este compuesto es también un indicador común de unión covalente SP³; sin embargo, el enlace Zn-O también posee un fuerte carácter iónico, por lo tanto el ZnO se encuentra en el límite entre ser clasificado como un compuesto covalente o compuesto iónico. La estructura Wurtzita del ZnO tiene los siguientes parámetros de red $a = 3.2495 \text{ \AA}$ y $c = 5.2069 \text{ \AA}$ y las posiciones atómicas son: Zn = (1/3, 2/3, 0) y O = (1/3, 2/3, u); en una estructura ideal del ZnO tipo wurtzita, el radio axial c/a y el parámetro u (el cual es una medida de la cantidad por la cual cada átomo es desplazado con respecto al otro del mismo tipo a lo largo del eje c) están correlacionados de la siguiente manera $uc/a = (3/8)^{1/2}$, donde $c/a = 8/3^{1/2}$ y $u = 3/8$. Los cristales de ZnO se desvían de este arreglo ideal cambiando ambos valores, esta desviación se produce de tal manera que las distancias tetraédricas se mantienen más o menos constantes en la red; experimentalmente se determinó que en la fase wurtzita del ZnO, los valores reales de u y c/a se encuentran en el rango de: $u = 0.3817 - 0.3856$ y $c/a = 1.593 - 1.6035$.

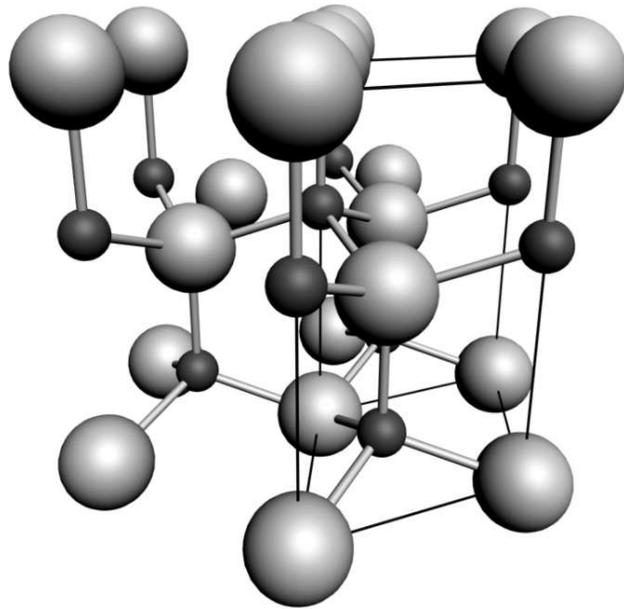


Figura 2.2. Estructura wurtzita del ZnO, las esferas grandes representan los átomos de Oxígeno mientras las esferas pequeñas representan los átomos de zinc [47].

Adicional a la fase de wurtzita, el ZnO también cristaliza en las estructuras blenda de zinc y sal de roca (NaCl), estructuras ilustradas en la Figura 2.3. La estructura blenda de zinc se estabiliza solamente por crecimiento sobre sustratos de estructura cúbica [48, 49] y la estructura tipo sal de roca es una fase metaestable de alta presión formada a (~10GPa) y no puede ser estabilizada por crecimiento epitaxial como la estructura blenda [50]. Existen cálculos teóricos que predicen una cuarta fase, estructura tipo CsCl, la cual sería estable sólo a altas temperaturas [51].

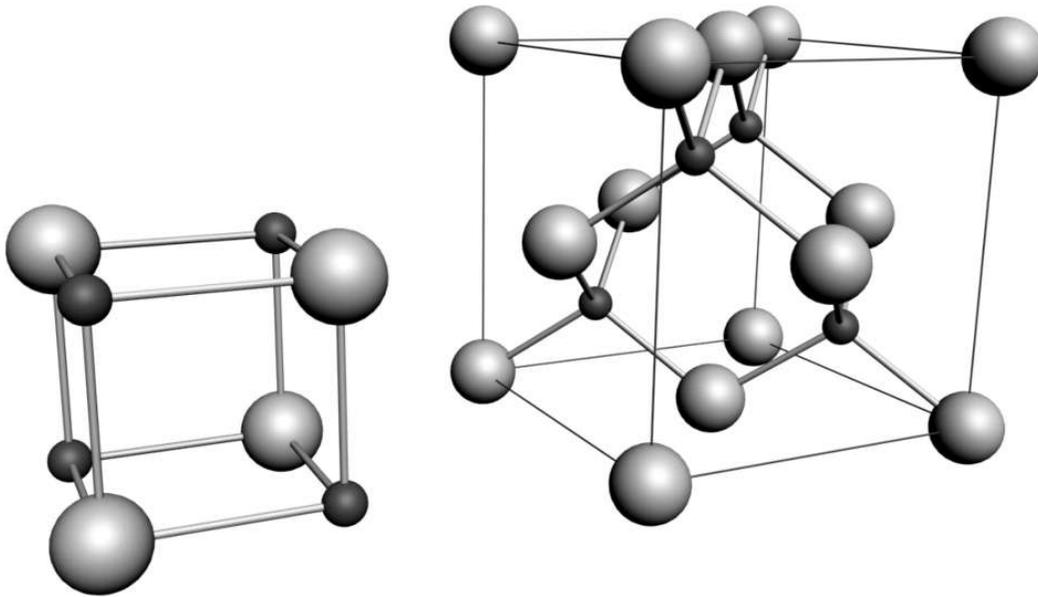


Figura 2.3. Estructura sal de roca (izquierda) y blenda de zinc (derecha); las esferas más grandes representan los átomos de oxígeno mientras las esferas pequeñas representan los átomos de zinc [47].

2.3. Parámetros físicos básicos del ZnO

La tabla 2.1 muestra una recopilación de los parámetros físicos básicos del ZnO [52, 53], cabe señalar que aún existe incertidumbre en algunos de estos valores; por ejemplo, ya que se tienen pocos reportes del ZnO tipo p, tanto la movilidad como la masa efectiva de los huecos aún están en debate. Similarmente, los valores de conductividad térmica muestran un cierto rango de variación, lo cual puede ser el resultado de la influencia de defectos tales como dislocaciones [54]. La precisión de los valores para la movilidad de portadores, sin duda, aumentará a medida que se gane mayor comprensión y control sobre los defectos en el material.

Tabla 2.1. Parámetros físicos básicos del ZnO

Parámetro Físico	Valor
Parámetros de Red a 300 K	
a_o	0.32495 nm
c_o	0.52069 nm
a_o/c_o	1.602 (1.633 en una estructura hexagonal ideal)
u	0.345
Densidad	5.606 g/cm ³
Fase estable a 300 °K	Wurzita
Temperatura de fusión	1975 °C
Conductividad térmica	0.6, 1-1.12
Coefficiente lineal de expansión (/ °C)	$a_o = 6.5 \cdot 10^{-6}$ $c_o = 3.0 \cdot 10^{-6}$
Constante dieléctrica estática	8.656
Índice de refracción	2.008, 2.029
Ancho de banda prohibida	3.37 eV
Concentración intrínseca de portadores de carga	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$ (máxima densidad de electrones en dopado tipo n $> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; máxima densidad de huecos en dopado tipo p $< 10^{17} \text{ cm}^{-3}$).
Energía de enlace de excitones	60 meV
Masa efectiva del electrón	0.24
Mobilidad Hall de electrones a 300 K para baja conductividad tipo n	200 cm ² /Vs
Masa efectiva de huecos	0.59
Mobilidad Hall de huecos a 300 K para baja conductividad tipo p	5-50cm ² /Vs

2.4. Estructura de bandas del ZnO hexagonal

Las propiedades de un compuesto semiconductor están íntimamente relacionadas con su estructura de bandas; por lo tanto, un conocimiento preciso de la estructura de bandas de

un semiconductor es necesario para poder estudiar su posible utilidad en distintas aplicaciones e incluso mejorar el rendimiento de éstas. El estudio de la estructura de bandas de un semiconductor se realiza a través de mediciones espectroscópicas y de cálculos teóricos, de hecho ambos se complementan y son interdependientes [55].

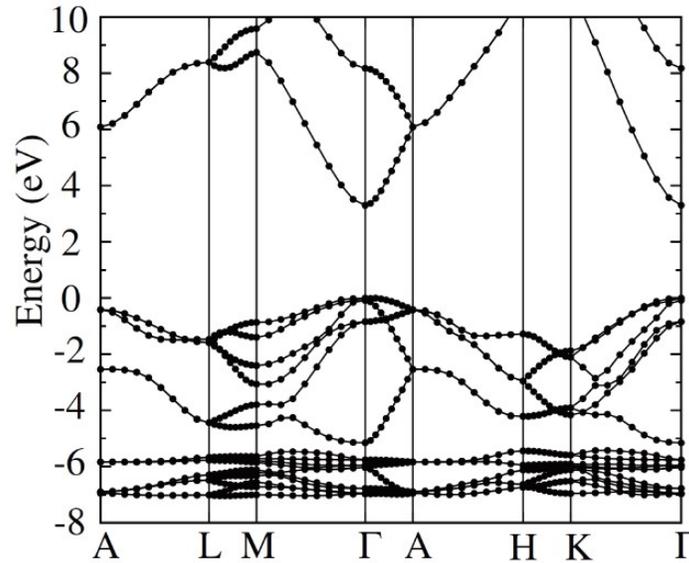


Figura 2.4. Diagrama de bandas teóricas del ZnO con estructura wurtzita [61]

En el campo del cálculo teórico, U. Rossler determinó por primera vez en 1969 la estructura de las bandas de energía de ZnO hexagonal a lo largo de los principales ejes de simetría de la zona de Brillouin por el método de las funciones de Green [56], desde entonces, varios métodos adicionales tales como: aproximación de densidad local (LDA), aproximación GW (GWA), aproximación WP (WPA) y primeros principios (FP) se desarrollaron y mejoraron constantemente [57-61], por ejemplo, D. Vogel et al [61] mejoró el método LDA incorporando pseudopotenciales atómicos de auto-interacción corregidos (SIC-PP), el resultado de su trabajo se muestra en la Figura 2.4 donde se muestra la estructura de bandas del ZnO a lo largo de las líneas de alta simetría en la zona de Brillouin hexagonal. Tanto el máximo de la banda de valencia como el mínimo de la banda de conducción se producen en el punto $r_k = 0$ indicando que el ZnO es un semiconductor de banda prohibida directa, el ancho de banda prohibida determinado a partir de este cálculo es 3.77 eV, que se correlaciona razonablemente bien con el valor experimental de 3.4 eV. Por otro lado, el ancho de banda prohibida determinado a partir de los cálculos estándar LDA es de sólo ~ 3 eV lo que muestra la

mejora significativa del método SIC-PP en comparación con los resultados del método estándar LDA.

Por el lado experimental, Langer y Vesely (1970) [62] utilizaron la medición de fotoemisión de rayos X inducida para determinar los niveles de energía de electrones internos en ZnO. Powell et al (1971) [55] llevaron a cabo mediciones de fotoemisión UV en ZnO hexagonal en vacío. Posteriormente, Ley et al (1974) [63] presentaron los espectros de fotoemisión de rayos x de la banda de valencia de 14 semiconductores entre los cuales se encuentra el ZnO hexagonal [63].

Los resultados demostraron claramente que los cálculos teóricos de las estructuras de bandas en combinación con los espectros de fotoemisión de rayos X [64] proporcionaron un enfoque poderoso para establecer la estructura de bandas de los semiconductores.

A la fecha, se ha alcanzado la coherencia entre el cálculo teórico y experimental para la estructura de bandas de energía de un gran número de semiconductores, entre ellos por supuesto el ZnO, esto debido a la existencia, en muchos casos, de excelentes y detallados datos ópticos.

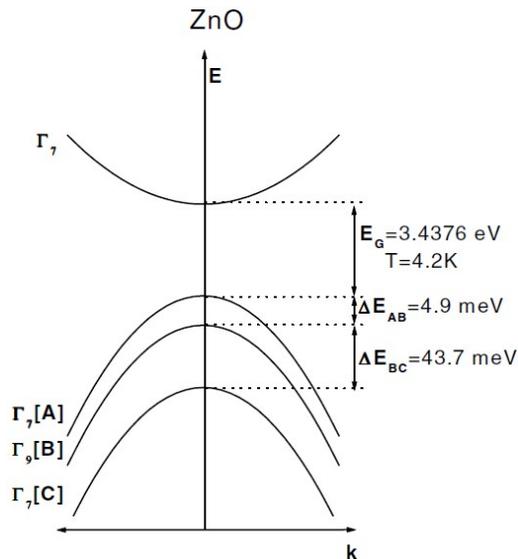


Figura 2.5. Desdoblamiento de la banda de valencia por las interacciones de spin-órbita y del campo cristalino del ZnO en 3 sub-bandas A, B y C [65].

Además, debemos mencionar que la banda de valencia del ZnO se divide, por las

interacciones de spin-orbita y del campo cristalino, en tres estados denominados A, B y C [65]. Finalmente indicar que el ancho de banda prohibida tiene una dependencia con la temperatura hasta los 300K dada por la relación siguiente:

$$E_g(T) = E_g(T=0) \frac{5.05 \times 10^{-4} T^2}{900 - T} \quad (2.1)$$

Esta estructura de bandas de energía del ZnO da lugar a propiedades ópticas interesantes que se discutirán en el apartado siguiente.

2.5. Propiedades ópticas del ZnO

Las propiedades ópticas del ZnO están fuertemente influenciadas por su estructura de bandas de energía, si fotones de energía mayor o igual que el ancho de banda prohibida inciden sobre un semiconductor, éstos pueden excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. En este proceso, el fotón que es absorbido crea un par electrón-hueco; en el proceso inverso, un electrón de la banda de conducción puede volver a la banda de valencia y recombinarse con un hueco emitiendo un fotón. Como las energías del electrón y el hueco están muy cerca de la parte inferior de la banda de conducción y de la parte superior de la banda de valencia, respectivamente, la energía del fotón emitido será aproximadamente igual al ancho de banda prohibida del semiconductor.

Las propiedades ópticas del ZnO son intensamente estudiadas debido a su amplio ancho de banda prohibida (3.37 eV) y su alta energía de enlace de excitones (60 meV). La gran energía de enlace de excitones del ZnO, la cual es mayor que la energía de enlace de excitones del GaN (25 meV) y la energía térmica a temperatura ambiente (25 meV), le permite obtener una eficiente emisión excitónica a temperatura ambiente a bajas energías de excitación. Como consecuencia, el ZnO es reconocido como un material fotónico prometedor en la región azul y ultravioleta cercano.

Las propiedades de absorción y emisión óptica del ZnO están fuertemente influenciados por los procesos excitónicos (excitones libres y enlazados) y por los estados en la banda prohibida debido a dopantes e impurezas. Los estados electrónicos de los excitones

ligados (BE), que pueden estar vinculados a donantes y aceptores neutros o cargados, dependerá en gran medida de la estructura de bandas de ZnO.

Las transiciones ópticas en el ZnO pueden ser estudiadas utilizando una gran variedad de técnicas experimentales como la absorbancia o transmitancia óptica, la elipsometría, la fotoluminiscencia (PL) y la cátodoluminiscencia (CL). En el apartado siguiente se describen las características fotoluminiscentes del ZnO.

2.5.1. Fotoluminiscencia del ZnO

A temperatura ambiente el espectro de fotoluminiscencia del ZnO consiste típicamente de una banda de emisión UV y una amplia banda de emisión centrada aproximadamente en el verde, como se muestra en la Figura 2.6. La banda de emisión UV está relacionada con transiciones de borde de banda cercano (Near Band Edge (NBE)) del ZnO, es decir, la recombinación de los excitones libres (FE). La amplia banda de emisión ubicada entre los 420 nm y 700 nm se llama banda de emisión de nivel profundo (Deep Level Emission (DLE)). La banda DLE se le atribuye a varios defectos en la estructura cristalina, como las vacancias de oxígeno (V_O) [66-68], las vacancias de zinc (V_{Zn}) [69-71], oxígeno intersticial (O_i) [72], zinc intersticial (Zn_i) [73], e impurezas extrínsecas como Cu sustitucional [74].

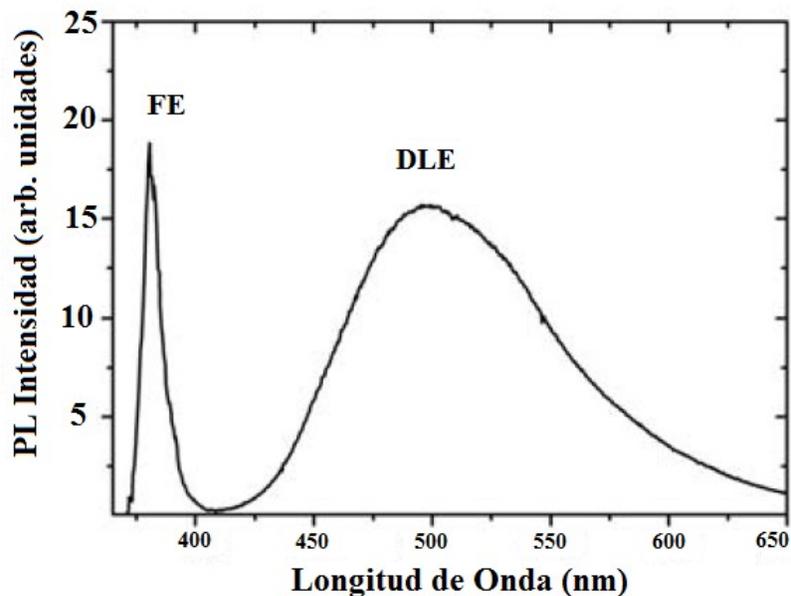


Figura 2.6. Espectro de fotoluminiscencia de una película delgada de ZnO obtenida a temperatura ambiente [68].

A temperaturas criogénicas, la emisión de excitones ligados es el canal radiativo dominante. La Figura 2.7 muestra un espectro de fotoluminiscencia típico de una muestra de ZnO voluminoso tipo n a 4.2 K [75]. El espectro de luminiscencia del ZnO se extiende desde el borde de la banda de ZnO al rango espectral del verde/naranja comúnmente centrado alrededor de 2.45 eV. Las líneas que dominan el espectro se originan por recombinaciones de excitones ligados (BE) (excitones ligados a donantes neutros (D_0X) y/o aceptores neutros (A_0X)), seguidos de réplicas de fonones ópticos longitudinales (LO) con una separación de energía de 72 meV. También se puede observar la emisión de excitones libres con la banda de valencia A (FXA) situado en 3.375 eV y una transición par donante-aceptor (DAP) alrededor de 3.22 eV la cual es seguido de nuevamente por las réplicas de fonones.

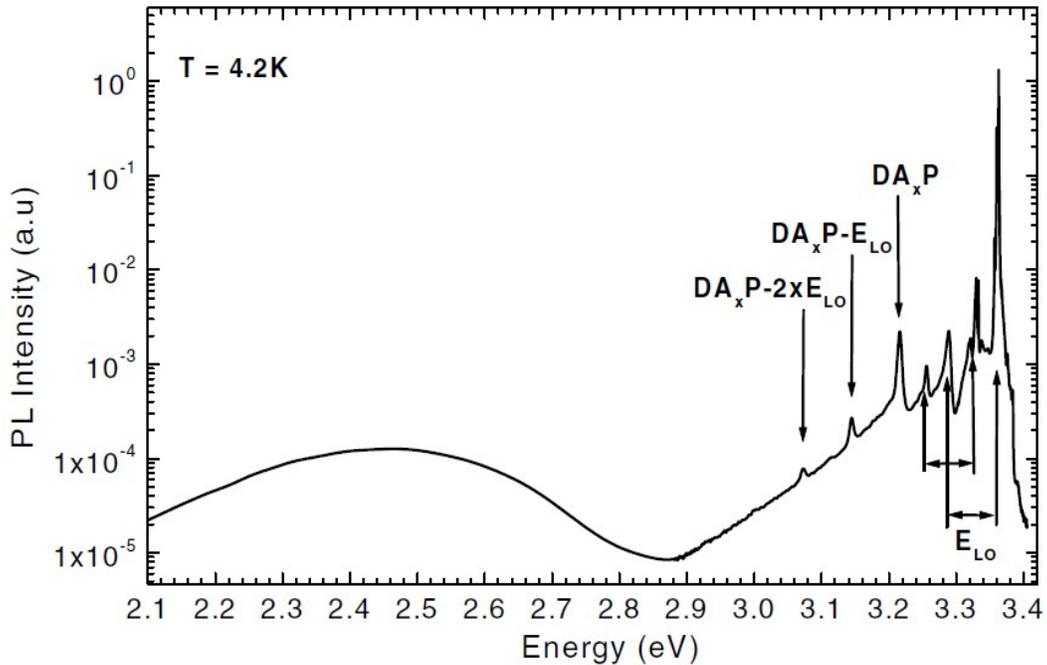


Figura 2.7. Espectro de fotoluminiscencia de ZnO voluminoso tipo n mostrando emisiones excitónicas, pares donador aceptor y de nivel profundo. Las correspondientes réplicas de fonones longitudinales también están indicadas (LO). Una lámpara He-Cd fue utilizada como fuente de excitación [74].

A la fecha, se han reportado hasta once recombinaciones excitónicas [75]. Las posiciones de éstas once prominentes líneas fotoluminiscentes se listan en la Tabla 2.2; sin embargo, la naturaleza química de la especie donante y/o aceptora aun sigue siendo poco clara.

Tabla 2.2. Recombinaciones de excitones libres y ligados. Propiedades ópticas relacionadas [74]

Línea	Longitud de onda (nm)	Energía (eV)	Energía de localización (meV)	two-electron-satellite separation ($2P_{xy} - 1S$) (meV)	Energía de enlace de donadores (meV)	Identidad química
A_L^*	367.12	3.3772				
A_T^*	367.26	3.3759				
I_0	367.63	3.3725	3.4			
I_1	367.71	3.3718	4.1			
I_{1a}	368.13	3.3679	8.0			
I_2^{**}	368.19	3.3674	8.5			
I_3^{**}	368.29	3.3665	9.4			
I_{3a}	368.34	3.3660	9.9			
I_4	368.34	3.3628	13.1	34.1	46.1	H
I_5	368.86	3.3614	14.5			
I_6	368.92	3.3608	15.1	38.8	51.55	Al
I_{6a}	368.96	3.3604	15.5	40.4	53	
I_7	369.01	3.3600	15.9			
I_8	369.03	3.3598	16.1	42.1	54.6	Ga
I_{8a}	369.08	3.3593	16.6			
I_9	369.37	3.3567	19.2	50.6	63.2	In
I_{10}	369.76	3.3531	22.8	60.2	72.6	
I_{11}	370.28	3.3484	27.5			

* A_L y A_T son estados de excitones A libres longitudinales y transversales respectivamente. A_T es la referencia para la determinación de la energía de localización del excitón ligado.

** I_2 y I_3 son asignados a recombinaciones de excitones ligados a donantes ionizados.

2.6. Métodos de síntesis de nanoestructuras de ZnO

El ZnO es posiblemente el material con el mayor número de tipos nanoestructuras sintetizadas, para lo cual se han utilizado una gran variedad de métodos, entre los distintos métodos de síntesis destacan los métodos de transporte en fase gaseosa como la deposición física de vapor (Physical Vapour Deposition, PVD), deposición química de vapor (Chemical Vapour Deposition, CVD), deposición química metal-orgánica de vapor (Metal Organic Chemical Vapour Deposition, MOCVD), epitaxia de haces moleculares (Molecular Beam Epitaxy, MBE) y deposición por laser pulsado (Pulsed Laser Deposition, PLD), etc.; así como los métodos basados en reacciones en solución acuosa, como la electrodeposición (electrodeposition, EP), deposición en baño químico (Chemical Bath Deposition, CBD) y crecimiento hidrotermal. En los siguientes apartados se describirá brevemente los métodos anteriormente mencionados.

2.6.1. Procesos Vapor-Sólido (VS)

La Figura 2.8 muestra un esquema del proceso VS. En un proceso típico VS, las especies gaseosas son generadas por evaporación térmica, reducción u otro tipo de reacción química, luego las especies son transportadas y condensadas sobre la superficie de un sustrato situado en una zona donde la temperatura es más baja que la anteriormente utilizada para generarlas.

Entre los métodos de transporte en fase gaseosa, más extensamente utilizados que siguen el proceso VS para la síntesis de nanoestructuras de ZnO se encuentran el PVD y el CVD. Tanto el PVD como el CVD consisten en transportar las especies fuente de un material, en estado gaseoso, hacia zonas adecuadas para su cristalización. Sin embargo, la principal diferencia entre estos dos métodos es que en el CVD se utiliza un agente de transporte que reacciona químicamente con el material fuente para luego, al llegar a la zona de cristalización volver a producir las reacciones químicas, estableciéndose un proceso cíclico. Por extensión se suele considerar un crecimiento CVD a cualquier proceso en el que hay involucradas reacciones químicas adicionales a las relacionadas con la formación del material.

La descomposición de ZnO es un proceso directo y simple, por ejemplo, Zhang et al [76], Yao et al [77] y Wang et al [78] sintetizaron nanorods de ZnO por evaporación térmica de polvo de ZnO comercial; sin embargo, la principal limitación de esta técnica es el uso de elevadas temperaturas de síntesis (~1400 °C), se pueden lograr temperaturas más bajas de crecimiento con el uso de sub-óxidos de zinc (ZnO_x , $0 < x < 1$), que tienen puntos de fusión mas bajos, de aproximadamente 419 °C. Los sub-óxidos de zinc pueden obtenerse por reducción del ZnO utilizando grafito, como se muestra en las reacciones siguientes:



La reducción también puede lograrse usando hidrógeno o sales de zinc tales como ZnS.

Aunque el método VS permite el crecimiento de una amplia gama de micro y nanoestructuras de ZnO [79], es difícil obtener conjuntos ordenados de nanoestructuras en donde se tenga un adecuado control del tamaño y una alta reproducibilidad de las mismas.

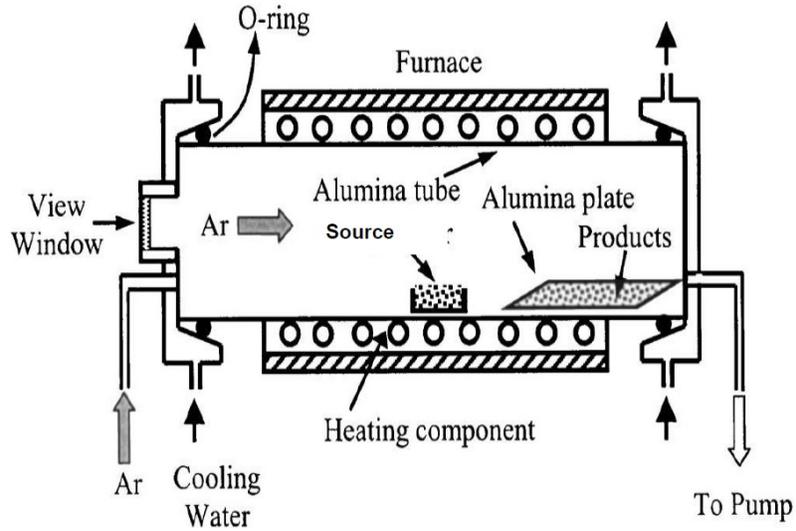


Figura 2.8. Esquema del proceso VS para la síntesis de nanoestructuras de ZnO [78]

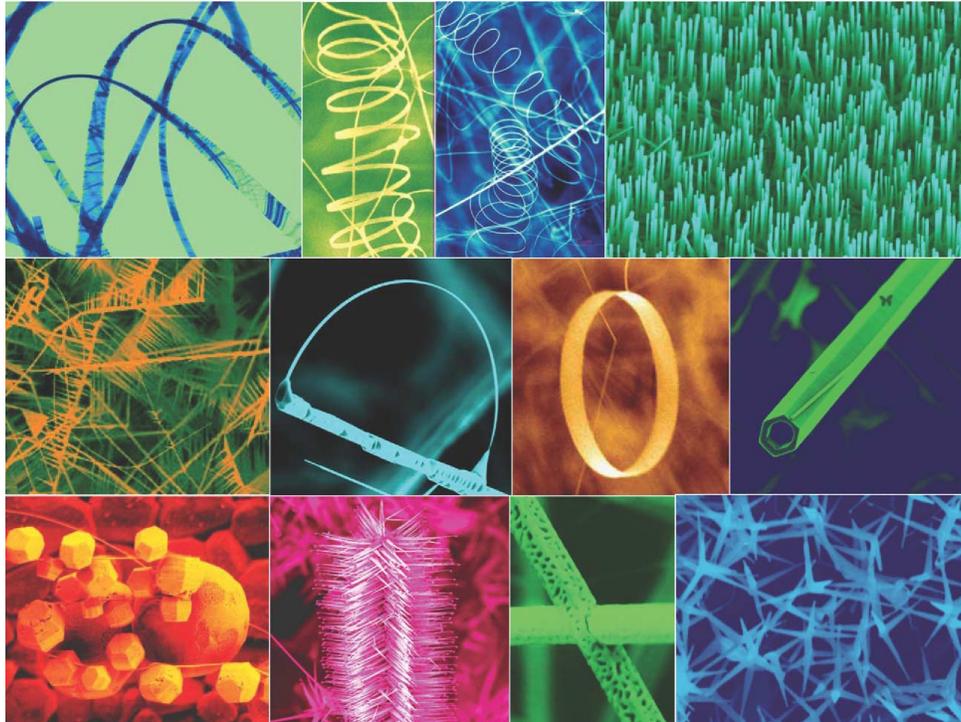


Figura 2.9. Nanoestructuras de ZnO sintetizadas por evaporación térmica de ZnO en polvo [79].

2.6.2. Proceso Vapor-Líquido-Sólido (VLS)

Este mecanismo fue propuesto por primera vez por Wagner en 1964 en el estudio del crecimiento de hilos de Si en presencia de partículas de Au. Según este mecanismo, el crecimiento anisotrópico del cristal es promovido por la presencia de una aleación líquida sobre una superficie sólida. La fase gaseosa está compuesta por las especies que van a formar la estructura del nanohilo. Así, Wagner empleó vapor de silicio que en contacto con la isla formaba una aleación semilíquida, cuya sobresaturación conducía al crecimiento de las nanoestructuras. Con este método se puede lograr obtener el crecimiento controlado de nanoestructuras unidimensionales de ZnO tales como nanohilos, nanocables, nanotubos etc. A temperaturas ente 700-1000 °C. En este proceso partículas de Au, Cu, Ni y Sn son utilizados como catalizadores metálicos típicos [80-82]. El control sobre la densidad y el tamaño de nanocables se puede obtener simplemente variando el espesor de la capa del catalizador.

2.6.3. Deposición química metal-orgánica de vapor (MOCVD)

La MOCVD es una técnica ampliamente utilizada en la producción de películas delgadas semiconductoras, esta técnica permite, sintetizar conjuntos de nanohilos y nanocolumnas de ZnO verticalmente bien alineados y con altas relaciones de aspecto (longitud/diámetro) en ausencia de catalizador. Las muestras de nanohilos y nanocolumnas de ZnO obtenidas con este método usualmente exhiben una alta calidad cristalina y alta reproducibilidad. En la MOCVD, los parámetros de crecimiento como la temperatura de depósito, la presión en el reactor y la relación entre las presiones parciales de los precursores tienen una fuerte influencia sobre la morfología, relación de aspecto y calidad cristalina de las nanoestructuras. Sin embargo, la variación de estos parámetros puede estar limitada por la naturaleza de los precursores del material; para el crecimiento de nanohilos y/o nanocolumnas de ZnO, generalmente se utilizan como precursores de zinc los compuestos organometálicos: dietilzinc (DEZn) [83] o dietilzinc-trietilamina (DEZn-TEN) [84]. Por su parte, los precursores de oxígeno que regularmente se usan son el propio oxígeno puro o el óxido nitroso (N_2O). Para el crecimiento de nanoestructuras de ZnO en donde se utiliza oxígeno puro, se trabaja a presiones bajas en el reactor (0.4-15 torr) y a temperaturas de crecimiento relativamente bajas (350-500 °C). La baja presión en el reactor es necesaria para reducir las posibles

pre-reacciones químicas que pueden ocurrir debido a la alta reactividad del oxígeno. Por otra parte, para los crecimientos en los que se usa el N_2O , no se requieren bajas presiones en el reactor, ya que éstos pueden ser realizados a presión atmosférica, sin embargo, se requieren altas temperaturas de crecimiento (750-900 °C) para así lograr una eficiente descomposición del N_2O . El nitrógeno suele ser el gas inerte empleado para el transporte de precursores en el crecimiento de nanohilos y nanocolumnas de ZnO mediante MOCVD. Sin embargo, en la literatura es posible encontrar diversos estudios acerca de la influencia del uso de otros gases inertes, sobre las propiedades morfológicas y estructurales de los nanohilos y nanocolumnas de ZnO. Mediante el método MOCVD es posible, dependiendo de las condiciones de crecimiento, obtener conjuntos ensamblados de nanohilos o nanocolumnas de ZnO con longitudes entre 1-15 μm , diámetros entre 30 nm y unas cuantas micras.

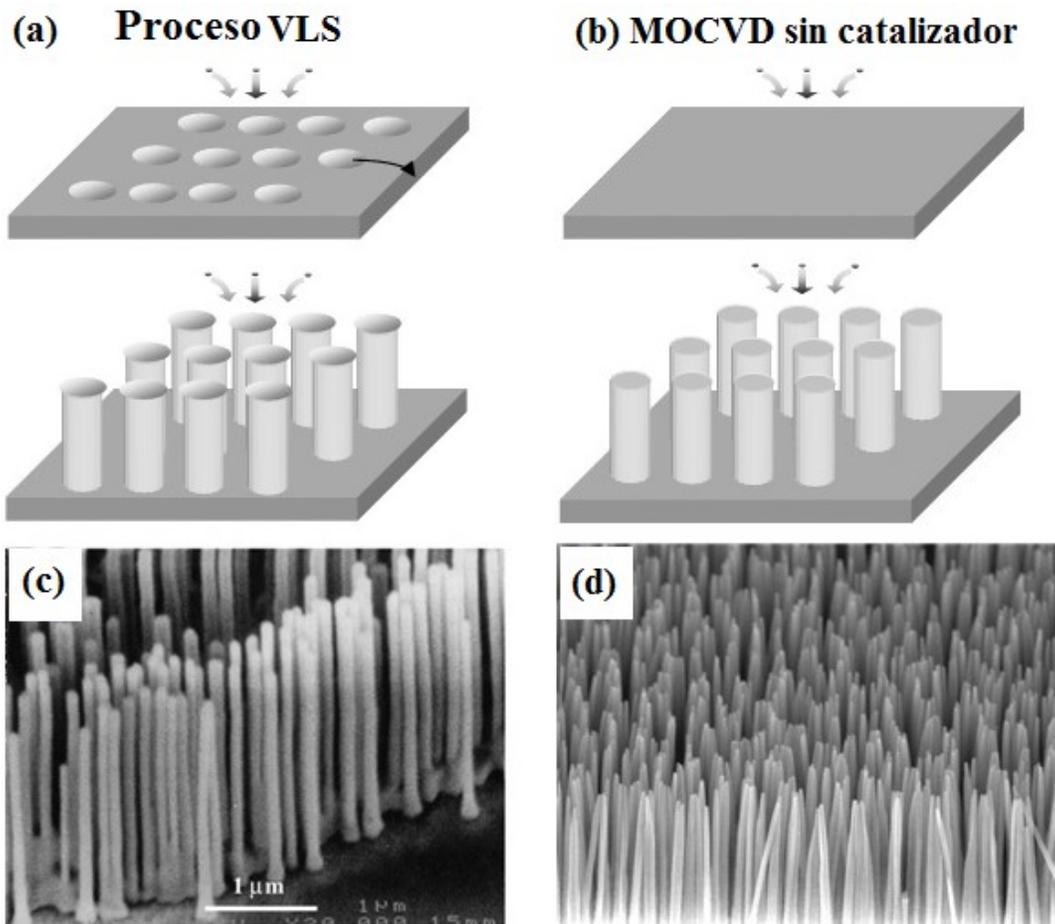


Figura 2.10. Diagrama esquemático mostrando el crecimiento de nanohilos de ZnO por: (a) Proceso VLS y (b) MOCVD sin catalizador. Imágenes FE-SEM de los nanohilos obtenidos por (c) Proceso VLS [81] y (d) MOCVD [83].

2.6.4. Epitaxia de haces moleculares (MBE)

En la MBE, Zn metálico de alta pureza (punto de fusión 420 °C) se evapora térmicamente en una célula de efusión Knudsen en condiciones de ultra alto vacío ($<10^{-8}$ pas), el vapor de Zn es dirigido sobre el sustrato que tiene típicamente una capa delgada de Ag como catalizador. En presencia de O₂ se puede lograr el crecimiento de nanorods de ZnO sobre sustratos de Si/SiO₂ a una temperatura de crecimiento de entre 300 y 500°C. A diferencia de la oxidación interna de Zn por la difusión del oxígeno en la aleación de Ag/Zn que ocurre en el proceso VLS, la formación de ZnO en este método es por la reacción de Zn con Ag₂O intermedio formado a una temperatura mucho más baja.

Los procesos de transporte en fase vapor antes mencionados, generalmente utilizan elevadas temperaturas de deposición (superiores a los 300 °C) así como también sustratos especiales con parámetros de red adecuados, tales como nitruro de galio, SiC, zafiro en plano-c etc. los cuales son por lo general un requisito previo para reducir la tensión interfacial y permitir el crecimiento de nanorods de ZnO bien alineados. La Tabla 2.2 muestra las estructuras cristalinas, parámetros de red y la discrepancia de red entre el plano (0001) del ZnO y algunos sustratos epitaxiales.

Tabla 2.3. Parámetros de red de varios sustratos epitaxiales

Material	ZnO	GaN	Safiro	SiC	Si
Estructura cristalina	Wurtzita	Wurtzita	Hexagonal	Wurtzita	Diamante
Parámetros de red (nm)	a=0.325 b= 0.521	a=0.319 b= 0.519	a=0.475 b= 1.299	a=0.309 b= 1.512	a=b=c a= 0.543
Plano epitaxial	(0001)	(0001)	(11 $\bar{2}$ 0)	(0001)	(100)
Discrepancia de red	0	1.9%	0.08%	5.5%	18.6%

El requerimiento de procesamiento a altas temperaturas impide el crecimiento de ZnO en sustratos con bajos puntos de fusión tales como plástico, vidrios y los bio-materiales que no son compatibles con la alta temperatura. En tal sentido, se ha prestado cada vez

más atención a los procesos de baja temperatura como la deposición de capas atómicas (Atomic layer deposition, ALD) y los métodos en solución acuosa. A continuación, se dará una breve revisión de estos métodos.

2.6.5. Depósito de capas atómicas (ALD)

ALD puede ser definida como una técnica de depósito de películas delgadas que se basa en el uso secuencial de reacciones de autoterminación gas-sólido. Tiene sus raíces en los experimentos realizados en los años 1960 y 1970. El interés por ALD ha aumentado de manera constante desde el comienzo de la década de 1990. La principal fuerza impulsora para el reciente interés en la ALD es la posibilidad de tener un control preciso del espesor de películas semiconductoras en dispositivos microelectrónicos.

Además de su capacidad de procesar a bajas temperaturas (desde temperatura ambiente a 400 °C), la técnica de ALD tiene varias ventajas adicionales sobre otros métodos de síntesis tales como: control preciso del espesor hasta el nivel atómico, revestimiento de conformación uniformes dentro de los poros y alrededor de partículas, excelente adhesión a sustratos debido a los enlaces químicos formados en las primeras capas, bajo estrés debido al autoensamblaje molecular, deposición suave para sustratos sensibles sin el uso de plasma, y es fácil de escalar hasta el procesamiento por lotes. Sin embargo, el número de materiales que pueden ser depositados por ALD es limitado por el momento y la tasa de crecimiento de ALD es también limitada. Algunos precursores utilizados en ALD son caros, corrosivos y explosivos.

2.6.6. Síntesis en fase líquida

Aunque el proceso de transporte en fase gaseosa es el método de síntesis dominante para la síntesis de nanoestructuras de ZnO, este tiene muchos inconvenientes en comparación con los métodos de síntesis en fase líquida. Los métodos en fase gaseosa necesitan una enorme cantidad de energía para convertir la fuente de Zn del estado sólido en iones libres Zn^{2+} en estado de vapor; mientras que, en el crecimiento en solución, la energía necesaria para disolver la sal de zinc y romper los enlaces de red es proporcionado por la energía de hidratación en agua a temperatura ambiente, el cual es muy baja. Típicamente, en el método de evaporación térmica, se requiere normalmente

más de 1g de polvo de ZnO para la deposición sobre un área de 1 cm² de sustrato a altas temperaturas. En contraste, se necesita menos 100 mg de sal de zinc para crecer materiales nanoestructurados de ZnO sobre la misma área del sustrato usando electrodeposición. Finalmente, a diferencia de las complejas instalaciones experimentales necesarias para los procedimientos en fase gaseosa, los métodos en fase líquida, tales como sol-gel, depósito en baño químico (Chemical Bath Deposition, CBD), y el depósito electroquímico (Electrochemical Deposition, ECD), son más simples, más seguros y más económicos.

2.6.6.1 Depósito Electroquímico (ECD)

El ECD o electrodeposición es un método económico para la síntesis de nanoestructuras y de películas delgadas de semiconductores, especialmente de calcogenuros y óxidos. Los óxidos son altamente iónicos y son por lo tanto generalmente adecuados para electrodeposición. El Si fue el primer semiconductor preparado por electrodeposición en 1865. En la década del 80 comenzó el desarrollo de forma continua de la electrodeposición de calcogenuros II-VI.

El ECD es otro método utilizado para conseguir nanoestructuras de ZnO. Varios grupos han obtenido películas de nanorods de ZnO sobre sustratos conductores como el SnO₂ dopado con fluor (FTO) o el SnO₂ dopado con indio (ITO) con diámetros entre 100 nm y 300 nm y longitudes entre 400 nm y 900 nm variando los parámetros de electrodeposición, tales como densidad de corriente, tiempo de deposición, y la temperatura del baño. Sus resultados indican que los potenciales de electrodeposición más positivos favorecen el crecimiento de películas de alta calidad y además un recocido adicional de las películas mejora su emisión excitónica significativamente. El ancho de la banda prohibida (E_g) también depende del potencial de electrodeposición; un aumento de potencial de electrodeposición aumenta E_g. Sin embargo, la dependencia de E_g es mucho más fuerte con el espesor de la película, lo que se explica por las diferencias en el tamaño de grano, deformación y los defectos de red [85]. Wong et al. [86] demostraron la fuerte influencia de la naturaleza de la superficie del sustrato en la nucleación y crecimiento de nanorods, el demostró que el pulido electrolítico de una lámina Zn antes de la electrodeposición dificulta la nucleación de nanorods. Las láminas que no han sido electropulidas muestran un crecimiento mucho más compacto y denso

de nanorods de ZnO. El grupo concluye que un óxido nativo en la superficie mejora la nucleación y posterior crecimiento de los nanorods de ZnO.

2.7. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis forma parte de las denominadas tecnologías avanzadas de oxidación Advanced Oxidation Technologies, AOTs, que se basan en la generación en condiciones suaves, por medios fotoquímicos o mediante otras formas de energía (ver Tabla 2.4), de especies transitorias de gran poder oxidante. Entre estas especies destaca el radical hidroxilo (OH^\bullet), un oxidante muy agresivo, con un potencial de oxidación frente al electrodo de hidrógeno (E° , 25° C) de 2.80 V, sólo por debajo del flúor (3.03 V) y por encima de oxidantes como el oxígeno atómico (2.42 V), el ozono (2.07 V) o el peróxido de hidrógeno (1.78 V) como se muestra en la tabla 2.5.

Tabla 2.4. Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Fotólisis directa
Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados	UV/peróxido de hidrógeno
Oxidación electroquímica	UV/ O_3
Tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton y relacionadas
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica - Ultrasonido	Radiólisis
Oxidación en agua sub y supercrítica	Fotólisis directa

Algunas TAOs, como la fotocatálisis heterogénea, la radiólisis y otras tecnologías avanzadas, recurren, además, a reductores químicos que permiten realizar transformaciones de los contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

Tabla 2.5. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes

Especie	E° (V, 25° C)*
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

2.7.1. Fundamentos de la fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis se dedica al estudio de las reacciones fotoquímicas, inducidas por la absorción de fotones, en la superficie de un sólido (fotocatalizador) semiconductor. El término “fotocatalisis” es todavía materia de debate, ya que implica que durante la reacción, la luz está actuando como catalizador, cuando en realidad actúa como un “reactivo” que se consume en un proceso químico; por tanto, la fotocatalisis podría definirse como la aceleración de una fotoreacción por la presencia de un catalizador. En el caso de la fotocatalisis heterogénea, los fotocatalizadores son normalmente partículas o películas de óxidos semiconductores que, al absorber luz solar, fotocatalizan diferentes procesos redox.

Una de las principales vertientes prácticas de la fotocatalisis heterogénea es la descontaminación [87]. Todos los procesos de degradación se basan en un mecanismo de acción similar al mostrado en la Figura 2.11. Cuando el óxido semiconductor se ilumina con luz de energía superior a su ancho de banda prohibida, se produce un par electrón-hueco, los electrones excitados son promovidos de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando huecos con carga positiva en la banda de

valencia, como se indica en la sección ampliada de la Figura 2.11 [88]. Luego de que se produce el par electrón-hueco estos se separan y migran a la superficie del semiconductor donde el hueco al ser un oxidante muy fuerte, reacciona con especies donadoras de electrones (D) en disolución o fase gaseosa (reductoras), (ruta 4 de la Figura 2.11), generando intermedios activos, mientras que el electrón en la banda de conducción es un reductor moderado, que reaccionará con especiesceptoras de electrones (A) en disolución o fase gaseosa (oxidantes), (ruta 3 de la Figura 2.11).

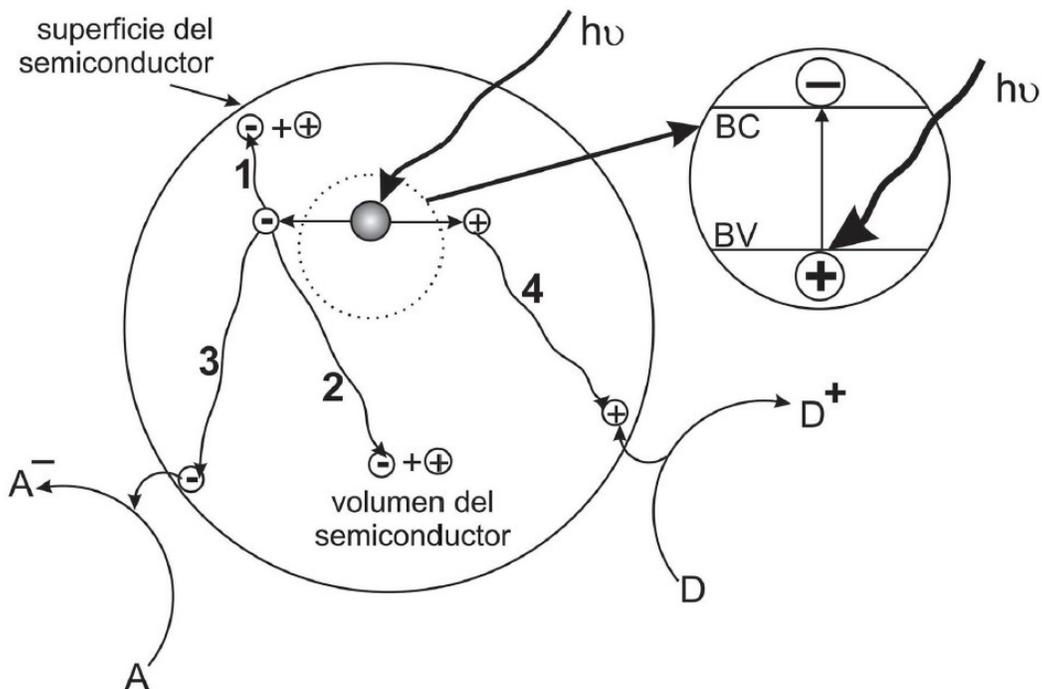
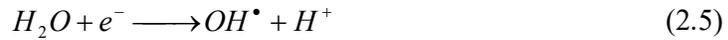
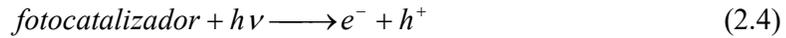


Figura 2.11. Esquema de los procesos fotoinducidos sobre una partícula semiconductor. A es una especie aceptora de electrones (oxidante), D es una especie donadora de electrones (reductor) [88, 89].

Adicionalmente el electrón y el hueco pueden recombinarse en la superficie del semiconductor, (ruta 1 de la Figura 2.11), o bien que se recombinen en el volumen del semiconductor, (ruta 2 de la Figura 2.11), en unos pocos nanosegundos con la liberación de calor. Bajo estas dos situaciones, no hay reacciones químicas y por lo tanto no habrá actividad fotocatalítica.

Los contaminantes son descompuestos gracias a los intermedios oxigenados activos, tales como el radical OH^\bullet , o los aniones O^- , O_3^- , O_2^- y otros, generados por captura de

los electrones o huecos fotogenerados.



2.7.2. Requerimientos del Fotocatalizador

El aspecto más crítico del diseño de un dispositivo fotocatalítico es la elección del fotocatalizador, varios de los requisitos impuestos a estos materiales parecen estar en conflicto, y ciertas compensaciones deben hacerse. En algunos casos, estas compensaciones se pueden evitar mediante la adopción de arquitecturas inteligentes o con el uso de una combinación de materiales. En las siguientes secciones de este capítulo se incluye algunas consideraciones generales y enfoques para hacer frente a estas relaciones de compromisos entre algunos requerimientos del fotocatalizador. La mayor parte de los requisitos que debe cumplir el fotocatalizador se pueden resumir de la siguiente manera:

1. Buena absorción de luz.
2. Alta estabilidad química en la oscuridad y bajo iluminación
3. Adecuadas posiciones de borde de banda de energía
4. Eficiente transporte de carga en el semiconductor
5. Bajos sobrepotenciales para la reducción/oxidación del agua
6. Elevada área activa.
7. Baja toxicidad, Bajo costo.

Con la finalidad de utilizar eficientemente la radiación solar es deseable la utilización de semiconductores con un ancho de banda prohibida pequeño; sin embargo, los semiconductores de banda prohibida pequeño por lo general sufren de serios problemas de estabilidad. La mayoría de los semiconductores no óxidos se disuelven o forman una

capa delgada de óxido que evita la transferencia de carga a través de la interfaz semiconductor/solución. Tales semiconductores muestran una tendencia a la fotocorrosión anódica. En el caso de semiconductores de tipo p, sus anchos de banda prohibida son demasiados pequeños y la mayoría sufren serios problemas de estabilidad. Como resultado, los semiconductores de tipo p son raramente utilizados en fotocatalisis. La tendencia general es que la estabilidad frente a la fotocorrosión aumenta con el aumento del ancho de la banda prohibida. Aunque esto entra en conflicto con el requisito de la absorción de la luz visible, una pequeña banda prohibida y buena estabilidad química no son necesariamente excluyentes entre sí (aunque se podría argumentar que una pequeña banda prohibida suele ir acompañada de una energía de banda de valencia alta, lo que de hecho resulta en un material menos estable). En general, se ha encontrado que sólo los óxidos semiconductores de tipo n son estables frente a la fotocorrosión anódica, aunque tales semiconductores tienen generalmente grandes anchos de banda prohibida y por lo tanto sólo pueden absorber la luz UV.

El tercer requerimiento implica el conocimiento de las posiciones de los bordes de las bandas de valencia (BV) y conducción (BC). El conocimiento de las posiciones de los bordes de banda es útil en la medida en que estos indican las limitaciones termodinámicas para que las fotorreacciones puedan llevarse o no a cabo con los portadores de carga fotogenerados. La capacidad de un semiconductor de llevar a cabo la transferencia de portadores de carga fotogenerados a las especies adsorbidas en su superficie se rige por las posiciones de las bandas de energía del semiconductor y los potenciales redox de las especies adsorbidas. El nivel de energía de la parte inferior de la banda de conducción es en realidad el potencial de reducción de fotoelectrones y el nivel de energía en la parte superior de la banda de valencia determina la capacidad oxidante de los fotohuecos, cada valor refleja la capacidad del sistema para promover reducciones y oxidaciones, respectivamente. La Figura 2.12 muestra esquemáticamente los potenciales redox correspondientes a la banda de valencia y a la banda de conducción de distintos semiconductores, expresados en eV (escala de la izquierda en la Figura 2.12) o en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno, ENH (escala de la derecha en la Figura 2.12) adicionalmente en la misma Figura se muestran los potenciales redox de las cuplas (H^+/H_2) y O_2/H_2O respecto del potencial del electrodo normal de hidrogeno (ENH). Aquellos materiales cuya banda de

conducción se ubica por encima de la línea H^+/H_2 son termodinámicamente capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea O_2/H_2O pueden oxidarla.

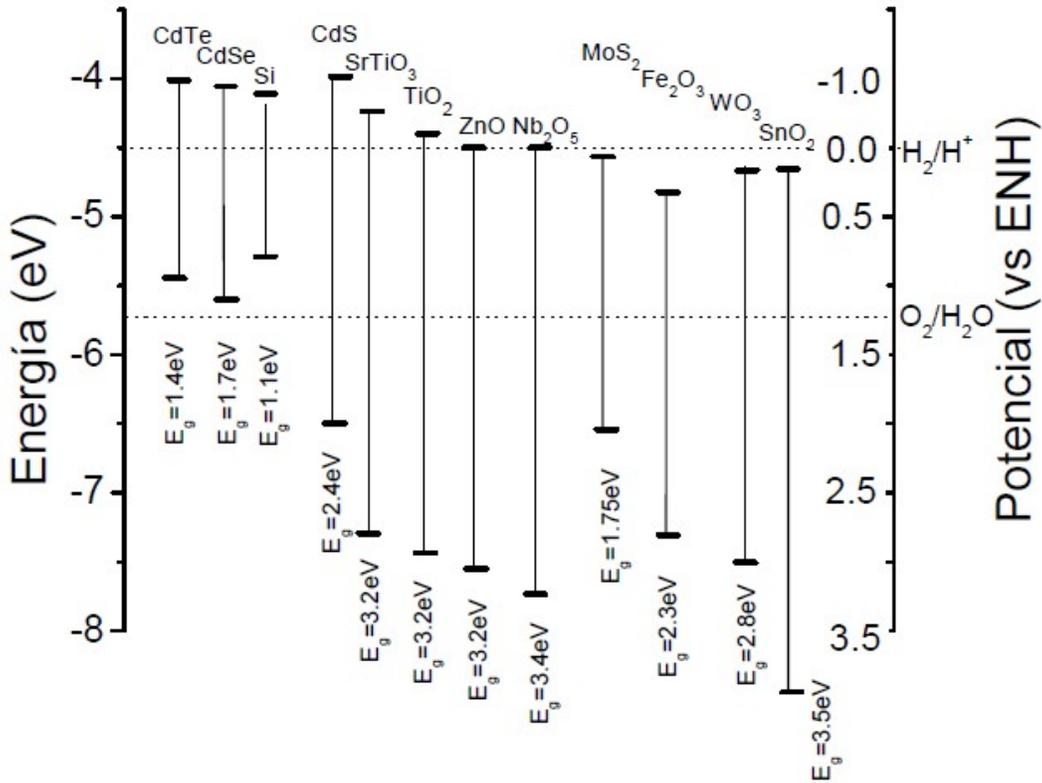


Figura 2.12. Posiciones relativas de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores [90, 91]

El cuarto requerimiento, eficiente transporte de carga, lo cumplen con facilidad algunos materiales semiconductores com: TiO_2 , ZnO , WO_3 , mientras que en otros es una de las principales causas de la pobre eficiencia fotocatalica. Se puede distinguir factores intrínsecos y extrínsecos que afectan el transporte de carga. La estructura de bandas electrónica del material da pistas importantes con respecto a la movilidad de los portadores de carga intrínsecos. Una amplia superposición de orbitales 3d del metal por lo general produce una alta movilidad de electrones, mientras que el solapamiento de orbitales O-2p determina la movilidad de los huecos en la mayoría de los óxidos metálicos. Los factores extrínsecos, en particular, donadores/aceptores superficiales y centros de recombinación, son quizás aún más importante en la determinación de un eficiente transporte de carga. La susceptibilidad a la recombinación se expresa a menudo como la vida de los portadores, τ_R , o la longitud de difusión de portadores

minoritarios, L_d . Ellos se relacionan a través de:

$$L_D \approx \sqrt{D\tau_R} \quad (2.10)$$

Donde la difusividad de los portadores libres, D , está relacionada con su movilidad, μ , a través de la ecuación de Nernst-Einstein:

$$D = \frac{KT\mu}{e} \quad (2.11)$$

Los valores de L_D varían desde varios nanómetros en algunos óxidos a varios cientos micrómetros para el silicio de alta pureza. Para los semiconductores tipo n, este requerimiento implica que la transferencia de huecos a través de la interfaz semiconductor/solución debe ser lo suficientemente rápida para evitar la acumulación de portadores en la superficie, ya que esto llevaría a una disminución del campo eléctrico y un aumento concomitante del número de recombinaciones electrón-hueco.

En este punto, ningún material fotocatalítico se ha encontrado que cumpla con todos los requerimientos anteriormente indicados. Son cuatro las principales relaciones que impiden obtener un material fotocatalítico ideal:

1. Ancho de banda prohibida - estabilidad
2. Recolección de Fotones - transporte de carga
3. Recombinación - catálisis
4. Rendimiento - coste

La primera relación, ancho de banda prohibida vs. el problema de estabilidad, ya se discutió en la sección anterior. La segunda disyuntiva es especialmente importante para los semiconductores con un pequeño coeficiente de absorción, tales como óxidos metálicos con una banda prohibida indirecta. En estos materiales la mayoría de pares electrón-hueco se generan lejos de la superficie, y los portadores se recombinan antes llegar a la interfaz (Figura 2.13). La tercera disyuntiva refleja la tendencia de los sitios de la superficie catalíticamente activos para también actuar como eficientes centros de recombinación de los portadores de carga. El compromiso final refleja la principal razón

por el interés en óxidos metálicos de bajo costo, ya que es poco viable desde el punto de vista económico los dispositivos de unión múltiple fabricados con tecnología de última generación basados en, por ejemplo, materiales III-V de alta calidad obtenidos por MOCVD o MBE.

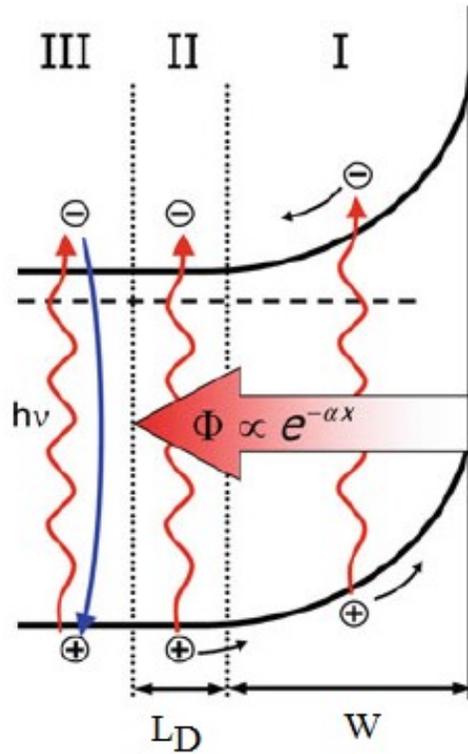


Figura 2.13. Regiones de absorción en un semiconductor. La intensidad de la luz (Φ) disminuye exponencialmente con la distancia desde la superficie (ley de Lambert-Beer). Todos los portadores de carga generados dentro de una distancia $L_D + W$ de la superficie (regiones I y II) contribuyen a la fotocorriente, mientras que todas las cargas generadas en la región III se recombinan [92].

2.7.3. Variables del proceso fotocatalítico

Diversos son los factores que influyen en el mecanismo y la cinética de una reacción fotocatalítica. A continuación se describen de manera general algunos de los más importantes.

2.7.3.1 Masa del catalizador

El primer aspecto a considerar en un proceso fotocatalítico es la cantidad de catalizador a utilizar masa del catalizador (m), puesto que constituye la fuente de generación de los

pares electrón-hueco reactivos. Es evidente que la velocidad de una reacción fotocatalítica guardará una proporcionalidad directa con la masa del catalizador (m). Sin embargo, por encima de un cierto valor de m , la velocidad de reacción se nivela y se independiza de m . Este límite depende de la geometría y de las condiciones de funcionamiento del fotorreactor. Estos límites corresponden a la cantidad máxima de catalizador en la que todas las partículas, es decir, toda la superficie expuesta, están completamente iluminadas. Para cantidades mayores de catalizador, ocurre un efecto de filtrado de las partículas en exceso, lo que enmascara parte de la superficie fotosensible. Para aplicaciones, esta masa óptima de catalizador debe elegirse de manera de (i) evitar un exceso inútil de catalizador y (ii) asegurar la absorción total de los fotones incidentes.

2.7.3.2 Temperatura

Dado que la activación del fotocatalizador tiene lugar por absorción de energía radiante, la temperatura del medio de reacción no desempeña un papel relevante en este sentido. No obstante, a partir de ciertas temperaturas muy bajas ($-40\text{ °C} < T < 0\text{ °C}$) y temperaturas relativamente altas ($T > 70\text{-}80\text{ °C}$) para diversos tipos de reacciones fotocatalíticas, la actividad disminuye. La temperatura óptima generalmente está comprendida entre 20 y 80 °C . Esto explica por qué es necesario incorporar enfriadores en los dispositivos de energía solar que utilizan concentradores en lugar de colectores de luz. Esta ausencia de calentamiento es atractiva para las reacciones fotocatalíticas que se llevan a cabo en medios acuosos, y en particular para propósitos medioambientales (purificación fotocatalítica de agua) ya que no hay necesidad de malgastar energía en calentar agua que posee una alta capacidad calorífica.

2.7.3.3 Fuente de radiación incidente

La fotoactividad de los semiconductores sólo se manifiesta cuando sobre ellos incide radiación cuya energía es igual o mayor al ancho de banda prohibida del semiconductor. Por ejemplo, en el caso del ZnO con un valor de E_G de 3.37 eV , la longitud de onda umbral (λ_{EG}) es de 368 nm . A partir de este punto, si se utilizan longitudes de onda inferiores, la velocidad de reacción es independiente y constante, ver la Figura 2.14 (a), no obstante pueden aparecer efectos de ruptura fotolítica de moléculas cuando se

emplean radiaciones demasiado energéticas. La intensidad de la radiación utilizada ha de ser suficiente para alcanzar todas las partículas del catalizador y provocar la generación de los pares electron-hueco. Se ha encontrado que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la cantidad de fotones absorbidos, ver la Figura 2.14 (b), con un comportamiento de orden 1, hasta un determinado valor de intensidad. A partir de este valor el orden parcial pasa de 1 a 0,5 debido a que el aprovechamiento de los fotones empieza a estar limitado por el fenómeno de recombinación de los electrones y huecos. A mayores intensidades de radiación se produce un nuevo cambio a orden cero que indica que el catalizador no puede generar más pares aun cuando aumente el flujo radiante.

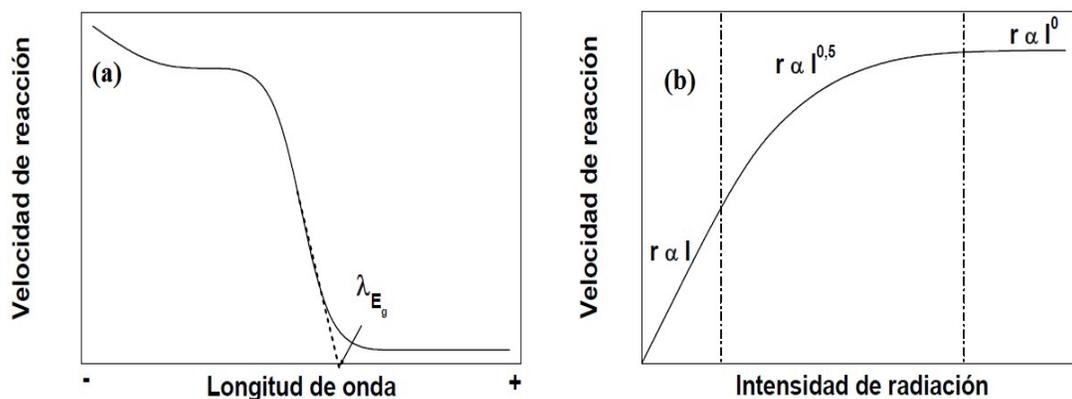


Figura 2.14. (a) Influencia de la longitud de onda y (b) de la intensidad de la radiación incidente en la velocidad de reacción [93].

2.7.3.4 Naturaleza y concentración del contaminante.

El grado de conversión y la velocidad de las reacciones fotocatalíticas están vinculados a la naturaleza del contaminante a degradar, ya que ésta determinará tanto su estabilidad química como la complejidad del mecanismo de reacción. La aparición de productos intermedios puede suponer una contribución importante a la velocidad global del proceso, mediante su participación en las etapas de adsorción-desorción superficial. De manera general, las reacciones fotocatalíticas presentan una cinética que va de acuerdo con las ecuaciones de tipo Langmuir-Hinshelwood, según el cual, si se aumenta la concentración del contaminante, se produce una transición gradual desde un comportamiento de orden uno (comportamiento lineal) a otro de orden cero como se muestra en la Figura 2.15.

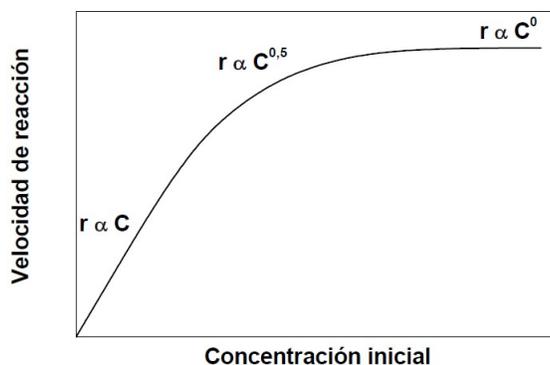


Figura 2.15. Influencia de la concentración inicial de contaminante sobre la velocidad de una reacción fotocatalítica [93].

2.7.3.5 pH

En el tratamiento de efluentes líquidos, dependiendo del pH del medio de reacción, el catalizador presentará diferentes estados superficiales que afectan su comportamiento como adsorbente y, por tanto, a la eficiencia de contacto con las especies participantes en las reacciones. Por otro lado, en el caso de semiconductores de naturaleza anfótera como es el ZnO, su punto isoeléctrico está directamente relacionado con la tendencia a la floculación, con lo que una modificación del pH del medio condicionará el estado de agregación de sus partículas. Asimismo, los compuestos a degradar pueden presentarse en distintas formas químicas, de mayor o menor accesibilidad para el catalizador.

2.7.3.6 Aditivos

Es habitual la incorporación al medio de reacción de compuestos con capacidad aceptora de electrones que reducen la recombinación de los pares electrón-hueco, donde el más efectivo resulta ser el O_2 , seguido de otros como el H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$, O_3 , etc. En cambio, la presencia de otros aditivos o impurezas pueden ejercer un efecto negativo sobre la eficacia del proceso al competir con el sustrato por los sitios de adsorción del catalizador. Es el caso de aniones como los SO_4^{2-} , PO_4^{3-} y Cl^- o de cationes como Ca^{2+} , Mn^{2+} y Ni^{2+} .

2.7.3.7 Rendimiento cuántico

Por definición, el rendimiento cuántico es igual a la relación entre la velocidad de

reacción en moléculas convertidas por segundo, o en moles por segundo, al flujo fotónico incidente en fotones por segundo. Esta es una definición cinética, que está directamente relacionada con la eficiencia instantánea de un sistema fotocatalítico. Su valor teórico máximo es igual a 1. Puede variar en un rango amplio según (i) la naturaleza del catalizador; (ii) las condiciones experimentales utilizadas (concentraciones, T, m, etc.); y (iii) en especial la naturaleza de la reacción considerada. Es fundamental conocer este parámetro ya que permite (i) comparar la actividad de diferentes catalizadores para la misma reacción, (ii) estimar la factibilidad relativa de las diferentes reacciones y (iii) calcular el rendimiento energético del proceso y el costo correspondiente. Es difícil conocer el rendimiento cuántico de una reacción heterogénea, porque la luz no sólo se absorbe sino que se dispersa; por ese motivo se usa muchas veces el rendimiento cuántico aparente, reemplazando la intensidad absorbida por la intensidad incidente.

2.7.4. Métodos para la modificación de la actividad fotoelectrocatalítica.

La fotocatalisis heterogénea con suspensiones o películas delgadas presenta una serie de limitaciones intrínsecas, descritas en la sección anterior, que pueden reducir la eficiencia de los procesos redox fotoinducidos y que se pueden resumir de la siguiente manera:

1. Baja eficiencia fotónica.
2. Recombinación de los huecos y electrones fotogenerados, que puede ser más rápida que los procesos de transferencia de carga interfacial.
3. Baja absorción en el visible, que impide aprovechar el espectro solar de forma más eficaz.
4. Diferentes velocidades de transferencia de carga interfacial, que pueden limitar el proceso global.

La respuesta espectral de los semiconductores puede ser mejorada mediante: (a) El dopado del semiconductor y (b) Mediante la sensibilización del semiconductor con moléculas que absorban radiación visible y sean capaces de, en su estado excitado, inyectar electrones en la banda de conducción, mediante un complejo de transferencia

de carga superficial (Metal-To-Ligand Charge Transfer, MLCT). Este tipo de aproximación se ha aplicado con éxito en las células solares sensibilizadas con colorante (Dye sensitized solar cells, DSSC).

Por otro lado, el uso de los nanocompuestos metal/semiconductor o semiconductor/semiconductor ha resultado provechoso para mejorar los procesos de transferencia de carga interfacial y reducir la recombinación electrón-hueco. Finalmente, el uso de sistemas con confinamiento cuántico (nanowires, quantum dots, etc), ha permitido mejorar tanto los procesos de transferencia de carga, como ajustar la absorción de luz del semiconductor. A continuación, exponemos detalladamente los métodos más comúnmente empleados para modificar la actividad fotocatalítica: el dopado con metales y no metales, la modificación superficial, la sensibilización espectral, los semiconductores con efectos de confinamiento cuántico, y los nanocompuestos metal/semiconductor y semiconductor/semiconductor.

2.7.4.1 Dopado con metales y no metales.

La inclusión de metales y no metales en la red cristalina del óxido semiconductor es un método que permite el desplazamiento de su umbral de absorción, normalmente de la región UV hacia el visible. La respuesta óptica de cualquier material viene determinada por su estructura electrónica subyacente; que está relacionada con su composición química, su disposición atómica y sus dimensiones físicas. La composición química puede ser alterada mediante el dopado; en cualquier tipo de dopado, es deseable mantener la integridad de la estructura cristalina del material fotocatalítico sin dopar, pero variando sus propiedades electrónicas. En general, es más fácil sustituir los cationes metálicos de los óxidos semiconductores por otros metales de transición que los aniones, debido a las diferencias en sus cargas y radios iónicos. Igualmente, el pequeño tamaño de los nanocristales es beneficioso para su modificación, debido a su mayor tolerancia a la distorsión estructural inducida por una inherente tensión en la red cristalina de los nanomateriales. También el dopado puede hacerse con no metales; en este caso, son introducidos en la red cristalina de forma sustitucional o intersticial. Los dopantes metálicos más empleados son el V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Nb [94] en cuanto a los no metales, se han empleado N, C, S, B, P y F [95] principalmente sobre óxido de titanio (TiO_2).

2.7.4.2 Modificación superficial.

La modificación superficial tiene como objetivo hacer al semiconductor más activo y eficiente como fotocatalizador. Se ha demostrado que la modificación química de la interfase semiconductor/disolución es una estrategia adecuada para conseguir tal fin. La adsorción juega un papel muy importante en esta modificación; las especies adsorbidas pueden o bien catalizar o bien bloquear la transferencia de carga. En cualquier caso, es preferible que las especies adsorbidas (normalmente iónicas) sean fotoquímicamente inactivas. Desde el punto de vista de la descontaminación, es necesario garantizar que los electrones fotogenerados en la banda de conducción puedan ser consumidos eficazmente por el oxígeno (o cualquier otro oxidante) para evitar la recombinación con los huecos, responsables en última instancia de fotooxidar al contaminante.

Una consecuencia importante de la adsorción es el desplazamiento de las posiciones de la banda de valencia y de conducción del semiconductor, debido a la carga neta o el momento dipolar de los modificadores adsorbidos en superficie, que (des)cargan la superficie, fijando nuevas posiciones de los bordes de las bandas. Este efecto puede ser aprovechado de dos modos:

1. Mediante la adsorción de aniones, se pueden desplazar las bandas hacia potenciales más negativos.
2. Mediante la adsorción de cationes es posible desplazar las bandas hacia potenciales más positivos.

El desplazamiento de las bandas puede facilitar los procesos de transferencia de carga entre el semiconductor (huecos o electrones) y las especies redox en disolución (contaminantes). Este método de modificación superficial ha sido ampliamente investigado, y, en la actualidad, existen numerosos modificadores. Posiblemente el más estudiado haya sido el fluoruro sobre TiO_2 , aunque también se ha estudiado el Al(III) , Zn(II) , diferentes polioxometalatos (aniones polinucleares de metales de transición), y otras moléculas neutras, como compuestos organofosforados. Se debe destacar también el papel que los modificadores superficiales pueden tener como pasivadores de sitios de recombinación en superficie.

2.7.4.3 Sensibilización.

La sensibilización normalmente se consigue mediante el empleo de colorantes adsorbidos. En este tipo de sistemas, la molécula de colorante absorbe luz visible, excitándose. Se generará una vacante electrónica en el nivel HOMO del mismo, y aparecerá un electrón fotoexcitado en el nivel LUMO. En función de la posición del nivel LUMO y del borde inferior de la banda de conducción, el electrón será inyectado en la banda de conducción. Existen tres pre-requisitos necesarios para considerar que una molécula es eficaz como sensibilizadora al visible [96]:

1. La molécula debe poseer grupos de anclaje adecuados, para fijar el colorante en la superficie del semiconductor y asegurar un acoplamiento electrónico íntimo entre el estado excitado del colorante y los estados de la banda de conducción del semiconductor.
2. La absorción del colorante debe solapar con el espectro de emisión solar (o de la fuente de radiación), para permitir un máximo poder de conversión.
3. El estado excitado debe poseer suficiente energía como para que sea termodinámicamente favorable la inyección electrónica hacia la banda de conducción.

La sensibilización al visible se consigue, normalmente, empleando complejos con metales de transición, con estados excitados con baja energía, tales como los complejos con polipiridina, ftalocianinas y metaloporfirinas. Los centros metálicos suelen ser de Ru(II), Zn(II), Mg(II), Fe(II) y Al(III), mientras que los ligandos suelen incluir heterociclos aromáticos con nitrógenos. Los colorantes orgánicos normalmente se enlazan al semiconductor mediante grupos funcionales -normalmente ácidos carboxílicos- que interaccionan con su superficie. Desde el punto de vista de la conversión de energía solar en eléctrica, los sensibilizadores más estables y estudiados son los complejos de polipiridilo con Ru(II).

2.7.4.4 Fotocatalizadores Nanoestructurados.

El uso de materiales fotocatalíticos nanoestructurados permite hacer frente a algunas de las limitaciones y requerimientos del material intrínseco mencionados anteriormente. La

ventaja más obvia de una morfología nanoestructurada es el incremento en el área superficial específica. El incremento en el número de sitios de la superficie mejora enormemente la cinética global de transferencia de carga en la interfaz semiconductor/solución.

Una segunda ventaja es la de tener longitudes de difusión más corta para los portadores de carga fotogenerados. Esto se ilustra esquemáticamente en la Figura 2.16, izquierda; donde los portadores minoritarios fotogenerados en los nanocables sólo tienen que viajar la mitad del diámetro de los nanocables para llegar a la interfaz semiconductor/solución. Si el transporte de portadores mayoritarios es también un problema, se puede emplear un arreglo de nonohilos conductores, que estén recubiertos con una fina capa de semiconductor fotoactivo, ver la Figura 2.16, derecha. En este caso, tanto los portadores minoritarios como los portadores mayoritarios se benefician de la distancia más corta (d) que tienen que viajar antes de alcanzar la solución y el núcleo conductor, respectivamente. Esto es referido a veces como una estructura “huésped-anfitrión”, en la que el material nanométrico absorbente de la luz huésped está unido a un armazón de acogida nanoestructurado.

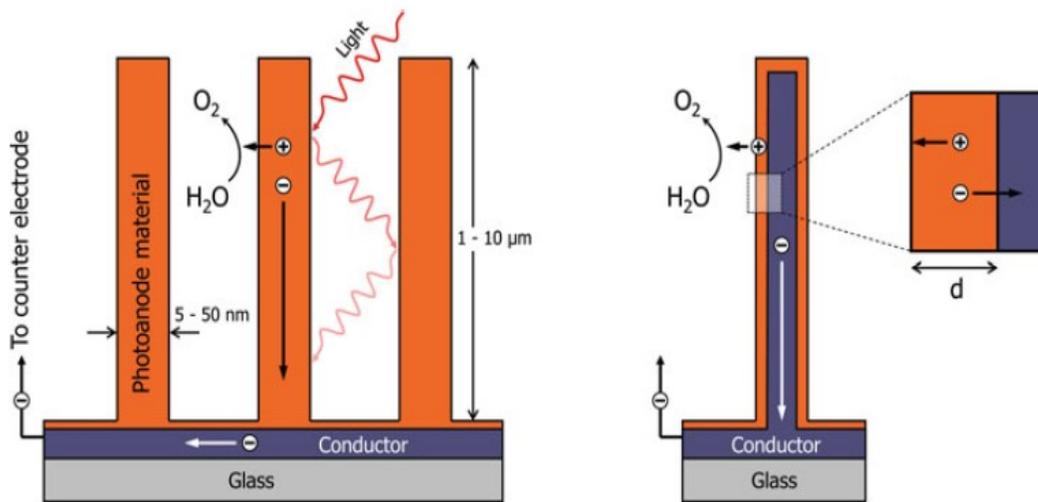


Figura 2.16. Arreglo ordenado de nanohilos (izquierda), Nanohilo conductor recubierto por una capa de semiconductor fotoactivo (derecha).

Una tercera posible ventaja de utilizar materiales con dimensiones a escala nanométrica es la aparición de los efectos cuánticos, descrita por primera vez por Brus a principios de 1980, el confinamiento espacial de los portadores de carga en un volumen que es

menor que su longitud de onda de De Broglie resulta en un ensanchamiento de la banda prohibida [98]. Una expresión aproximada para la ampliación de banda prohibida como una función de radio de la partícula (R) viene dada por [99]:

$$E_g \approx E_g^0 + \frac{h^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r R} \quad (2.12)$$

Donde, E_g^0 es el ancho de banda prohibida del material masivo y m_e^* y m_h^* son las masas efectivas de los electrones y huecos, respectivamente. El primer término describe el efecto de confinamiento cuántico, mientras que el segundo término (más pequeño) describe la interacción atractiva de Coulomb entre los electrones y los huecos. El signo negativo del segundo término muestra que de hecho actúa en contra de la ampliación del ancho de banda prohibida. Cabe señalar que los efectos cuánticos debido al tamaño son difíciles de inducir en la mayoría de los óxidos metálicos. Esto es debido a sus relativamente grandes masas efectivas de electrones y huecos, lo que requeriría tamaños de partículas sumamente pequeños (<2-3 nm) para cualquier efecto de confinamiento que se produzca. El ZnO es una excepción bien conocido que muestra una ampliación apreciable del ancho de banda prohibida en tamaños de partícula inferiores a 6 nm [100, 101].

Adicionalmente, también es posible sensibilizar los óxidos semiconductores con el empleo de puntos cuánticos Quantum Dots (QD). Se trata de partículas nanométricas, generalmente de calcogenuros como CdSe, PdS, CdTe, etc; con los puntos cuánticos se consiguen potenciales redox más elevados para huecos (más positivos) y electrones (más negativos), aumentando así la eficacia del proceso fotocatalítico. A este respecto, cabe destacar que, como la energía de reorganización de los pares redox en disolución permanece inalterable, existe un aumento en el sobrepotencial -diferencia de potencial entre el borde de la banda de valencia o conducción y las especies reducida u oxidada, respectivamente- para los procesos de transferencia de carga, que puede manifestarse en un aumento en su fotoeficiencia. Sin embargo, cuando existe una elevada densidad de defectos superficiales en las partículas -consecuencia del método de síntesis- las partículas pueden ser menos fotoactivas que los semiconductores de mayor tamaño o másicos.

2.7.4.5 Nanocompuestos

Los nanocompuestos son sistemas híbridos o mixtos semiconductor/semiconductor o metal/semiconductor en donde, al menos, una de las dimensiones de las fases se encuentra dentro del rango del tamaño nanométrico. A la hora de sintetizar un nanocompuesto, se pueden seguir varias estrategias:

1. Dispersar las partículas de un componente en una matriz continua (soporte).
2. Disponer los componentes en forma de capas apiladas.
3. Recubrir las partículas de un componente con las del otro.
4. Contactar (sin recubrir) las partículas de un componente con las del otro.

En el caso de nanocompuestos semiconductor/semiconductor, para el caso de partículas recubiertas, se suele emplear nanopartículas de banda prohibida ancha recubiertas con nanopartículas de menor banda prohibida. Esto se hace para pasivar la superficie de la nanopartícula basal e incrementar sus propiedades de emisión de luz: sistema núcleo-cáscara (Core-Shell). Cuando se fotogeneran los electrones y huecos, se pueden confinar en una misma partícula o en ambas, dependiendo de la energía interfacial; si el hueco es confinado en la partícula basal y el electrón se deslocaliza por ambas nanopartículas, el sistema tendrá una estabilidad fotoelectroquímica adicional.

Desde el punto de vista de la fotocatalisis, se ha comprobado que el uso de los nanocompuestos semiconductor/semiconductor mejoran la fotoactividad. En el trabajo de revisión de Rajeshwar [97] pueden encontrarse listados numerosos ejemplos; aunque todavía no se han esclarecido los factores que mejoran la eficiencia del proceso, parece ser que las interacciones electrostáticas, la movilidad superficial, la constante de absorción del sustrato sobre el soporte, la temperatura de sinterizado y la morfología del catalizador juegan un papel importante. En cualquier caso, el acoplamiento de dos semiconductores va a permitir:

1. Incrementar la separación de cargas (rectificación) y, en consecuencia, el rendimiento cuántico global del proceso fotocatalizado.
2. Extender el rango de energías de fotoexcitación del sistema, debido a los diferentes valores de bandas prohibidas de los semiconductores.

Otro método adecuado y bastante extendido, es la modificación superficial mediante el depósito de metales nobles, normalmente Au, Pt, Ag o Ir. Se trata de otro nanocompuesto, en el que una de las fases es metálica y la otra semiconductor. El depósito metálico favorece el incremento en la velocidad de transferencia de carga hacia las moléculas adsorbidas. Por otra parte, también se puede extender la absorción del óxido hacia el visible, debido a los plasmones superficiales de las nanopartículas metálicas depositadas. Igualmente, el uso de estos sistemas mixtos favorece una mejora en la separación de carga, que induce una reducción de la recombinación electrón/hueco.

3. SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ZnO EN SOLUCIÓN ACUOSA

Los primeros reportes sobre la síntesis de cristales de ZnO en solución acuosa se remontan a principios de la década de 1960 cuando monocristales de ZnO se sintetizaron hidrotérmicamente a altas temperaturas. El interés en el crecimiento de nanoestructuras y películas delgadas epitaxiales comenzó en la década de 1990 sobre la base de su uso en posibles aplicaciones emergentes como en la optoelectrónica, la espintrónica semiconductores, como óxido conductor transparente y en aplicaciones mediambientales.

Aunque generalmente la calidad cristalina de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas en fase gaseosa es mejor que las obtenidas en fase líquida, el crecimiento en solución tiene claras ventajas sobre el crecimiento en fase gaseosa en términos de costos, consumo energético, simplicidad y en particular por el uso de temperaturas de síntesis relativamente bajas (60-100°C), lo que lo hace factible de ser usado con sustratos orgánicos y flexibles. En fase líquida, los precursores empleados tienen una mayor concentración y homogeneidad que en la fase gaseosa, especialmente cuando condiciones de crecimiento de alto vacío son requeridos. Bajo las condiciones adecuadas, ello conduce a una alta homogeneidad y a tasas de crecimiento cristalino más rápidos que las dadas en fase gaseosa. No obstante, debido a las temperaturas de crecimiento mucho más bajas empleadas en los métodos en solución, por lo general menores a 100°C, las unidades de crecimiento pueden no tener suficiente energía cinética para difundir a través de la superficie y ocupar los sitios de red apropiadas, lo que conlleva a la formación de defectos de red tales como las vacancias e intersticios; sin embargo, éstos defectos pueden ser eliminados mediante un procesamiento post-crecimiento.

El ZnO es especialmente adecuado para el crecimiento en solución, hecho que se desprende de la abundante literatura que documenta la gran variedad de nanoestructuras de ZnO sintetizadas. Se han reportado diversas nanoestructuras sintetizadas en solución, tales como “nanorods” [102-104], “nanowires” [105], “nanospars” [106], “nanocolumns” [107], “nanobelts” [108], “nanotubes” [109] etc. De entre esta gran variedad de nanoestructuras, los nanorods destacan por ser los más ampliamente

estudiados por su potencial como elementos básicos de construcción para otras estructuras con el fin de explotar las propiedades multifuncionales de ZnO.

En este capítulo, se presentan los principios fisicoquímicos relacionados con el crecimiento cristalino en solución, esenciales para poder comprender los procesos involucrados en la síntesis de nanorods de ZnO realizados a lo largo de este trabajo de investigación. Se describirán los procesos de nucleación y de crecimiento cristalino en solución así como los mecanismos básicos de crecimiento que se han adoptado en la literatura para la síntesis de nanoestructuras unidimensionales del ZnO.

3.1. Fundamentos de Crecimiento cristalino en solución

En general, la cristalización es un proceso en donde se realiza un cambio de fase, este cambio de fase se puede dar del estado sólido, líquido o vapor al estado sólido; transformaciones de fase sólido-sólido rara vez se emplean para el crecimiento de cristales, a excepción de ciertos metales y aleaciones metálicas, mientras que las transformaciones líquido-sólido y vapor-sólido son los más importantes en el crecimiento de cristales y han dado lugar a una gran variedad de técnicas experimentales.

Cuando un cristal está en equilibrio termodinámico con su fase madre, la energía libre está en un mínimo y ningún crecimiento puede ocurrir, este equilibrio tiene que ser distorsionado de forma adecuada para que el crecimiento se produzca. Esto se puede hacer por un cambio apropiado de la temperatura, presión, pH, potencial químico, potencial electroquímico, etc. Los tres pasos básicos implicados en la formación de un cristal desde una fase inicialmente desordenada son:

1. Sobresaturación
2. Nucleación
3. Crecimiento cristalino.

La fuerza impulsora para la cristalización se deriva de la sobresaturación en fase líquida, por lo tanto, el primer paso lograr la cristalización en solución es obtener una sobresaturación de la solución, la cual, debe ser mantenida durante el crecimiento de

cristal. Tener una solución sobresaturada no es suficiente para iniciar la cristalización. La formación de embriones o núcleos con un número de partículas sólidas mínimo presentes en la solución, a menudo denominados centros de cristalización, en un proceso llamado nucleación, es un requisito previo.

En las siguientes secciones, se describen los fundamentos de la nucleación y crecimiento de cristales en solución.

3.1.1. Nucleación

La nucleación es la formación de amontonamientos de átomos, moléculas o iones constituyentes de la nueva fase en pequeñas zonas separadas en el interior de la antigua fase. Estos amontonamientos formados por distintas cantidades de partículas se llaman clusters (embriones); posteriormente, algunos de los clusters formados crecen y aumentan su volumen, mientras que otros se disuelven.

La nucleación se puede producir ya sea de manera espontánea debido a las condiciones que prevalecen en la fase matriz o puede ser inducida artificialmente. El estudio de la nucleación forma parte integral del proceso de crecimiento de los cristales. Gibbs [110] fue el primero en comprender que la formación de pequeñas agrupaciones de embriones de cierto tamaño crítico es un requisito previo para el desarrollo de un cristal macroscópico.

La sobresaturación requerida se puede lograr ya sea por enfriamiento/evaporación o por la adición de un precipitante. Meirs e Isaac [111] realizaron una investigación detallada sobre la relación entre la sobresaturación y la cristalización espontánea. Los resultados de su análisis se muestran en la Figura 3.1, donde se muestra una grafica de concentración versus temperatura dividida en tres zonas, etiquetadas como regiones I, II y III. La línea continua inferior indica la solubilidad normal de la sal que se trate. La temperatura y la concentración a la que se produce la cristalización espontánea están representadas por la línea discontinua superior que generalmente se conoce como la curva de sobresaturación. Esta curva no está bien definida como la curva de solubilidad y su posición en el diagrama dependen del grado de agitación de la solución entre otros factores. Las tres zonas se definen como:

- I. Zona de subsaturación estable, donde la cristalización no es posible.
- II. Zona metaestable, donde la cristalización espontánea es improbable. Sin embargo, si se coloca una semilla del cristal en la solución metaestable, se producirá el crecimiento.
- III. Zona sobresaturada, zona inestable o lábil, donde la cristalización espontánea es más probable.

En términos generales, la nucleación se puede clasificar en primaria y secundaria. La nucleación primaria es aquella en la cual el origen de la nueva fase sólida no está condicionado ni influenciado por la presencia de la fase sólida que se origina. Se trata, por ejemplo, de la nucleación de una fase sólida en una disolución absolutamente limpia, esto es, en una disolución libre de cualquier clase de partículas de la fase sólida, o bien en una disolución que contiene únicamente partículas extrañas a la fase sólida que se forma. De acuerdo con esto, dependiendo de si las partículas extrañas a la fase sólida influyen en la nucleación o no, distinguimos dos mecanismos de la nucleación primaria: nucleación homogénea y heterogénea, los cuales describiremos a continuación

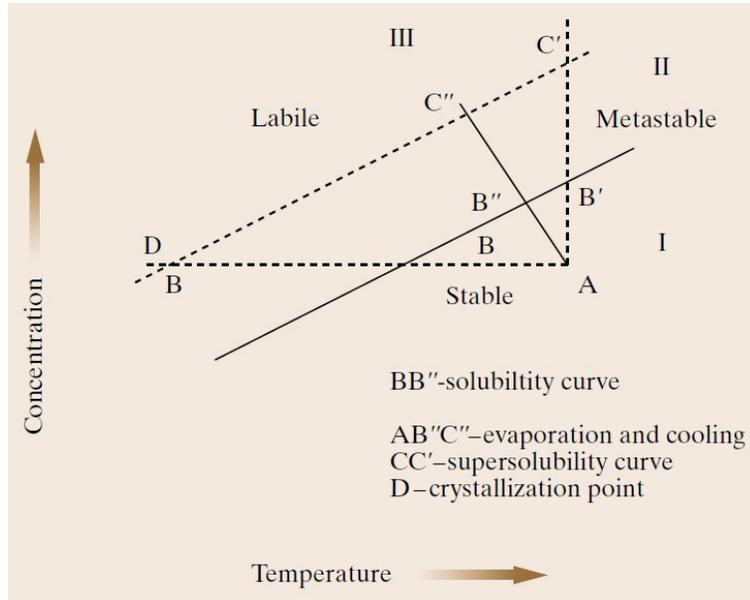
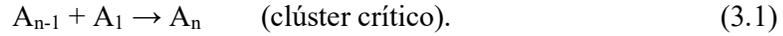


Figura 3.1. Curva de solubilidad de una sustancia [111]

3.1.1.1 Nucleación homogénea

En la primera etapa en la nucleación homogénea se produce la formación de clusters

(embriones) por la adición sucesiva de iones o moléculas individuales (A1) hasta la formación de un clúster crítico.



Estos clusters son inestables termodinámicamente debido a que su gran relación área superficial a volumen lo que produce una energía superficial alta dando como resultando que muchos de estos clusters se disuelvan antes de que puedan crecer para formar núcleos termodinámicamente estables. El tamaño de un embrión crítico se determina por el equilibrio de energías entre la energía superficial requerida para formar el embrión y la energía liberada debido a la transformación de fase de líquido a sólido cuando se forma la partícula. La Figura 3.2 muestra este balance de energías para núcleos esféricos, esta variación de energía se conoce como la energía libre de Gibbs de la nucleación (ΔG) y es función del radio del embrión, r . El embrión recién formado es estable si su radio, r , es mayor que r^* , radio crítico, y seguirá creciendo para reducir su energía libre de Gibbs. Por otro lado, cuando $r < r^*$, el embrión preferentemente se disolverá en la solución para reducir su energía libre de Gibbs.

Matemáticamente, la energía libre de Gibbs se puede expresar como:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad (3.2)$$

donde r es el radio del núcleo, γ es la energía superficial o interfacial y ΔG_V es el cambio de la energía libre de Gibbs por unidad de volumen de la fase sólida dada por la ecuación:

$$\Delta G_V = -\frac{KT}{V} \ln\left(\frac{C}{S_{Zn}}\right) = -\frac{KT}{V} \ln(S) \quad (3.3)$$

Donde V es el volumen atómico, K es la constante de Boltzmann, $T(K)$ es la temperatura de crecimiento, $C(\text{mol/L})$ es la concentración de la sal agregada a la solución, nitrato de zinc en el caso de nuestra solución de crecimiento y $S_{Zn}(\text{mol/L})$ es la solubilidad del zinc, definido como la concentración total de iones Zn en la solución.

Tomando $d\Delta G_V/dr = 0$, la energía crítica a vencer para formar núcleos estables, ΔG^*

viene dado por:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi V^2}{3K^2 T^2} \frac{\gamma^3}{(\ln C / S_{zn})^2} \quad (3.4)$$

O también, podemos expresarla de la siguiente manera:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma}{3(\Delta G_v)^2} \quad (3.5)$$

Mientras que el radio crítico, r^* viene dado por:

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma V}{KT \ln(S)} \quad (3.6)$$

Las ecuaciones (3.4) y (3.6) muestran que tanto la energía libre crítica como el tamaño crítico del embrión pueden ser reducidos llevando a cabo el crecimiento a una temperatura superior, aumentado grado de sobresaturación o mediante la reducción de la energía interfacial. A menor energía libre crítica o a menor tamaño de radio crítico del embrión dará como resultado una mayor densidad de núcleos críticos.

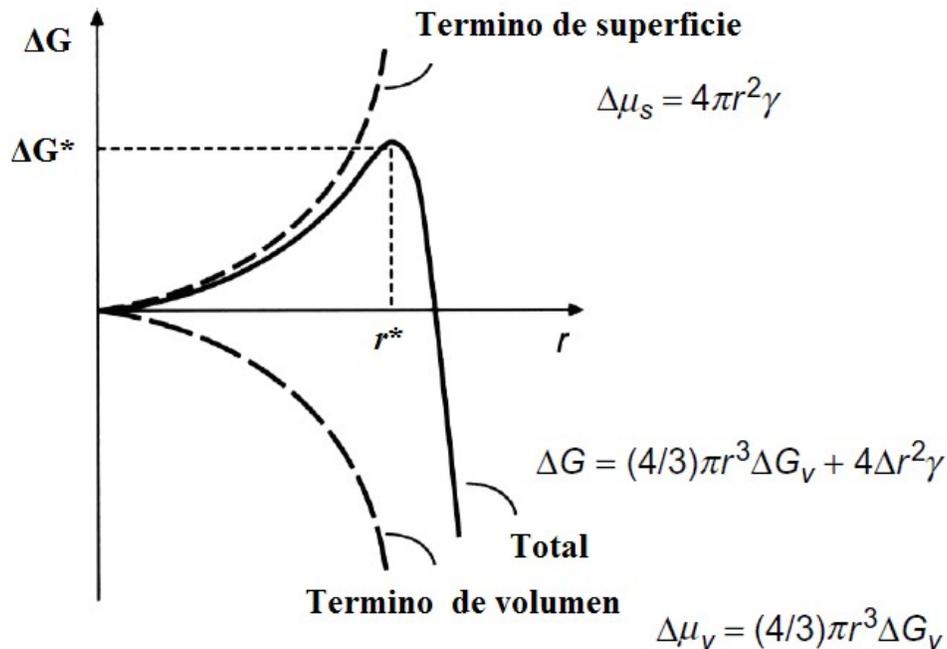


Figura 3.2. Variación de la energía libre de Gibbs con respecto al radio del embrión. El radio crítico r^* y la energía ΔG^* crítica dependen del balance entre la energía superficial y volumétrica del embrión [112].

3.1.1.2 Nucleación Heterogénea

En el caso de la nucleación heterogénea la nueva fase cristalina se forma sobre la superficie de otro material, consideremos un proceso de nucleación heterogénea sobre un sustrato sólido, como se ilustra en la Figura 3.3. De manera similar a la nucleación homogénea, en la formación de un núcleo cristalino hay una disminución en la energía libre de Gibbs y un aumento en la energía superficial o interfacial, el cambio total de la energía libre de Gibbs ΔG asociada con la formación de este núcleo está dada por:

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta\mu_v + a_1 r^2 \gamma_{vf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_2 r^2 \gamma_{sv} \quad (3.7)$$

Donde r es el radio medio del núcleo, $\Delta\mu_v$ es el cambio de la energía libre de Gibbs por unidad de volumen, γ_{vf} , γ_{fs} y γ_{sv} es la energía interfacial solución-núcleo, núcleo-sustrato y sustrato-solución respectivamente y las constantes geométricas están dadas por:

$$a_1 = 2\pi(1 - \cos(\theta)) \quad (3.8)$$

$$a_2 = \pi \sin^2(\theta) \quad (3.9)$$

$$a_3 = 3\pi(2 - 3\cos(\theta) + \cos^2(\theta)) \quad (3.10)$$

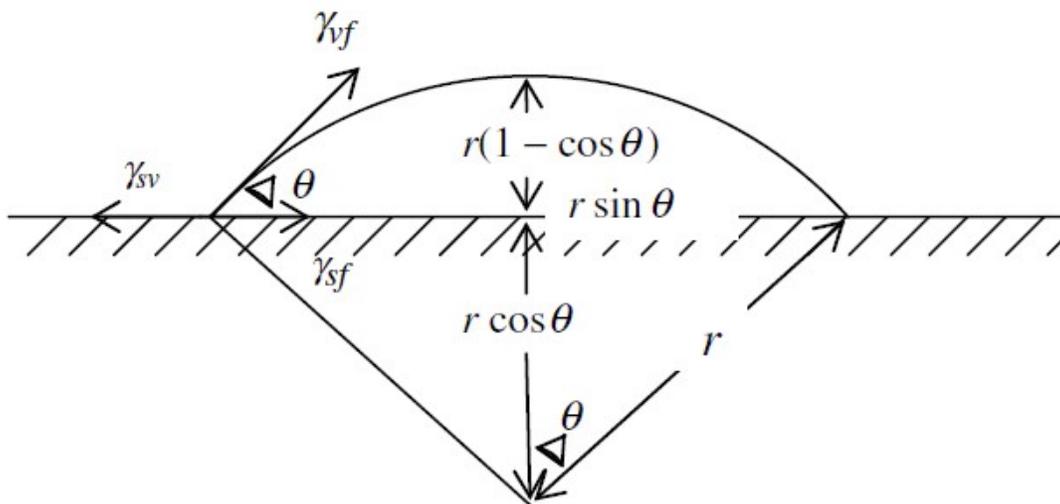


Figura 3.3. Ilustración esquemática del proceso de nucleación heterogénea [113].

Donde θ es el ángulo de contacto, el cual es dependiente solamente de las superficies e

interfaces involucradas definida por la ecuación de Young de la siguiente manera:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \cos(\theta) \quad (3.11)$$

De manera similar a la nucleación homogénea, el núcleo es estable solamente si su radio es mayor que un radio crítico, r^* , dado por:

$$r^* = \frac{2\pi\gamma_{vf}}{\Delta G_v} \left(\frac{\sin^2 \theta \cos \theta + 2 \cos \theta - 2}{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta} \right) \quad (3.12)$$

Y la energía crítica para la formación de núcleos estables viene dado por:

$$\Delta G^* = \left\{ \frac{16\pi\gamma_{vf}}{3(\Delta G_v)^2} \right\} \left\{ \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right\} \quad (3.13)$$

Al comparar la ecuación (3.13) con la ecuación (3.5), se puede ver que el primer término es el valor de la barrera de energía crítica para la nucleación homogénea, mientras que el segundo término es un factor de mojabilidad; es decir, que sólo depende del ángulo de contacto. Cuando el ángulo de contacto es de 180° , es decir cuando la nueva fase no moja el sustrato en absoluto, el factor de mojabilidad es igual a uno y la barrera de energía crítica se convierte en la misma que de la nucleación homogénea. En el caso de que el ángulo de contacto sea menor de 180° , la barrera de energía para la nucleación heterogénea es siempre menor que de la nucleación homogénea, lo que explica el hecho que en la mayoría de los casos la nucleación heterogénea es más fácil de conseguir que la nucleación homogénea. Cuando el ángulo de contacto es de 0° , el factor de mojabilidad será cero y no habrá barrera de energía para la formación de nueva fase. Un ejemplo de este caso es el depósito de un material del mismo tipo que el material del sustrato.

La nucleación heterogénea difiere de la nucleación homogénea en el sentido de que la energía interfacial entre el embrión y la superficie del sustrato es por lo general menor que entre el embrión y la solución. Esto se produce porque el área de contacto entre el embrión y la solución se reduce por la adsorción del embrión sobre un sustrato. De igual forma que en la ecuación (3.4), la ecuación (3.13) muestra que cuatro variables: la energía interfacial, la concentración del soluto de zinc, la solubilidad de zinc y la temperatura de crecimiento, determinan la energía libre crítica en la nucleación

heterogénea, las cuales pueden ser manipuladas para promover la nucleación heterogénea en solución. Mientras, que la concentración del soluto de zinc, C , y la temperatura de crecimiento, T , son variables experimentales controlables, los valores de la energía interfacial y la solubilidad de zinc S_{Zn} son difíciles de medir y controlar directamente.

La energía interfacial es una función del sustrato elegido, la rugosidad de la superficie, el pH de la solución, y la temperatura de crecimiento. El uso de sustratos que tienen parámetros de red parecidos al ZnO reducen la energía interfacial entre el embrión y la superficie del sustrato por lo tanto disminuye la energía libre crítica. Por ejemplo, los parámetros de red, a , de GaN y ZnO son 0.31890 y 0.32495 nm, respectivamente. La discrepancia reticular Δa correspondiente resulta ser:

$$\Delta a = \frac{a_{sustrato} - a_{film}}{a_{film}} = \frac{3.189 - 3.2495}{3.2495} = -0.0186 \approx -1.9\%$$

Donde el valor negativo indica que la película de ZnO está comprimida, debido al pequeño valor de la discrepancia reticular obtenido, el ZnO nuclea fácilmente y crece verticalmente sobre sustratos de GaN [114] en solución como se muestra en la Figura 3.4 (a).

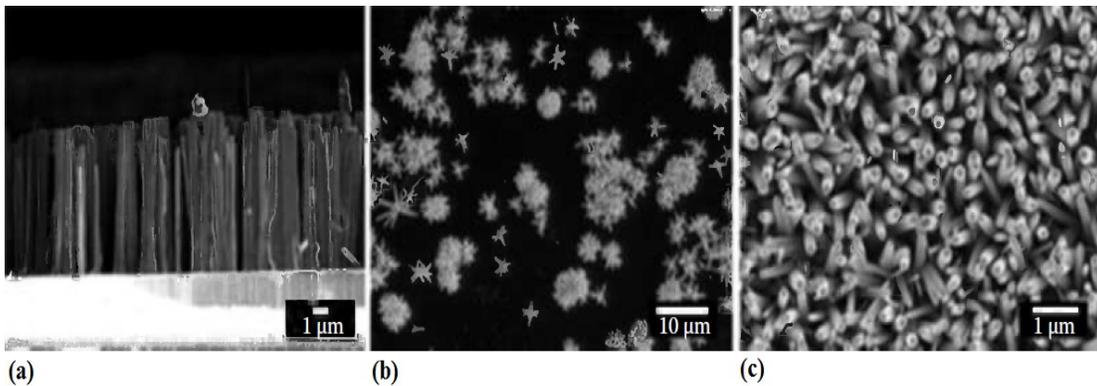


Figura 3.4. Imágenes SEM de nanorods de ZnO crecidos sobre (a) sustrato de GaN [114], (b) Si (100) y (c) Si (100) como capa semilla de nanopartículas de ZnO [115].

En contraste, el Si (100) de estructura cúbica y con parámetro de red de 0.543 nm, no es un sustrato adecuado para el crecimiento de nanoestructuras de ZnO de estructura tipo

wurtzita por la alta discrepancia reticular entre ellos. Como resultado, la gran energía interfacial en la interfaz ZnO-Si, limita la nucleación sobre la superficie de sustratos de Si (100) resultando en una cobertura deficiente de la superficie de este sustrato, como se muestra en la Figura 3.4 (b). Es probable que de producirse crecimiento en la superficie de Si, éste se origine en los sitios con defectos de superficie en el sustrato de Si [115].

La energía interfacial de sustratos con grandes discrepancias de red generalmente se reduce mediante la aplicación de una capa de semillas de ZnO a partir del cual el crecimiento heterogéneo puede proceder fácilmente, esta capa de semillas por lo general consiste de nanopartículas de ZnO; mediante la aplicación de estas nanopartículas de manera uniforme sobre el sustrato de Si (100) [115] se obtiene una buena cobertura de nanorods como se muestra en la Figura 3.4(c).

3.1.1.3 Nucleación secundaria

Se denomina nucleación secundaria al proceso de formación de cristales de la nueva fase que está condicionado por la presencia de partículas de la misma fase en el sistema sobresaturado y que existe a causa de éstas. Se trata de un mecanismo muy extendido, especialmente en la cristalización de sales muy solubles a partir de disoluciones sobresaturadas. En el caso del ZnO, se ha descubierto que bajo ciertas condiciones pueden ser inducidos nuevos crecimientos de los cristales (ramificaciones) en planos cristalinos específicos del mismo material. Este es un fenómeno nuevo que está en agudo contraste con la nucleación y el crecimiento típico en el que un cristal crece más en direcciones preferenciales en función de la energía superficial de los planos cristalinos específicos. Sounart et. al. [116] desarrollaron una técnica de nucleación y crecimiento secuencial, ver la Figura 3.5, que ofrece la posibilidad de obtener cristales jerárquicos complejos, sin embargo aún no han sido esclarecidas las preguntas clave de cuándo y cómo la nucleación secundaria se lleva a cabo.

Sounart et. al. [117] reportaron sistemáticamente un estudio sobre el crecimiento secundario de cristales de ZnO utilizando aditivos orgánicos tales como: etilendiamina, diaminopropano y diaminobutano con una amplia gama de longitudes de cadena, concentraciones y con diferentes pH de la solución de crecimiento. La Figura 3.6 muestra algunas de las estructuras complejas de ZnO mostradas en su trabajo.

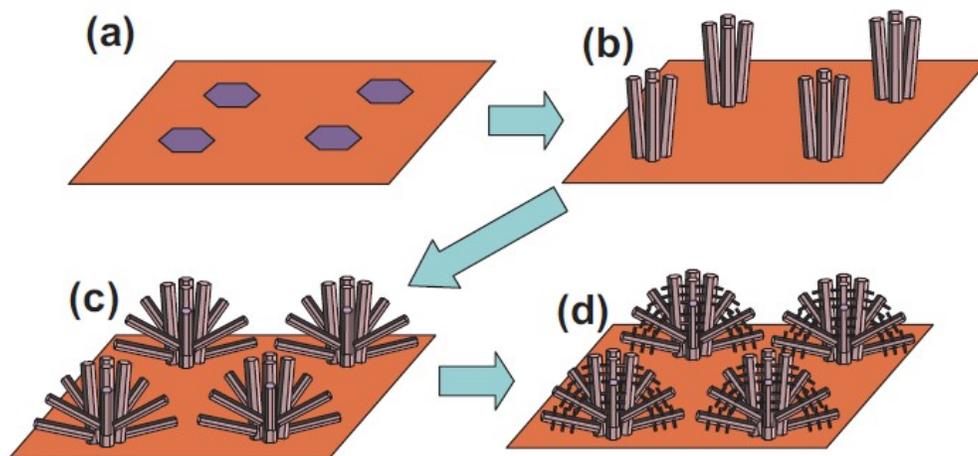


Figura 3.5. Ilustración esquemática de los pasos seguidos, la nucleación y crecimiento secuencial que conduce a las estructuras de ZnO jerárquicas: a) la creación de centros de nucleación en un sustrato mediante, por ejemplo, micropatterning o micro-estampado; b) el crecimiento de nanorods sobre el sustrato; c) el crecimiento secundario de los nanorods; y d) el crecimiento terciario de nanorods [116].

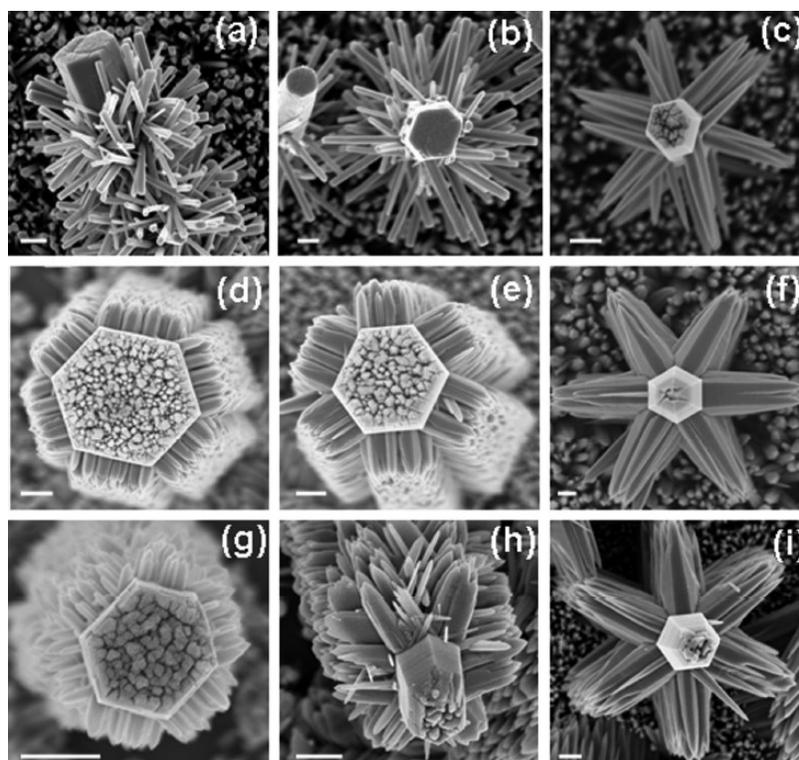


Figura 3.6. Imágenes SEM de estructuras complejas de ZnO para concentraciones y longitudes de cadena de diamina seleccionados. Fila superior: Etilendiamina EDA a (a) 8 mM (pH = 7.1), (b) 15 mM (pH=7.3), (c) 40 mM (pH=8.7). Fila central: diaminopropano DAP a (d) 43 mM (pH=9.9), (e) 55 mM (pH=10.4), (f) 80 mM (pH=10,7). Fila inferior: diaminobutano DAB a (g) 93 mM (pH=11.0), (h) 266 mM (pH=11.5), (i) 400 mM (pH=11,7). Las barras de escala son 500 nm. [117].

3.1.2. Crecimiento cristalino

Una vez formado un núcleo estable de una fase cristalina en una solución sobresaturada en la etapa de nucleación, éste comienza a crecer consiguiendo adquirir un tamaño lo suficiente grande para que sea visible, más o menos rápidamente dependiendo de la sobresaturación, así mismo éste crecimiento cristalino ocurre a diferentes velocidades en las diferentes caras del cristal.

El crecimiento cristalino se da por la incorporación de las especies de crecimiento (es decir, moléculas, átomos o iones) en los sitios de crecimiento energéticamente favorables de una superficie. Las superficies de los cristales en crecimiento pueden ser planas (flat, F), escalonados (stepped, S) o fragmentadas (kinked, K). Sin embargo, los cristales de tamaño visible son generalmente limitados por el crecimiento lento de las superficies (F). La Figura 3.7 muestra las diferentes posiciones para la incorporación de unidades de crecimiento en una interfaz de cristal-solución para una superficie plana de una red cúbica simple. Una unidad de crecimiento puede unirse a una terraza (terrace, T), cornisa lisa (smooth ledge, L) o rincón (kink, K) los cuales cuentan con un, dos o tres de los seis posibles vecinos más próximos, respectivamente.

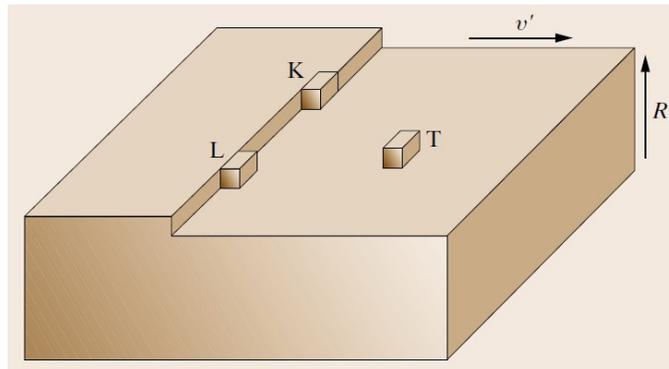


Figura 3.7. Diferentes posiciones de incorporación de unidades de crecimiento en la interfaz cristal-solución de una superficie plana de una red cúbica simple [112].

Por lo tanto, una unidad de crecimiento de llegar a una terraza, cornisa o rincón de la superficie simplemente pierde un, dos o tres grados de libertad. Una unidad de crecimiento tiene una probabilidad mucho mayor de convertirse en una parte del cristal en un sitio de rincón que en una cornisa o una terraza. En consecuencia, en contraste con sitios de crecimiento de terraza, la contribución de los sitios de rincón es

abrumadoramente mas alta en la tasa de desplazamiento de un paso a lo largo de la superficie (v') y en la tasa de crecimiento de la superficie normal a la misma (R). Del mismo modo, la contribución a la tasa de crecimiento de superficie (R) por la unión directa de unidades de crecimiento en sitios de terraza es insignificante. De la discusión anterior, se puede concluir que la cinética de crecimiento de los cristales se desarrolla a través de una serie de etapas que se enumeran a continuación:

1. Transporte de soluto hacia las proximidades de la superficie del cristal.
2. Difusión a través de la capa límite, adyacente a la superficie, en la que existe un gradiente de concentración de soluto por su desaparición de la interfaz sólido/solución.
3. Adsorción a la superficie y deshidratación de los iones sobre las terrazas del cristal.
4. Difusión bidimensional a través de la superficie hacia las cornizas o escalones.
5. Adhesión al escalón.
6. Difusión unidimensional a lo largo del escalón hacia el rincón.
7. Incorporación al rincón

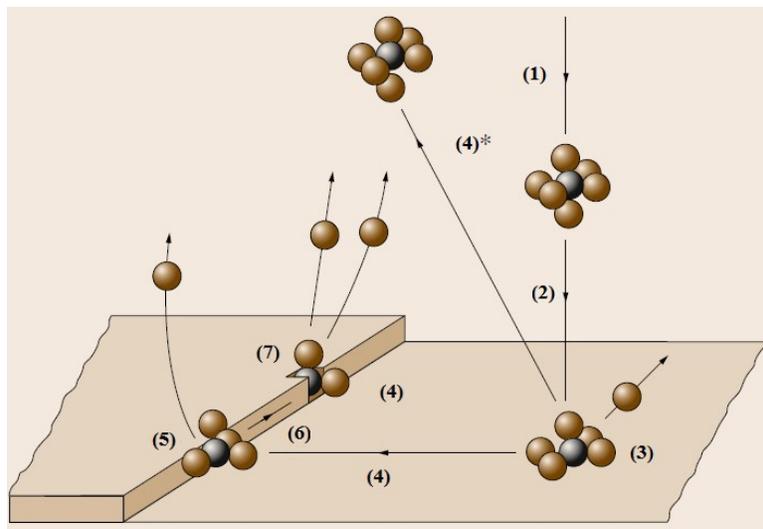


Figura 3.8. Mecanismo de crecimiento cristalino en solución [112].

Una o más de las etapas anteriores puede controlar la tasa de crecimiento, pero el más lento es siempre limitante de la velocidad. Sin embargo, hay que señalar que la cinética de crecimiento, caracterizado por el tasas de v' y R , depende de la estructura cristalina, la estructura de la interfaz de cristal-solución (es decir, lisa o rugosa), la presencia de

dislocaciones emergentes en las caras, la sobresaturación del medio de crecimiento, la temperatura de crecimiento, la agitación y las impurezas presentes en el medio de crecimiento. Es la suma de todos estos factores que determinan en última instancia la morfología de la superficie del cristal.

3.2. Metodologías básicas de síntesis y mecanismos de crecimiento de nanoestructuras unidimensionales de ZnO en solución

En términos generales, podemos decir que el ZnO cristaliza mediante la hidrólisis y posterior condensación de sales de Zn en una solución básica que se puede formar usando bases fuertes o débiles. El ZnO es un óxido anfótero con un valor de punto isoeléctrico de aproximadamente 9.5 [118]. Dependiendo del pH y la temperatura [119], Zn^{2+} es capaz de existir en una serie de productos intermedios, como se muestra en la Figura 3.9, el ZnO se forma por la deshidratación de estos productos intermedios.

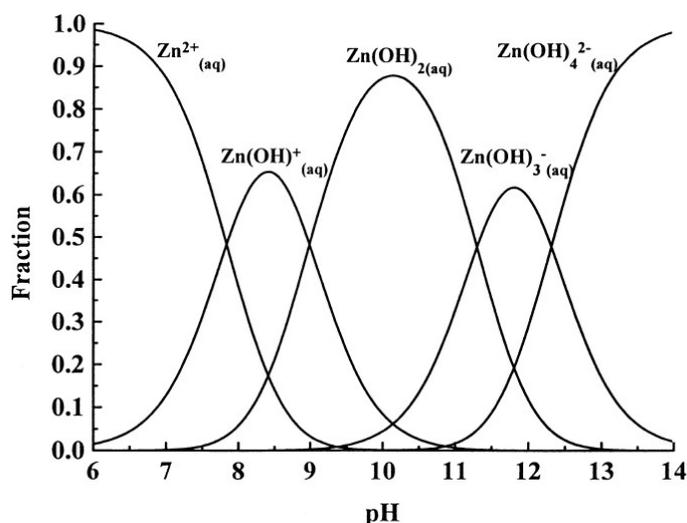


Figura 3.9. Fracción de Zn (II) existente como especies iónicas $Zn^{2+}_{(aq)}$, $Zn(OH)^+_{aq}$, $Zn(OH)_{2(aq)}$, $Zn(OH)^-_{3(aq)}$ y $Zn(OH)^{2-}_{4(aq)}$ en función del pH a 25°C [119].

Las reacciones químicas en sistemas acuosos por lo general se consideran que están en equilibrio reversible y su fuerza impulsora es la minimización de la energía libre de todo el sistema de reacciones, que es la naturaleza intrínseca de los métodos químicos en solución. La estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO se puede describir como una

combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y de planos de átomos de zinc apilados a lo largo del eje c, planos polares altamente energéticos, ver la Figura 3.10. Así que cuando un núcleo de ZnO recién formado en la solución, debido a la alta energía de las superficies polares, tiende a adsorberse favorablemente sobre las superficies polares. Adicionalmente, después de la adsorción de una capa de moléculas precursoras, la superficie polar se transforma en otra superficie polar con la polaridad invertida; es decir una superficie que termine en Zn^{2+} cambia en una superficie que termina en O^{2-} , o viceversa. Este proceso se repite en el tiempo, dando lugar a un rápido crecimiento a lo largo de las direcciones $\pm [0001]$, exponiendo las superficies no polares $\{1100\}$ y $\{2110\}$ a la solución; es así esencialmente cómo se forma una nanoestructura 1D de ZnO.

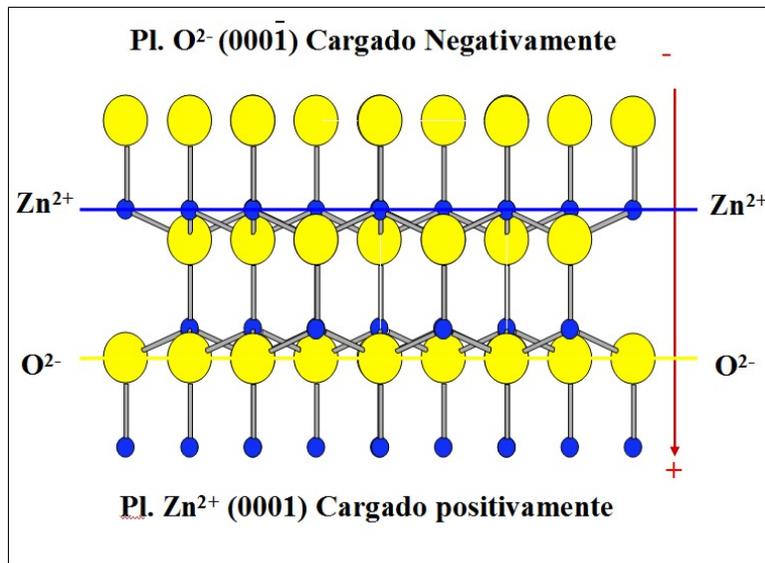


Figura 3.10. Planos polares de átomos oxígeno y de zinc apilados a lo largo del eje c, en la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO.

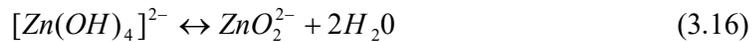
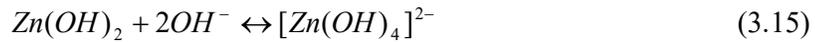
El crecimiento homogéneo de nanorods en solución acuosa fue reportado por primera vez en 1990 por A.Verges [120] por hidrólisis de nitrato de zinc o cloruro de zinc en presencia de hexametilentetramina. Utilizando el mismo enfoque, Vayssieres manipuló química y electrostáticamente la energía libre interfacial para crecer de forma heterogénea matrices de nanorods de ZnO sobre diversos sustratos sin plantillas o surfactantes [121]. Las soluciones precursoras para el crecimiento de nanorods consisten generalmente en una sal de zinc, tal como acetato de zinc $Zn(CH_3COO)_2$, nitrato de zinc $Zn(NO_3)_2$, o cloruro de zinc $ZnCl_2$, los cuales proporcionan los iones de zinc y una base tal como hidróxido de sodio NaOH, hidróxido de potasio KOH,

amoníaco acuoso NH_4OH o hexametilentetramina HMTA para controlar el pH y la solubilidad de zinc.

O'Brien et al [122] realizaron un estudio detallado sobre los efectos del ligando acomplejante, contracción de zinc, la fuerza iónica, la sobresaturación, tiempo de deposición y el tipo sustrato sobre el crecimiento de nanorods de ZnO. Mediante el empleo de una amplia gama de precursores, los autores mostraron que el mejor enfoque para la síntesis de nanorods orientados es mediante la limitación de la concentración de un reactante, ya sea Zn^{2+} u OH, en presencia de un exceso del segundo componente a fin de establecer un régimen de crecimiento limitado por difusión. A pesar de la gran cantidad de literatura sobre el crecimiento en solución acuosa a baja temperatura, aún no se ha logrado un entendimiento uniforme de los mecanismos de crecimiento. Los estudios sobre los factores de crecimiento se basan a menudo en observaciones empíricas, como efecto de las concentraciones de reactivos, pH, fuerza iónica, contracciones, temperatura y duración del crecimiento. Parte de esta dificultad es causada por la gran variedad de precursores y tensoactivos empleados. Otra razón es que la mayoría de los factores identificados son variables secundarias que afectan el grado de sobresaturación o la solubilidad del zinc, que determinan la fuerza impulsora hacia el crecimiento de ZnO. Una mejor comprensión y conocimiento del mecanismo de crecimiento de nanoestructuras de ZnO se pueden derivar cuando los resultados experimentales se complementan con el modelado termodinámico. Vayssieres aplicó con éxito el concepto de equilibrio termodinámico en la predicción del tamaño de nanopartículas de ZnO abordando cuestiones de energía interfacial y carga superficial en relación con el pH de la solución de crecimiento [123]. Tay et al [124] extendieron este modelado termodinámico a la predicción de la densidad y longitud de nanorods de ZnO crecidos heterogéneamente sobre sustratos de GaN sobre el cual previamente se depositó una capa de semillas de nanopartículas de ZnO para el sistema de crecimiento que consiste en ZnAc_2 y NH_4OH , en la región de pH en el intervalo de 10 a 11 donde el crecimiento heterogéneo de ZnO se produce normalmente, demostrando que la morfología de crecimiento se rige principalmente por la solubilidad y temperatura. A continuación se describe las dos metodologías básicas encontradas en la literatura, para el crecimiento de nanoestructuras de ZnO unidimensionales.

3.2.1. Crecimiento en soluciones alcalinas

Una solución alcalina es esencial para la formación de nanoestructuras de ZnO debido a que normalmente los iones metálicos divalentes no se hidrolizan en medios ácidos. Los compuestos alcalinos comúnmente usados son NaOH y KOH. En general, la solubilidad de ZnO en una solución alcalina aumenta con la concentración alcalina y la temperatura. Las principales reacciones implicadas en el crecimiento se ilustran en las ecuaciones siguientes [125,126]:



En la ecuación (3.14), el producto no es necesariamente $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, podría ser: $\text{Zn}(\text{OH})_4^+$, $\text{Zn}(\text{OH})_4$ o $\text{Zn}(\text{OH})_4^-$ dependiendo de los parámetros, tales como la concentración de Zn^{2+} y el valor de pH, como se muestra en la Figura 3.11

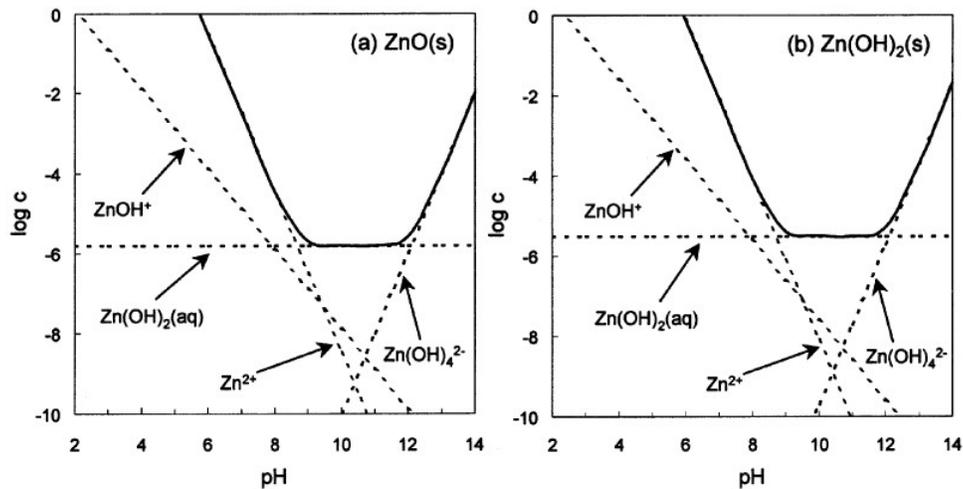


Figura 3.11. Diagramas de estabilidad de fases para los sistemas (a) ZnO(s)-H₂O y (b) Zn(OH)₂-H₂O a 25°C en función de la concentración del precursor y el pH [127].

Desde el punto de vista atomístico el proceso de crecimiento se podría describir de la siguiente manera [128]. Al inicio los iones Zn^{2+} y iones OH^- coordinan unos con el otro, y luego se someten a deshidratación por transferencia de protones, formando enlaces

$Zn^{2+}-O^{2-}-Zn^{2+}$, que conduce a la formación de aglomerados de la forma $[Zn_x(OH)_y]^{(2x-y)+}$, los cuales tienen una geometría octaédrica. Por otro lado, las moléculas de agua formadas por la deshidratación migran hacia la solución. Estos agregados contienen generalmente menos de 50 iones y la formación de iones O^{2-} implica cambios dramáticos dentro del agregado. Después que los agregados alcanzan alrededor de 150 iones, se generan dominios de ZnO tipo wurtzita, en la región central de los agregados, como se muestra en la Figura 3.12. El núcleo está conformado solamente por iones Zn^{2+} y O^{2-} , mientras que la superficie total todavía se compone principalmente de Zn^{2+} y iones OH^- . Los agregados de más de 200 iones presentan un núcleo de tamaño nanométrico de ZnO tipo wurtzita que crece como consecuencia de una ulterior asociación y deshidratación de iones Zn^{2+} y OH^- [128].

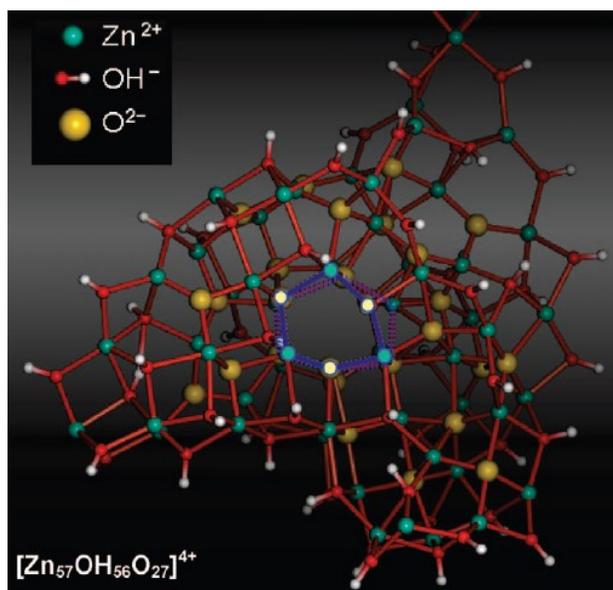


Figura 3.12. Nucleación y agregación de dominios de ZnO con estructura wurtzita [128]

En las ecuaciones anteriores, el O^{2-} en el ZnO proviene de la base, no del H_2O usada como solvente. Por lo tanto el crecimiento de ZnO en soluciones alcalinas no requiere necesariamente que el solvente sea el H_2O [129], por lo tanto se puede usar solventes orgánicos, tales como metanol, etanol y butanol o incluso líquidos iónicos. En condiciones alcalinas, las reacciones pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente mediante el ajuste de la proporción de Zn^{2+} y OH^- , dando lugar a nanowires de ZnO con un diámetro incluso por debajo de 10 nm. Se pueden preparar nanowires de ZnO con diversas relaciones de aspecto simplemente ajustando la concentración de OH^- y tiempo

de reacción [130].

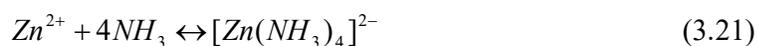
Las ecuaciones (3.14) a (3.18) sólo describen una versión simplificada de los procesos de reacción, el escenario real podría ser mucho más complicado que lo que se ha discutido anteriormente; por ejemplo, las moléculas de oxígeno no se han considerado en absoluto, pero en realidad, la concentración de O_2 disuelto en la solución juega un papel significativo en la calidad cristalina final de las nanoestructuras de ZnO. Existe evidencia experimental donde se muestra que, si a la solución de crecimiento se añade adicionalmente H_2O_2 , el cual se descompone en H_2O y O_2 , se obtienen nanowires de ZnO de alta calidad cristalina con superficies superiores agudas [131]; si por el contrario se elimina el O_2 disuelto en la solución, se obtienen nanowires de ZnO con superficies muy irregulares [131].

3.2.2. Crecimiento en solución acuosa mediada por hexametilentetramina (HMTA)

Probablemente los reactivos más mencionados en la literatura existente para la síntesis de nanoestructuras unidimensionales de ZnO son $Zn(NO_3)_2$ y HMTA [132, 133]. En este caso, el $Zn(NO_3)_2$ proporciona los iones Zn^{2+} necesarios para el crecimiento de, por ejemplo nanorods de ZnO y las moléculas de H_2O en la solución, a diferencia del caso del crecimiento en medio alcalino, proporcionan los iones O^{2-} .

Aunque la función exacta de HMTA durante el crecimiento de nanorods de ZnO aun no está esclarecida, se ha postulado que ésta actúa como una base de Lewis bidentada que coordina y une dos iones Zn^{2+} . Así, además del inherente rápido crecimiento a lo largo de la dirección de las superficies polares del ZnO tipo wurtzita, la unión de HMTA a las superficies laterales no polares también facilita el crecimiento anisotrópico en la dirección [0001]. HMTA también actúa como una base débil y buffer de pH. HMTA es una molécula rígida, se hidroliza fácilmente en agua y produce gradualmente HCHO y NH_3 , como se muestra en las ecuaciones (3.19) y (3.20). Esto es fundamental en el proceso de síntesis. Si el HMTA simplemente se hidrolizara muy rápidamente y produjera una gran cantidad de OH^- en un corto período de tiempo, los iones Zn^{2+} en la solución precipitarían rápidamente debido al pH, y esto finalmente darían como resultado el consumo rápido de los nutrientes y inhibiría el crecimiento orientado de

nanorods de ZnO [134]. De las reacciones (3.21) y (3.22), el NH_3 , producto de la descomposición de HMTA, desempeña dos funciones esenciales. En primer lugar, se produce un ambiente básico que es necesario para la formación de Zn(OH)_2 . En segundo lugar, coordina con Zn^{2+} y por lo tanto estabiliza el Zn^{2+} . Finalmente el Zn(OH)_2 se deshidrata en ZnO. Las cinco reacciones (3.19) a (3.23) se pueden controlar mediante el ajuste de los parámetros de reacción, tales como concentración del precursor, la temperatura de crecimiento y tiempo de crecimiento, empujando el equilibrio de la reacción hacia delante o hacia atrás; en general, la concentración de precursor determina la densidad de nanorods. El tiempo de crecimiento y la temperatura de crecimiento controlan la morfología y la relación de aspecto de los nanorods de ZnO.



4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se dará una descripción detallada del trabajo experimental realizado así como de las diferentes técnicas de caracterización empleadas.

4.1. Técnicas de Caracterización

4.1.1. Microscopia electrónica de Barrido

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de una muestra, éstos penetran y se difunden en el material formando un volumen de interacción en forma de pera. La profundidad de penetración de este volumen depende de la energía de los electrones incidentes, además del número atómico y de la densidad del material de interacción. Durante el proceso de difusión los electrones primarios pueden interactuar, como partículas individuales, con los átomos de la muestra de manera elástica o inelástica. En los procesos elásticos los electrones primarios no pierden energía durante la interacción, es decir, conservan su energía cinética. Esto ocurre, por ejemplo, cuando los electrones primarios son retro-dispersados por la superficie de la muestra debido a las colisiones que estos sufren con los núcleos atómicos del material. El ángulo de dispersión de estos electrones suele ser relativamente elevados, entre $90 - 180^\circ$. Por otra parte, en la interacción inelástica los electrones primarios entregan a la muestra una parte de su energía, dando lugar a la excitación del material. Este tipo de excitación puede generar la emisión de diferentes señales provenientes del material como electrones secundarios, electrones de Auger, rayos X y catodoluminiscencia como se muestra esquemáticamente en la Figura 4.1.

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) es una de las técnicas de mayor versatilidad a la hora de inspeccionar y analizar las propiedades morfológicas y/o la composición química de muestras a escala nano y micrométricas. Esto se debe a que el microscopio electrónico aprovecha la pequeña longitud de onda que posee un haz de electrones para obtener una mayor resolución que los microscopios ópticos, los cuales usan luz visible como fuente de radiación. De acuerdo con la ecuación de Abbe, la resolución de un microscopio depende directamente de la longitud

de onda de la fuente de iluminación y viene dada por la siguiente expresión:

$$r = 0.612 \frac{\lambda}{NA} \quad (4.1)$$

Donde λ es la longitud de onda de la fuente de radiación y NA la apertura numérica. La apertura numérica es un número adimensional que caracteriza el rango de ángulos para los cuales el sistema capta luz. Para el caso de los microscopios electrónicos NA se encuentra en un rango relativamente pequeño (10^{-2} - 10^{-3}) en comparación con los microscopios ópticos convencionales que utilizan luz donde NA es mayor que 1.4.

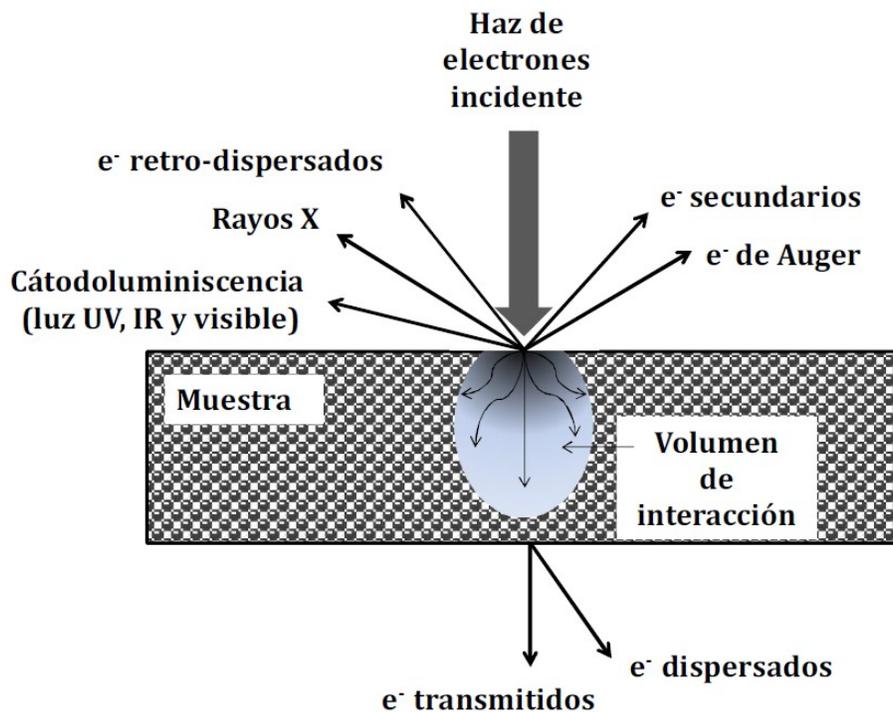


Figura 4.1. Esquema de las diferentes señales que se pueden generar cuando un haz de electrones (e⁻) interactúa con el material [135].

En el caso del microscopio electrónico, la longitud de onda asociada a un electrón acelerado por una diferencia de potencial V puede ser estimada de acuerdo a la relación dada por De Broglie:

$$\lambda = \left(\frac{h}{p}\right) = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}} \quad (4.2)$$

Donde h es la constante de Planck, p el momento lineal de los electrones, m_e y e son la

masa y la carga del electrón, respectivamente. Debido a que en el microscopio de barrido el haz de electrones suele ser acelerado por voltajes entre 0.2 y 30 kV, éstos equipos pueden alcanzar una resolución teórica del orden de las decenas de nanómetros. En el SEM se utilizan los electrones secundarios como la principal señal para la formación de imagen, estos electrones se generan debido a la ionización que experimenta la muestra al interactuar de manera inelástica con los electrones primarios provenientes del haz. Los electrones secundarios poseen energías menores a 50 eV, porque provienen de las zonas más cercanas a la superficie del material; por lo tanto, estos electrones dan información de alta resolución sobre la topografía de la superficie de la muestra.

En la Figura 4.2 se muestra un diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido. De manera general, en un microscopio electrónico el haz de electrones se suele generar por emisión termoiónica o por emisión de campo a partir de un cátodo de wolframio (W) o de hexaboruro de lantano (LaB_6). En la emisión termoiónica, el cátodo se calienta hasta una temperatura determinada T , para la cual los electrones adquieren una energía mayor al trabajo de extracción Φ del cátodo y, por tanto, pueden abandonar la superficie de éste. El proceso de calentamiento se suele llevar a cabo haciendo circular una corriente eléctrica intensa por el cátodo; por otra parte, en la emisión de campo los electrones se generan a partir de la ionización del cátodo por la presencia de un campo electrostático. Los cátodos que se usan para este tipo de emisión suelen tener una forma puntiaguda, debido a que este tipo de configuración favorece el incremento de la intensidad del campo eléctrico en la punta del cátodo. Los equipos que usan esta tecnología, denominados field emisión gun scanning electron microscopes (FEG-SEM), aprovechan lo anterior para alcanzar una eficiencia y rendimiento de emisión muy elevados.

Una vez generado el haz de electrones, éste se acelera mediante una diferencia de potencial presente en la columna del microscopio y posteriormente se focaliza por medio de un conjunto de aperturas y lentes electromagnéticas (lentes condensadoras) ubicadas a lo largo del recorrido del haz. Estos equipos requieren trabajar en alto vacío ($\sim 10^{-6}$ torr) para eliminar la dispersión que el haz pueda experimentar debido a las colisiones con las partículas de aire. Para realizar el barrido del haz sobre la muestra, estos microscopios suelen utilizar bobinas magnéticas que se encargan de realizar la

deflexión del haz en las direcciones x e y sobre la superficie de la muestra. Finalmente, los electrones secundarios emitidos son recolectados por un detector, esta señal se amplifica y posteriormente se procesa como señal de video para formar la imagen. En estos equipos, la recolección y el procesamiento de la señal se encuentran sincronizados con el barrido del haz sobre la muestra, de tal manera que la imagen se construye punto por punto.

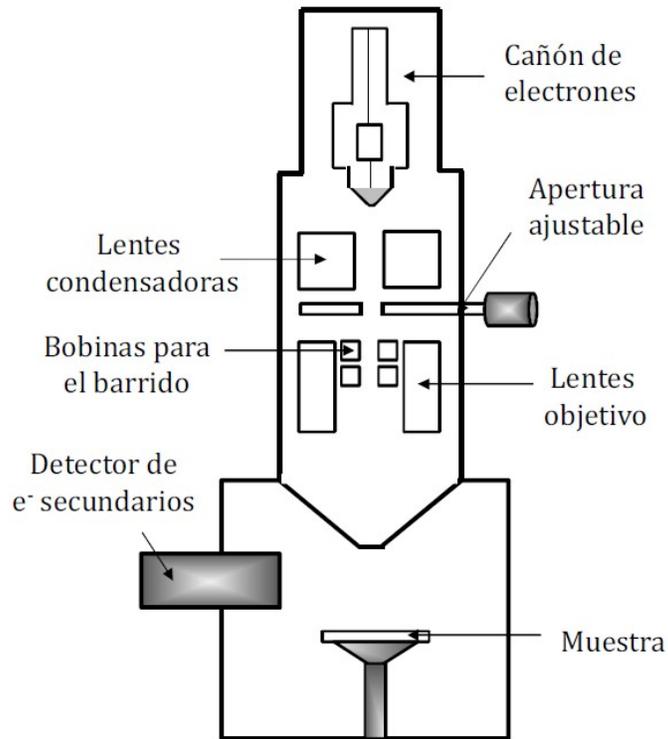


Figura 4.2. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido [135]

4.1.2. Microscopía electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM) se ha convertido en los últimos años en una de las técnicas más potentes para la caracterización de muestras a escala nanométrica. Esto se debe principalmente a que estos microscopios pueden alcanzar una resolución a escala atómica (unidades de angstroms), ya que estos equipos usan voltajes muy altos para la aceleración del haz de electrones (100-300 kV). Un TEM puede operar básicamente en dos modos: en modo de haz paralelo y en modo de haz convergente. El primer modo es el más empleado y se usa para la formación de una imagen a partir de la señal de los electrones transmitidos provenientes de la muestra. Para ello se requiere que el espesor de la muestra esté

generalmente por debajo de 300 nm; en el caso de muestras cristalinas, este modo también se emplea para obtener patrones de difracción (PD). Estos se generan a partir de los haces difractados durante la dispersión elástica que experimenta el haz de electrones como consecuencia de la disposición periódica de los átomos del material. Por otra parte, el modo de haz convergente generalmente se utiliza para el análisis de la composición química de la muestra mediante la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X. En este modo también es posible obtener patrones de difracción de las muestras cristalinas, llamados patrones de difracción de haz convergente.

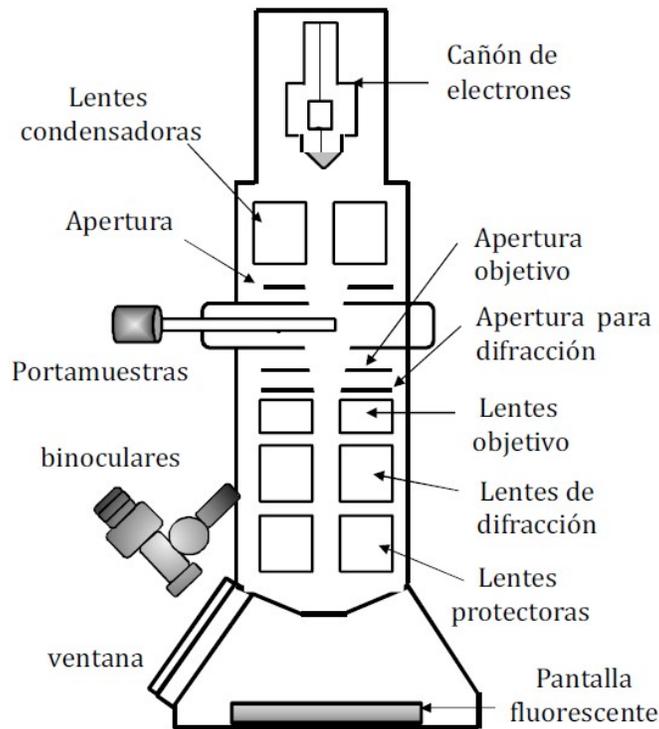


Figura 4.3. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de transmisión [135].

El sistema óptico del TEM consta básicamente de 3 zonas, las cuales pueden ser visualizadas en la Figura 4.3 La primera zona se encarga, tanto de la generación del haz de electrones, como del alineamiento y la focalización de éste antes de incidir sobre la muestra. Los procesos se realizan de manera similar a lo previamente visto en los equipos SEM. En la segunda zona ocurre la interacción de haz con la muestra, la cual genera la señal de los electrones transmitidos, esta señal proveniente de la muestra se focaliza mediante una lente objetivo y así da lugar a la formación de la imagen. Finalmente, en la tercera zona del microscopio se amplifica la imagen formada y se

proyecta directamente sobre una pantalla fluorescente mediante un conjunto de lentes intermedias y lentes protectoras. La imagen formada también se puede proyectar en un monitor mediante el uso de una cámara CCD.

Para la formación del patrón de difracción, los haces difractados por la muestra se focalizan en el plano focal anterior a la lente objetivo, después este patrón de difracción se amplifica mediante las llamadas lentes de difracción. Se debe mencionar que debido a que estos microscopios utilizan voltajes de aceleración muy altos, los equipos TEM deben trabajar en condiciones de ultra alto vacío (10^{-7} - 10^{-9} Pa) para prevenir daños en el filamento.

4.1.3. Espectroscopía por Cátodoluminiscencia

La espectroscopía por cátodoluminiscencia (CL) se basa en el análisis de la emisión de luz de un material producida por el bombardeo con electrones acelerado; la energía recibida es absorbida por el material, generándose pares electrón-hueco cuya recombinación es nuevamente emitida, bien de forma radiativa o de forma no radiativa. Las energías emitidas están relacionadas con el ancho de banda del material y con los niveles energéticos presentes en él. De esta manera, se obtiene información de la calidad óptica del material y de la presencia de defectos y contaminantes, que son los que generan dichos niveles energéticos dentro de la banda prohibida. Los principios físicos de esta técnica son análogos a los de la fotoluminiscencia (photoluminescence, PL), en la que la radiación incidente es de origen electromagnético (rayos ultravioleta, rayos X o rayos catódicos). Sin embargo, la espectroscopía por CL presenta varias ventajas frente a la PL convencional; por ejemplo, mediante la espectroscopía por CL se puede llevar a cabo una caracterización de la muestra de forma más localizada y con mayor resolución debido a que los equipos de CL suelen estar acoplados a un microscopio electrónico de barrido. Por otra parte, en la CL existe una mayor generación de pares electrón hueco ya que un electrón acelerado puede generar varios pares electrón hueco en función de su energía cinética, contrariamente a lo que ocurre en la PL en la que un fotón individual solo puede generar un par electrón-hueco. Adicionalmente, en la CL es posible realizar estudios sobre la homogeneidad de las propiedades luminiscentes de una muestra en función de la profundidad de penetración, aprovechando la relación directa que tiene el voltaje de aceleración del haz de electrones con el volumen de interacción de la

muestra.

De manera general, en un proceso de luminiscencia la frecuencia (ν) y la longitud de onda λ de un fotón emitido, se encuentran asociadas a la diferencia energética que existe entre los dos niveles involucrados durante la transición radiativa:

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_f - E_i \quad (4.3)$$

Donde h es la constante de Plank, C la velocidad de la luz en el vacío y E_i , E_f las energías correspondientes a los niveles inicial y final de la transición, respectivamente. En un material semiconductor se suele distinguir entre dos principales procesos de luminiscencia: el intrínseco y el extrínseco. El primero está relacionado con la transición radiativa entre los niveles de la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV) del material, mientras que el segundo está asociado con la transición radiativa entre los niveles extrínsecos relacionados con la presencia de defectos cristalinos o impurezas en el semiconductor. Para el caso particular de los niveles relacionados con la presencia de impurezas en el material, se suele hablar de niveles dadores y aceptores en función de la naturaleza de la impureza. Los primeros generalmente están cerca de la BC del material, mientras que los segundos están próximos a la BV.

En un equipo CL, además de los espectros de luminiscencia, es posible obtener imágenes espectrales monocromáticas y pancromáticas que ofrecen una información relevante sobre la homogeneidad de las propiedades luminiscentes del material y por ende dan una valiosa información sobre los defectos e impurezas en él. Éstas imágenes se forman a partir del contraste de intensidades de la señal de CL proveniente de la muestra. En el caso de la imagen monocromática, la señal CL se filtra mediante un monocromador de tal manera que la imagen da información acerca de la luminiscencia del material dentro de una ventana espectral particular (longitud de onda particular). Por otra parte, en la imagen pancromática se utiliza todas las longitudes de onda de la luminiscencia proveniente de la muestra para formar la imagen de tal manera que las zonas brillantes estarán dominadas por la recombinación radiativa mientras que las zonas oscuras estarán dominadas por la recombinación no radiativa.

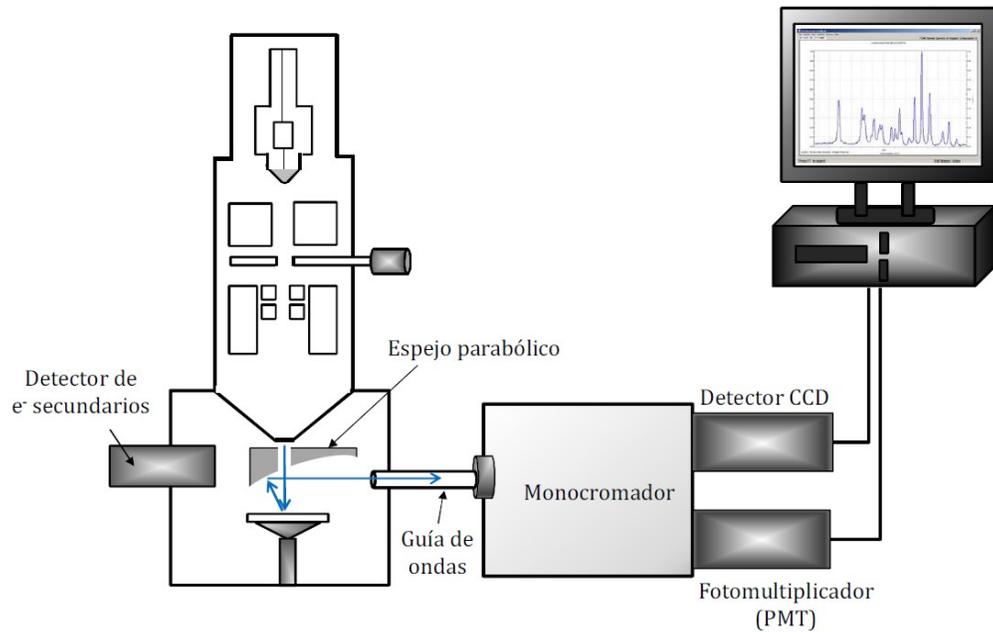


Figura 4.4. Diagrama esquemático de un sistema de cátodoluminiscencia [135].

En los sistemas modernos de CL acoplados a un SEM, la radiación emitida por la muestra se recoge y se focaliza en forma de haz paralelo mediante un espejo parabólico. Durante este proceso, la muestra se suele ubicar en el plano focal del espejo con el fin de lograr un proceso de recolección más eficiente, posteriormente la señal luminiscente se envía, mediante una guía de ondas hacia un sistema de análisis de CL, dentro del cual se procesa y se obtiene un espectro o una imagen espectral. Este sistema consta básicamente de un monocromador acoplado a un tubo fotomultiplicador y/o un detector CCD, finalmente el espectro o la imagen se envían hacia un computador para poder ser visualizado.

Tal como se indicó, los sistemas modernos de análisis de CL suelen trabajar en dos modos principales: modo pancromático y modo monocromático. En el modo pancromático, toda la señal luminiscente emitida por la muestra se envía directamente al detector CCD o al tubo fotomultiplicador, mientras en el modo monocromático la señal se envía primero al monocromador, lo cual permite obtener un espectro o una imagen dentro de una longitud de onda particular; con el fin de realizar las mediciones a baja temperatura y así tener una mayor resolución en el espectro luminiscente, estos equipos suelen estar acoplados a sistemas de enfriamiento de la muestra y del detector.

4.1.4. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una de las herramientas más importantes para el análisis de las estructuras cristalinas de los materiales. Esta técnica se basa en el análisis de la interferencia constructiva de los rayos X cuando son dispersados por un cristal debido al ordenamiento periódico de los átomos. Cuando un haz de rayos X incide sobre un material cristalino, el cristal se comporta como una rejilla tridimensional, de tal manera que las ondas de rayos X ven a los átomos del cristal como ranuras de difracción. Esto se debe principalmente a que las longitudes de onda de los rayos X están dentro del rango de las distancias interatómicas de un cristal y por lo tanto estas ondas pueden experimentar fenómenos de difracción al incidir sobre él. Los principios básicos de esta técnica se fundamentan en la Ley de Bragg, la cual expresa la condición para que exista la interferencia constructiva de los rayos X dispersados por ciertos planos cristalinos paralelos.

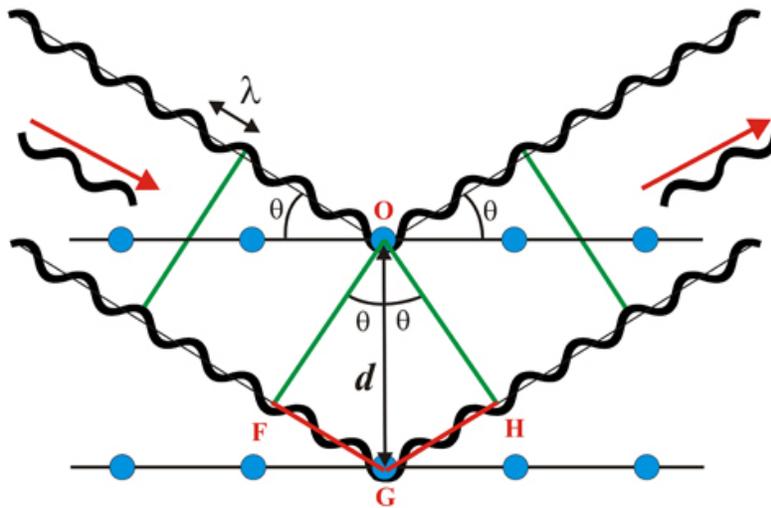


Figura 4.5. Diagrama esquemático de la dispersión de los rayos X debido a dos planos cristalinos paralelos a la superficie.

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad (4.4)$$

Donde n es un número entero, λ la longitud de onda de los rayos X, 2θ el ángulo entre el haz incidente y el haz dispersado y d la distancia entre los planos cristalinos de una misma familia $d = d(h,k,l)$ donde h, k, l son los índices de Miller que describen el plano cristalino. Esta ley recibe su nombre en honor a los científicos Willian H. Bragg y a su

hijo William L. Bragg quienes dedicaron gran parte de su vida al estudio de la dispersión de rayos X en sólidos cristalinos. De acuerdo con lo anterior, para una dirección del haz incidente dada con respecto al cristal, se producirán un haz difractado, consecuencia de la interferencia constructiva de las ondas dispersadas por las familias de planos para las cuales la ley de Bragg es válida, formándose de esta manera-el patrón de difracción. Como el ángulo θ del haz difractado cumple la ley de la reflexión, también se le denomina (de forma relativamente incorrecta) haz reflejado. Dentro de la teoría de difracción de cristales, los planos cristalinos son tratados en el espacio real mientras que los puntos ó picos de difracción son tratados en el espacio recíproco.

4.1.5. Espectroscopia de absorción electrónica UV-Visible

El principio básico de funcionamiento de la espectroscopia de absorción electrónica se basa en la medición de la absorción de la luz debido a transiciones electrónicas en una muestra. Dado que la longitud de onda de la luz requerida para transiciones electrónicas está típicamente entre la región UV y la región visible del espectro de radiación electromagnética, la espectroscopia de absorción electrónica a menudo se le llama UV-Visible o espectroscopia UV-VIS además se le denomina espectroscopia de absorción electrónica porque la absorción en las regiones UV-Visible implica principalmente transiciones electrónicas. Basado en la ley de Beer, la absorbancia A , está relacionada con la intensidad de la luz incidente I_0 , la intensidad de la luz transmitida I , la concentración de la muestra en solución c , la longitud de la trayectoria l , el coeficiente de absorción α y la absorptividad molar ϵ , mediante la siguiente ecuación:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon lc = \alpha c \quad (4.5)$$

En un experimento, tanto I_0 como I pueden medirse y por lo tanto A se puede determinar experimentalmente; si se conocen l y c , el coeficiente de absorción se puede determinar usando la ecuación 4.5.

El coeficiente de absorción es dependiente de la longitud de onda y un gráfico de α como una función de la longitud de onda λ es el espectro de interés, siendo este espectro característico de una muestra dada y refleja las propiedades electrónicas fundamentales de la muestra.

Para muestras sólidas, la concentración c , no tiene ningún significado y una expresión similar se puede derivar en términos del espesor de la muestra. La muestra sólida debe ser lo suficientemente delgada para evitar la saturación de la absorción.

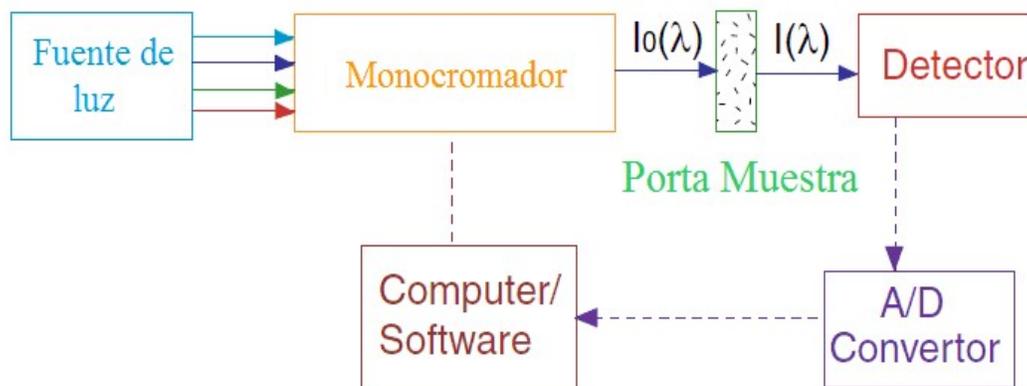


Figura 4.6. Diagrama esquemático con los principales componentes de un espectrómetro UV-Vis típico consta de una fuente de luz, monocromador, porta muestras, un detector, por ejemplo, PMT, fotodiodos o una CCD, un convertidor analógico a digital (A/D), y ordenador con el software para controlar la adquisición de datos [136].

La espectroscopia UV-Visible es una de las técnicas más simples y útiles para el estudio de las propiedades ópticas y electrónicas de los nanomateriales, la Figura 4.6 muestra un diagrama esquemático de los principales componentes de un espectrómetro típico, donde la intensidad de la luz emitida por una fuente, por ejemplo una lámpara de xenón, se mide mediante un detector de luz, por ejemplo un fotodiodo, tubo fotomultiplicador (Photomultiplier tube, PMT) o un dispositivo de carga acoplada (Charge-coupled device, CCD), con y sin una muestra entre la fuente de luz y el detector. Si la muestra absorbe la luz en alguna longitud de onda, se reducirá la luz transmitida. La intensidad de la luz transmitida representada gráficamente como una función de la longitud de onda de la luz dará el espectro de absorción de la muestra. La mayoría de los espectrómetros cubren el rango de longitud de onda de entre los 200 nm y 800 nm. La extensión de la medida más allá de 800 nm es posible, pero por lo general requiere de diferente fuente de luz, óptica y detector.

4.1.6. Fotoluminiscencia (PL)

A nivel fundamental, el principio subyacente de la espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) es muy similar a la de la espectroscopia de absorción electrónica UV-Vis. Ambos

implican transiciones electrónicas entre diferentes estados energéticos de un material. La principal diferencia es que las transiciones involucradas en PL son de un nivel de mayor energía a un nivel de menor energía, además existe una importante diferencia práctica entre las dos técnicas, la PL es un experimento de fondo-cero, es decir no hay señal detectada cuando no hay PL, esto está en contraste con la espectroscopía de absorción que es un experimento de fondo-no cero. Los experimentos fondo-cero son intrínsecamente más sensibles que los experimentos fondo-no cero, siendo, por lo tanto, la PL más sensible que la medición de absorción electrónica. Un espectro típico PL es un gráfico de la intensidad de PL como una función de longitud de onda para una longitud de onda de excitación fija.

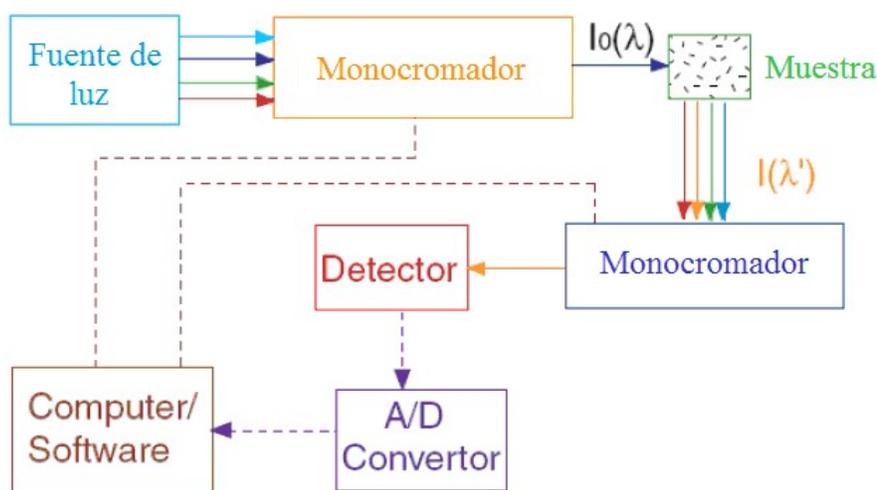


Figura 4.7. Diagrama esquemático con los principales componentes de un espectrofluorómetro, consta de una fuente de luz, un monocromador para dispersar la luz incidente, un porta muestra, un segundo monocromador para dispersar la luz emitida, un detector, por ejemplo, PMT, fotodiodos o CCD, un convertidor analógico a digital (A/D), y ordenador con el software para controlar la adquisición de datos [136].

La Figura 4.7 muestra un esquema de los principales componentes de un espectrofluorómetro típico utilizado para las mediciones de PL; mientras que varios componentes son similares a los componentes de un espectrómetro UV-Vis, como la fuente de luz, la cubeta de análisis y el detector, el esquema de detección difiere en que la luz emitida desde la muestra es la detectada, en lugar de la luz transmitida en el caso de la espectroscopía UV-Vis. Básicamente, en una medición típica de PL, se selecciona una longitud de onda específica desde una fuente de luz por un monocromador, y se la dirige a la muestra de interés. La luz emitida por la muestra se recoge a través de lentes, dispersado por otro monocromador, y detectada por un fotodetector. La señal eléctrica

analógica generada por el fotodetector se convierte en una señal digital por un convertidor A/D (analógico a digital) y procesada por el software en un ordenador. El espectro se muestra en términos de intensidad de la luz emitida (proporcional a la señal eléctrica generada) como una función de la longitud de onda de la luz emitida.

A través de la medición PL, podemos obtener una variedad de parámetros de material, tales como:

1. Determinación del ancho de banda prohibida. Se conoce que la transición radiativa entre los bordes de banda en semiconductores es la más importante. Así que la medición de PL no sólo nos ayuda a determinar el ancho de banda prohibida de un semiconductor, si no que también nos permite llevar a cabo la llamada ingeniería de banda prohibida, la cual es particularmente significativa para aplicaciones prácticas de un semiconductor en la industria.
2. Niveles de impurezas y la detección de defectos. Por lo general, siempre hay algunos defectos nativos e impureza incluso en semiconductores puros, que formarán algunos niveles de defectos localizados en la banda prohibida. Estos niveles de defectos participan en las transiciones radiativas. La energía PL asociado con estos niveles puede ser utilizada para identificar defectos específicos y la intensidad PL puede utilizarse para proporcionar una información relativa respecto a su concentración.
3. Los mecanismos de recombinación. El retorno al equilibrio puede implicar tanto procesos radiativos como no radiativos. La dependencia de las señales de PL como una función de la temperatura y la intensidad de la excitación está directamente relacionada con los procesos radiativos dominantes en el material. La espectroscopia de PL es una herramienta muy poderosa para la comprensión de los procesos físicos de la recombinación.
4. La calidad del material. El proceso de recombinación no radiativa en un material muestra una evidencia obvia de la existencia de los defectos. Es obvio que estos defectos son perjudiciales para el rendimiento del dispositivo. A través de la medición de la PL, podemos cuantificar la proporción de componente de

recombinación no radiactiva en el proceso de emisión, lo que nos ayudará a juzgar si la calidad óptica del material es buena o no.

4.2. Procedimiento experimental

En el capítulo 3 se indicó que la presencia de una capa semilla es necesaria para la síntesis de nanorods de ZnO soportados sobre diferentes sustratos. La capa semilla proporciona un gran número de sitios de nucleación que facilitan el crecimiento de nanorods de ZnO. En tal sentido para obtener las películas de nanorods de ZnO, en este trabajo de investigación se adoptó un procedimiento que consta de 2 etapas los cuales se representan esquemáticamente en las Figuras 4.8 (a) y (b) y se enumeran a continuación:

1. Generación de una capa semilla sobre el sustrato usando las técnicas “Spray Pyrolysis” (SP) o “Spray-Gel” (SG).
2. Crecimiento de los nanorods a partir de la capa semilla por un tratamiento térmico con una solución sobresaturada.

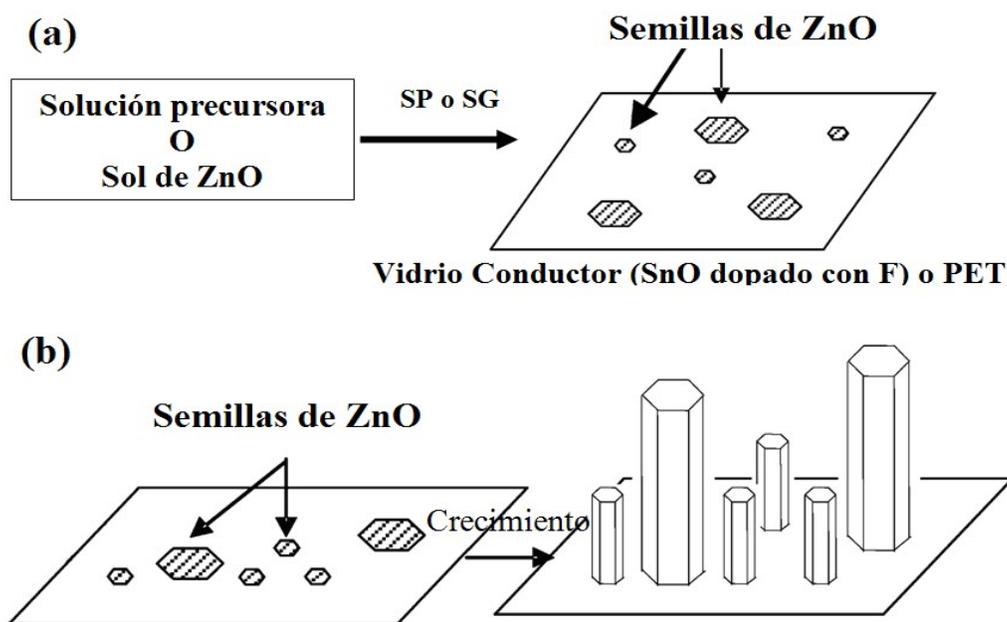


Figura 4.8. (a) Generación de capa semilla por SP o SG y (b) Crecimiento de los nanorods de ZnO.

4.2.1. Spray Pyrolysis y Spray-Gel

La técnica de “Spray Pyrolysis” (SP) rociado pirolítico, ha sido durante tres décadas, una de las técnicas más usadas para depositar una amplia variedad de materiales en forma de película delgada. Para obtener películas de buena calidad es necesario optimizar las condiciones del depósito como la temperatura del sustrato, flujo del rocío, concentración de la solución, etc.

Los procesos pirolíticos están basados en el transporte y subsecuente pirolisis del aerosol generado por un atomizador, usualmente ultrasónico o neumático, entre otras técnicas de atomización. El sistema para el rociado pirolítico es poco sofisticado y relativamente barato, comparado con otros sistemas para hacer crecer películas delgadas. Consiste de dos zonas independientes unidas por un tubo de transporte (tobera): la cámara de atomización y el reactor de pirolisis. El rocío generado en la primera zona es llevado por un gas de arrastre a través del tubo de transporte a la segunda zona, que es donde se lleva a cabo el proceso pirolítico sobre un sustrato caliente. Las propiedades del material que se genera como son la composición, adherencia y morfología dependen de las condiciones experimentales del depósito.

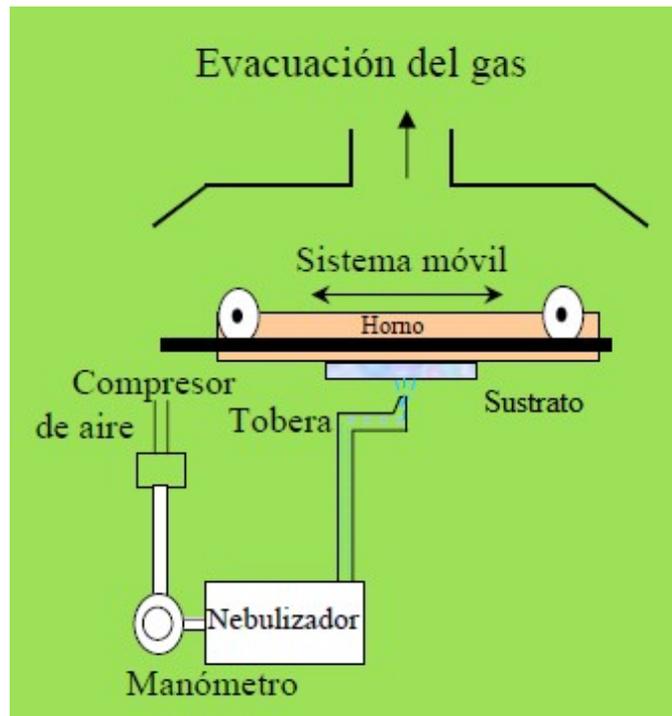


Figura 4.9. Esquema del sistema de rociado pirolítico usado [137]

Por otro lado la técnica “Spray-Gel” (SG) [137-140] resulta de la cuidadosa combinación de las técnicas “Spray Pyrolysis” y Sol-Gel. Esta técnica consiste básicamente en la producción de un aerosol a partir de un sol, el cual es transportado por un gas hacia la superficie de un sustrato caliente donde se produce el crecimiento de la película.

4.2.2. Reactivos utilizados

Los reactivos químicos utilizados como precursores para la generación de las capas semillas y el posterior crecimiento de los nanorods de ZnO fueron: acetato de zinc grado analítico [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] y nitrato de zinc [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] pro-análisis 100% de Fermont respectivamente. Hidróxido de sodio (NaOH) 98% pro-análisis de EKA fue utilizado en la síntesis del sol y en la solución de crecimiento. Metanol, grado analítico de Merck, fue utilizado como fase dispersante en la síntesis del sol de ZnO.

4.2.3. Sustratos utilizados

Las técnicas “Spray Pyrolysis” y “Spray-Gel” permiten el depósito de películas sobre una gran diversidad de sustratos planos, siempre y cuando la temperatura de fusión del sustrato sea mayor a la temperatura de depósito. En este trabajo el depósito de las películas delgadas se realizaron en dos tipos de sustratos: (a) Vidrio conductor FTO (Libbey Owens Ford glass, sustratos con una película transparente y conductora de $\text{SnO}_2\text{:F}$ con una resistencia superficial de $8 \Omega/\text{m}^2$). El FTO es un sustrato útil para futuras aplicaciones electroquímicas o fotoelectroquímicas y (b) Tereftalato de polietileno PET, obtenidas de botellas de recicladas de gaseosas Seven-Up. En el caso de sustratos de PET la capa semilla se depositó con ayuda de la técnica Spray-Gel, donde se realizó el rociado del un sol nanométrico de ZnO.

Ambos tipos de sustratos fueron cortados en pedazos de dimensiones $2.0 \times 1.5 \text{ cm}^2$, es importante indicar que antes de realizar los depósitos de las capas semilla los sustratos deben de estar limpios libres de partículas que puedan obstruir el crecimiento o la adherencia de las películas delgadas al sustrato. La limpieza de los sustratos se realizó en dos pasos. El primer paso consiste en sumergirlos en diferentes solventes a temperatura ambiente y someterlos a un baño ultrasónico durante 15 minutos para cada

solvente. Los solventes empleados para la limpieza fueron: agua destilada y etanol. La segunda etapa consiste en secado de los sustratos en un horno a 50°C.

4.2.4. Preparación de las soluciones Precursoras

La preparación de las soluciones precursoras se realizó tomando como referencia el trabajo realizado por M. Quintana y colaboradores [141] quienes estudiaron la influencia de la razón molar etanol-agua de las solución de precursoras en la morfología y la actividad fotocatalítica de películas delgadas de ZnO depositadas por SP. Procediendo de la misma manera, se utilizó como precursor acetato de zinc (Riedel-de-Haen, Seelze, Alemania) en una mezcla de agua ultrapura y etanol, la concentración de las soluciones precursoras fue de 0.1 M en todos los casos. La razón molar etanol/agua (Γ) fue variado dentro del rango de 0 a 0.92, tomando los mismos valores utilizados en [141]. Algunas gotas de ácido acético se agregaron para garantizar tanto la total disolución de acetato de zinc, así como para ajustar el pH a 5.8. Micro-aire filtrado se utilizó como gas portador a una presión de 20 PSI y flujo 10 L/min.

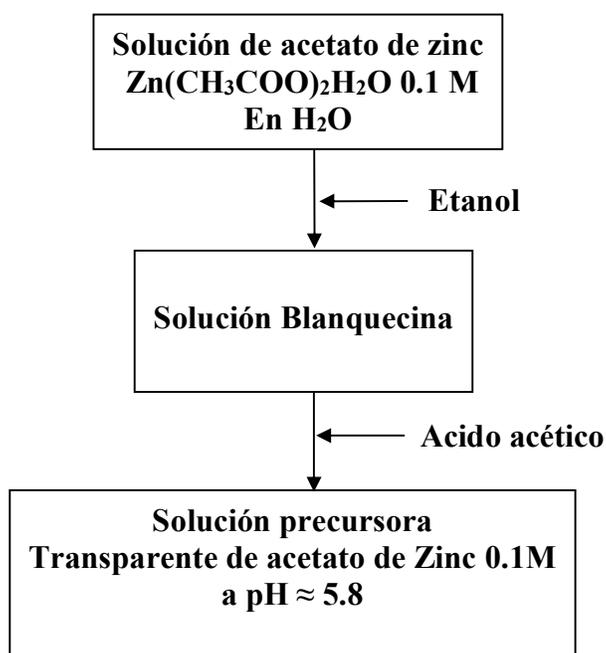
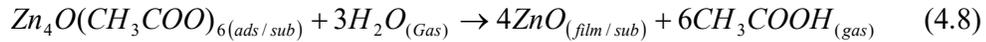
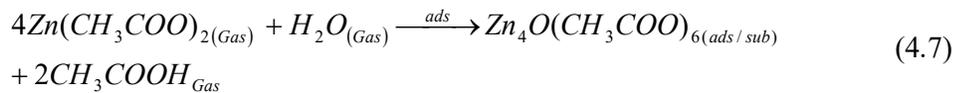
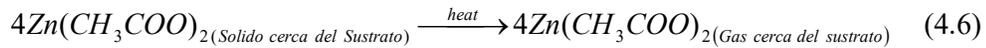


Figura 4.10. Esquema de la preparación de las soluciones precursoras

En medio acuoso, el Zn(II) puede precipitar en forma de hidróxido de zinc $Zn(OH)_2$ a $pH > 7.5$. Con el fin de evitar la formación lechosa del $Zn(OH)_2$, se añadió ácido acético

a la solución. La cantidad de ácido acético añadida es un parámetro clave para la deposición de la película ya que esta nos permite modificar el pH. Dependiendo del pH de la solución, el cation Zn^{2+} forma distintos complejos con el anión acetato (Ac) $[C_2H_3O_2]^-$ tales como: $Zn(Ac)^+$, $Zn(Ac)_2$ y $Zn(Ac)$ a $pH < 8.45$ [142, 143]. La concentración de estas especies juega un papel crucial en la formación de la película. Es preferible tener la especie de acetato de zinc neutra $Zn(Ac)_2$ en solución con el fin de obtener película con buenas propiedades físicas; con la adición de ácido acético podemos fijar el pH de la solución en el intervalo de 4-6, donde la especie $Zn(Ac)_2$ es la dominante. En el presente estudio el pH se mantuvo aproximadamente en 5.8 en todas las soluciones precursoras. Cuando las gotas de aerosol llegan cerca del sustrato caliente da inicio a un proceso pirolítico. Las posibles reacciones, propuestos en [144, 145], para la formación de las películas delgadas de ZnO se presentan a continuación:



El proceso inicia con la sublimación de la especie $Zn(Ac)_2$ cerca de la superficie del sustrato caliente (ecuación 4.6). El papel del vapor de agua es proporcionar una vía de reacción energéticamente más favorable de la formación del acetato de zinc básico, con fórmula $Zn_4O(CH_3COO)_6$ (BZA), que se cree es la especie más importante en la formación de las películas de ZnO cuando se usa ZnAc como material fuente. El posterior crecimiento de películas de ZnO se realiza por la descomposición pirolítica de las moléculas de BZA. La pirólisis de BZA en ZnO se produce entre los 300 y 500 °C por una reacción de descarboxilación, indicada en la reacción 4.8.

4.2.5. Síntesis del sol de ZnO

En la síntesis del sol de ZnO se utilizó el método de precipitación controlada a partir de soluciones alcohólicas la cual en general resulta en coloides estables de partículas de tamaño nanométrico. En contraste, la síntesis a partir de soluciones acuosas resultan en

la formación de $Zn(OH)_2$ [146, 147] y por lo tanto el ZnO sólo se puede obtener mediante el uso de estabilizadores o por un tratamiento hidrotérmico posterior. El proceso de síntesis implica generalmente la reacción entre una sal divalente de zinc ZnX_2 donde X representa el anión con iones hidróxido. En la síntesis en solución, procesos como el engrosamiento (coarsening) o la agregación pueden competir con la nucleación y el crecimiento en la modificación de la distribución del tamaño de las partículas en el sistema. El sol de ZnO utilizado para la deposición de capas semillas por Spray-Gel se preparó a partir de soluciones alcohólicas de $Zn(CH_3COO)_2$ y $NaOH$. En una preparación típica del sol, 100 ml de una solución de $NaOH$ 0.030 M en metanol fue trasvasada, a través de un goteo lento, a 100 ml de una solución de $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ 0.020 M en metanol la cual está bajo agitación vigorosa y a una temperatura de $60^\circ C$. El sistema completo fue puesto en reflujo durante dos horas, al final de lo cual se obtiene un sol transparente. El sol es enfriado y almacenado en un frasco de polipropileno para su posterior uso. La reacción general para la síntesis del sol de ZnO se puede escribir como [148, 149]:

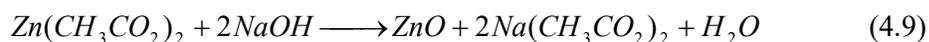


Figura 4.11. Preparación del sol de ZnO

4.2.6. Solución de Crecimiento

Una vez depositada la capa semilla sobre los sustratos de FTO o PET usando las técnicas de “Spray Pyrolysis” o “Spray-Gel” el siguiente paso es el crecimiento de los nanorods de ZnO a partir de la capa semilla en la llamada solución de crecimiento. La solución de crecimiento se preparó de la siguiente manera: Volúmenes iguales (200 ml) de soluciones acuosas de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.15 M y NaOH 2.1 M fueron mezclados en agitación. El sistema completo fue envejecido durante la noche a 23 °C, aproximadamente 10 horas, luego de lo cual la solución resultante fue filtrada al vacío para así obtener una solución transparente que viene a ser nuestra solución de crecimiento. Los vidrios FTO o los plásticos PET con las capas semillas ya depositadas fueron colocados en frasco de vidrio de 100 ml con tapa roscas (Normax), cubiertos con la solución de crecimiento (aproximadamente 40 ml) y colocado en un horno a 90 °C durante 1 h. Después del tiempo deseado, las muestras fueron removidas de la solución, lavados con abundante agua, etanol y secados a 60 °C.

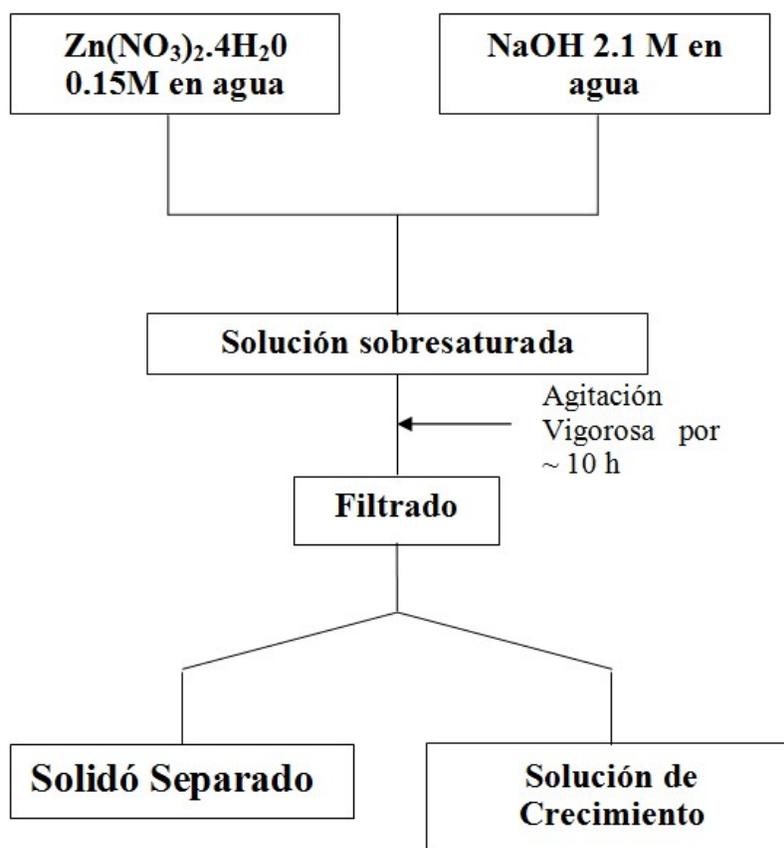


Figura 4.12. Esquema general de preparación de la solución de crecimiento

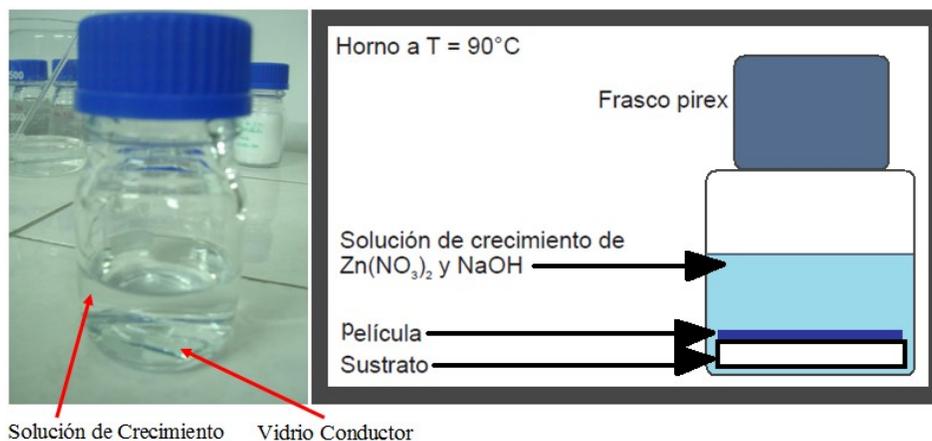


Figura 4.13. Crecimiento de los nanorods de ZnO

4.2.7. Evaluación fotocatalítica

Para evaluar la eficiencia fotocatalítica de las películas de nanorods de ZnO sintetizadas, en la degradación fotocatalítica de bacterias de *Escherichia coli* (ATCC 25922) se armó el sistema mostrado en la Figura 4.14

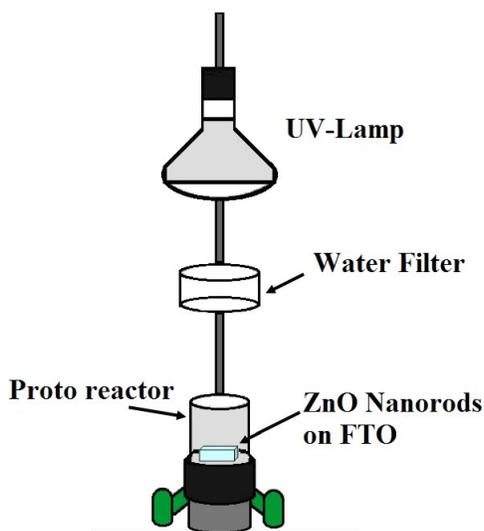


Figura 4.14. Sistema fotocatalítico para degradación de bacterias *Escherichia coli*.

El sistema empleado en los ensayos fotocatalíticos consiste de una fuente de luz (lámpara OSRAM Ultravitalux de 300 W), ubicada a unos 30 cm por encima de un fotorreactor cilíndrico, en cuyo interior se ubica la película de nanorods a evaluar. La distancia de separación Película-Lámpara se estableció de manera tal que la intensidad de la radiación incidente sobre la superficie de las películas de nanorods sea de 30 W/m² en el rango UV A/B, estas medidas se realizaron con el fotómetro UV modelo

YK-34 UV. Adicionalmente, para una mejor caracterización de la lámpara empleada, con ayuda de un espectrómetro USB 4000 de Ocean Optics, se determinó el espectro de emisión de la lámpara OSRAM, el cual se muestra en la Figura 4.15.

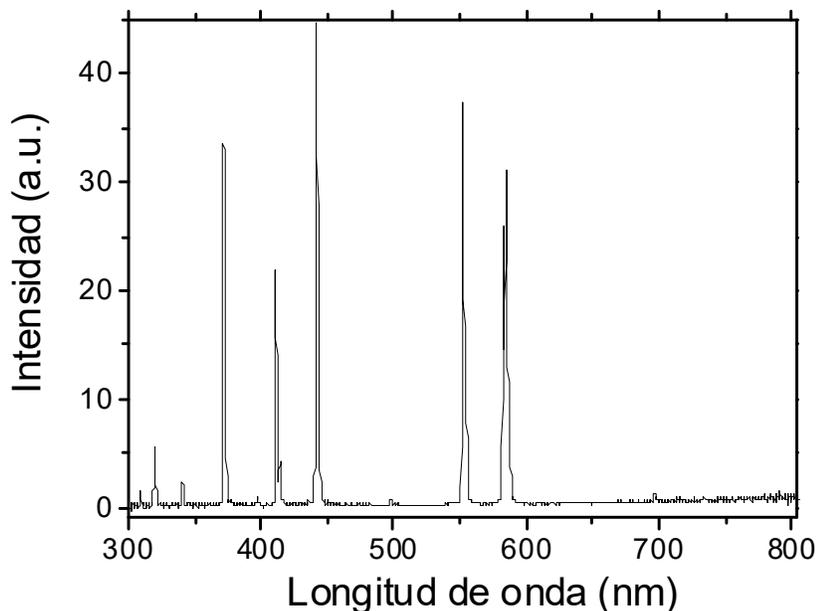


Figura 4.15. Espectro de emisión de la lámpara OSRAM

Para preparar la solución acuosa con la bacteria *Escherichia coli* empleada en la realización de los ensayos de desinfección se procedió de la siguiente manera: Se preparó 100 ml de caldo de nutritivo (Merck) para inocular la bacteria *Escherichia coli* (ATCC 25922), en agitación constante por 18 horas, a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo se procede a centrifugar las bacterias concentrándolas, lavándolas con agua destilada estéril, eliminando así todo remanente del medio de cultivo que pueda causar alguna interferencia en la realización de los ensayos. De este concentrado de bacterias se obtiene la concentración inicial de trabajo; preparándose una solución acuosa de un volumen inicial de 50 ml y una concentración de bacterias de aproximadamente 10^9 unidades formadoras de colonias por mililitro (UFC/ml) la cual se vierte en el fotorreactor cilíndrico. Se toma una película de nanorods y se sumerge en el fotorreactor de tal forma que la luz incida directamente sobre la película de nanorods, luego se toma 1 ml de solución en diferentes intervalos de tiempo (0, 30, 60 y 90 minutos). Las muestras se diluyeron 1:10, 1:100, 1:1000 con agua doblemente destilada estéril para obtener una solución que contiene UFC en el rango de 10 a 500 UFC/ ml.

Entonces se toma 1 ml de la solución diluida y en un filtro S-PAK® 0.45 u poro, 47 mm ϕ estéril se filtra al vacío. Obteniéndose como resultado que todas las bacterias presentes en el agua queden retenidas en el filtro. Luego se colocó el filtro sobre una almohadilla adsorbente de celulosa estéril de 47 mm ϕ empapada en un medio de cultivo estéril membrane lauryl sulphate broth (Oxoid MM0615) que permitirá el crecimiento de la bacteria *E. coli*, e inhibirá el crecimiento de cualquier otra bacteria en el filtro. Finalmente, se determina la concentración de bacterias por recuento, después de incubar a 40 °C durante 18 h.

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se describen y discuten los principales resultados obtenidos durante la realización del presente trabajo.

5.1. Caracterización Morfológica

Las morfologías de las películas de nanorods (NRs) de ZnO fueron estudiadas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo usando un FEG-SEM Zeiss Supra 40. A continuación se describen las principales características morfológicas de las distintas películas de NRs sintetizadas.

5.1.1. NRs de ZnO sobre FTO crecidos a partir de semillas depositadas por SP.

En esta sección mostramos las características morfológicas de los NRs y de las películas de NRs de ZnO crecidos a partir de semillas depositadas por Spray Pyrolysis (SP) usando soluciones precursoras con distintas razones molares etanol/agua (Γ).

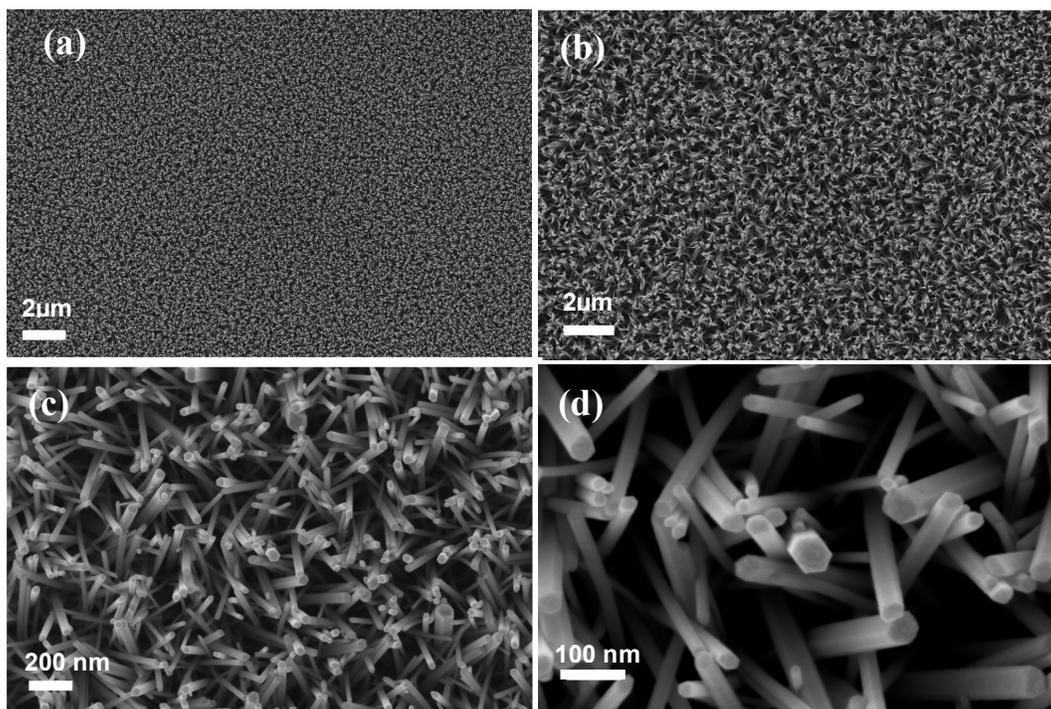


Figura 5.1. Imágenes SEM a diferentes magnificaciones sobre la misma zona de una película de NRs de ZnO (a) 10 KX, (b) 25 KX, (c) 100 KX, (d) 300KX.

La Figura 5.1 muestra imágenes SEM de una película de nanorods de ZnO típica a

diferentes magnificaciones, se puede observar un recubrimiento uniforme de toda la superficie del sustrato de vidrio conductor de SnO₂:F (FTO). Los nanorods crecen perpendicularmente orientados con respecto al sustrato y exhiben una sección transversal hexagonal. Las Figuras 5.2 y 5.3 muestran imágenes SEM de los nanorods de ZnO crecidos a partir de semillas depositadas por SP para los valores extremos de la razón etanol/agua (Γ): (a) $\Gamma = 0$, (b) $\Gamma = 0.92$ y para 2 valor intermedio (a) $\Gamma = 0.06$ y (b) $\Gamma = 0.031$ respectivamente.

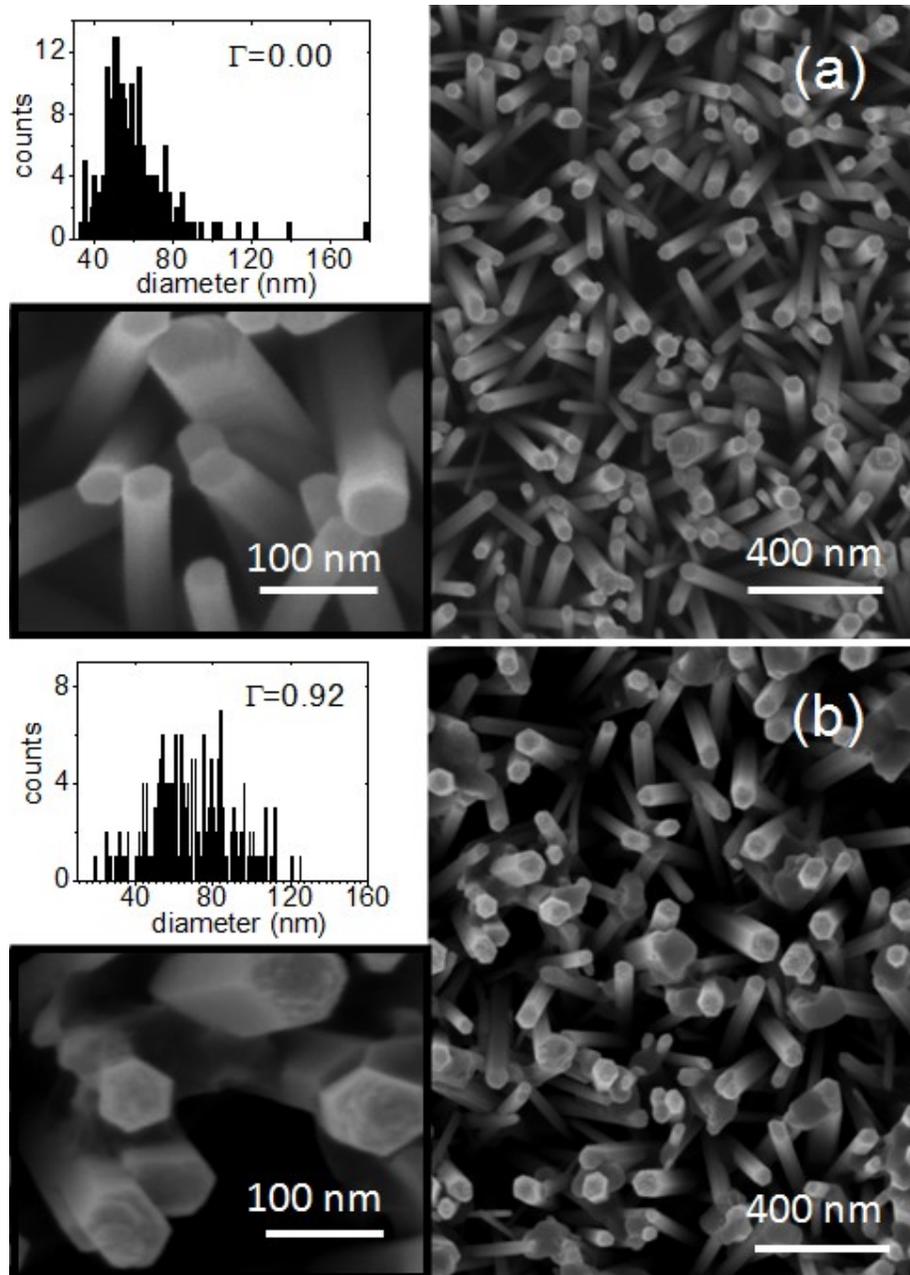


Figura 5.2. Imágenes SEM de películas de NRs de ZnO con: (a) $\Gamma = 0$, (b) $\Gamma = 0.06$

Los insertos en las Figuras 5.2 y 5.3 muestran sus correspondientes distribuciones de diámetros de los nanorods para las cuatro muestras.

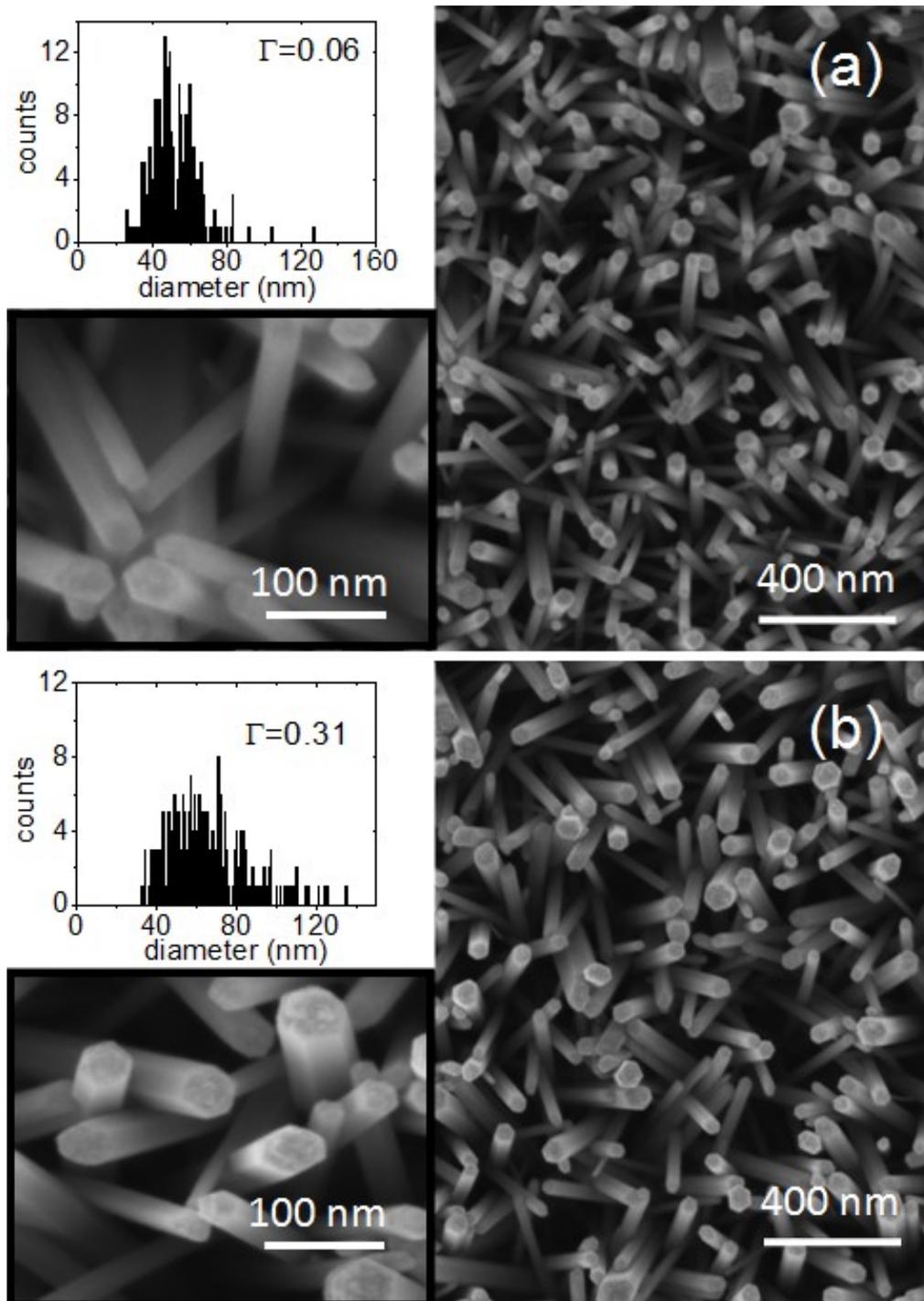


Figura 5.3. SEM de películas de NRs de ZnO con: (c) $\Gamma = 0.031$ y (d) $\Gamma = 0.92$

La Figura 5.4 muestra imágenes de SEM de la sección transversal de las películas de

NRs crecidas sobre FTO depositadas por SP con distintas razones molares etanol/agua (Γ). $\Gamma = 0.02$ (a), 0.03 (b), 0.04 (c), 0.06 (d), 0.31 (e) y 0.92 (f). Todas tomadas a la misma magnificación.

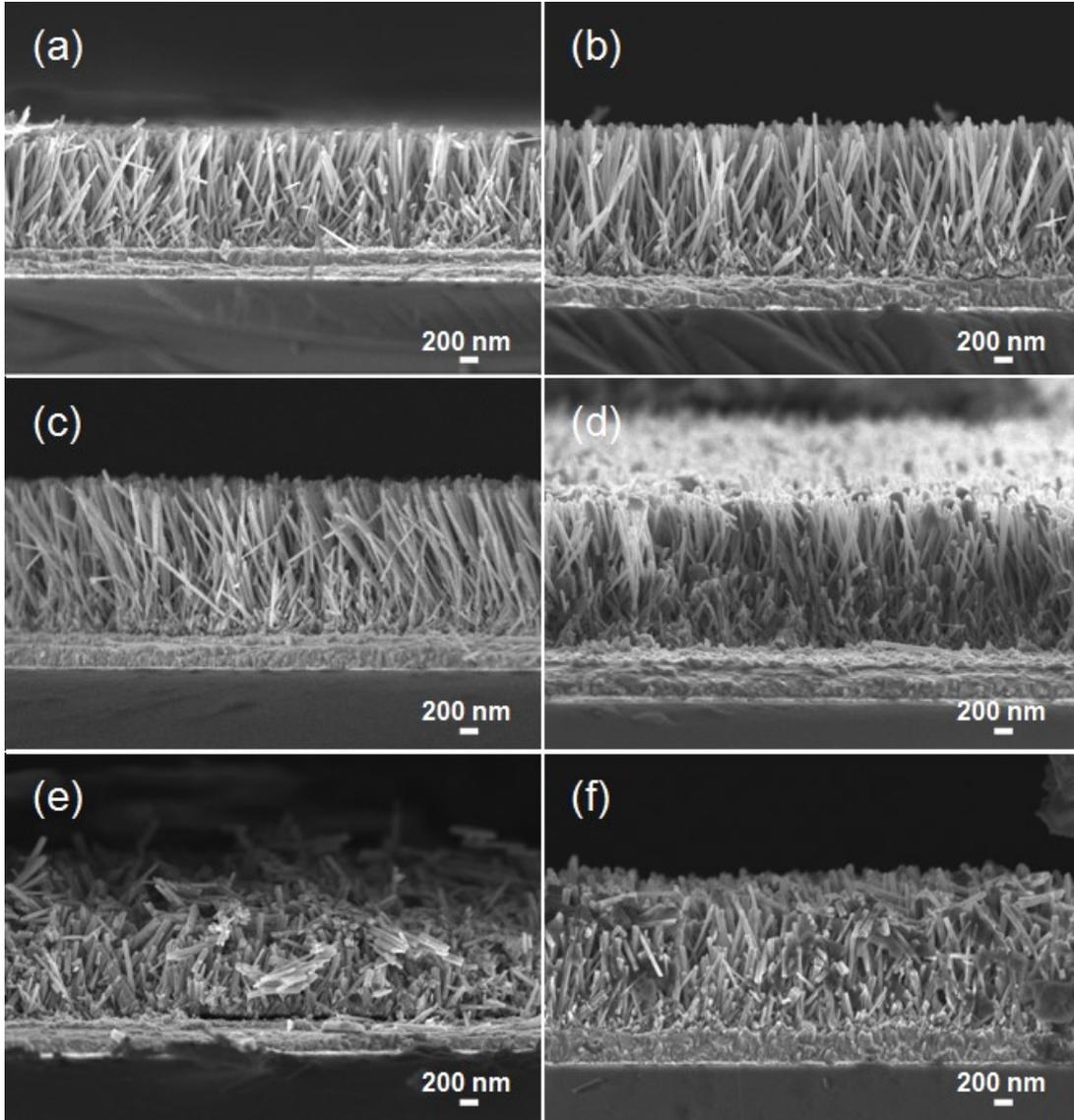


Figura 5.4. Imágenes de SEM de la sección transversal de las películas NRs crecidas sobre FTO depositados por SP usando distintas razones molares etanol/agua (Γ), donde $\Gamma = 0.02$ (a), 0.03 (b), 0.04 (c), 0.06 (d), 0.31 (e) y 0.92 (f).

El análisis de la distribución de los diámetros de los nanorods y de los espesores de las películas de NRs se hizo con la ayuda del software ImageJ [150]; las medidas de los diámetros de los NRs se realizaron sobre imágenes SEM con 100000 aumentos y en caso del espesor de las películas de NRs sobre imágenes SEM con 50000 aumentos.

En la Figura 5.5 se muestra la variación del diámetro promedio y la dispersión de los diámetros representados por la desviación estándar de los NRs con la razón molar etanol a agua (Γ). Se puede notar, que el diámetro promedio y dispersión de los diámetros de los NRs de ZnO presentan un mínimo para Γ en el rango 0.02 a 0.06 y que estos aumentan con el incremento de Γ hasta 0.92. Tanto los valores de los espesores de las películas como los diámetros de los NRs están tabulados en la Tabla 5.1

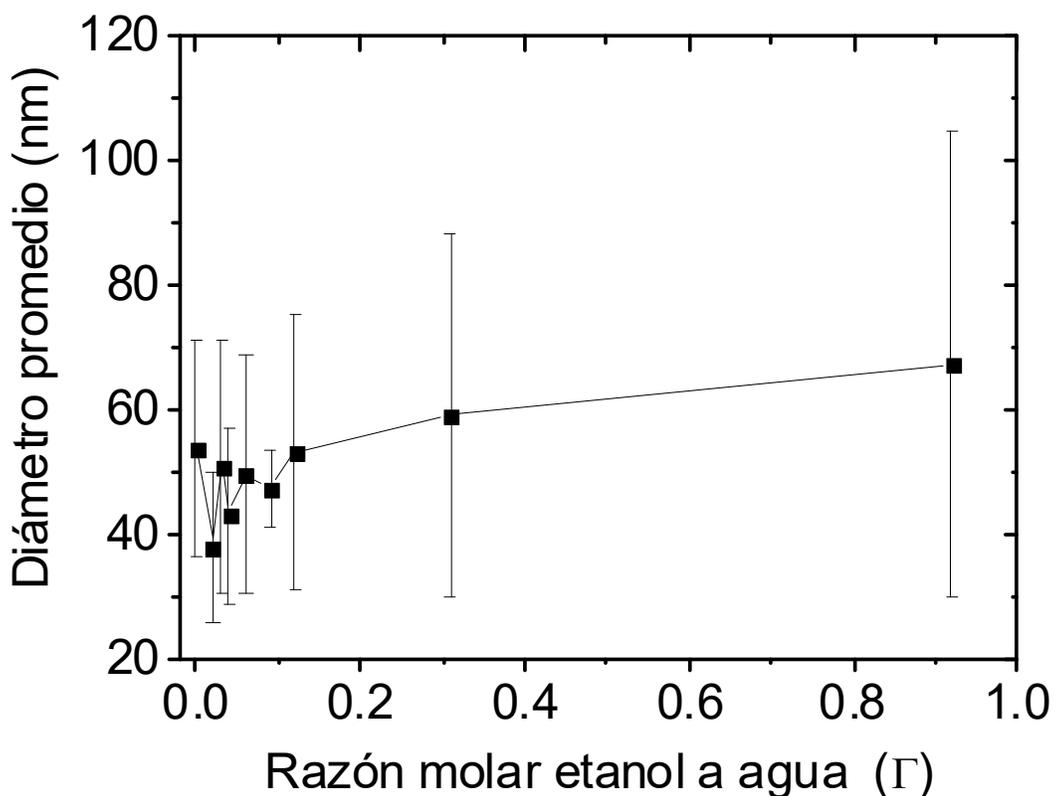


Figura 5.5. Variación del diámetro promedio de los nanorods de ZnO con la razón molar etanol a agua (Γ).

Este fenómeno está relacionado con el tamaño de gota del rocío formado durante el proceso de deposición de las capas semilla, el cual es dependiente de la razón molar etanol/agua en las soluciones precursoras, como se discute en la referencia [141]. La tensión superficial de la solución (y el volumen parcial molar de etanol/agua) alcanza un mínimo en $\Gamma = 0.07$, lo que lleva a la producción de gotas más pequeñas y, en consecuencia, a la formación de semillas más pequeñas. A valores de Γ superiores a 0.07 el aumento del tamaño de gota produce semillas más grandes sobre el sustrato

caliente. La Figura 5.6 muestra imágenes de SEM de semillas depositadas por SP sobre sustratos FTO, donde se puede apreciar claramente las diferencias en los tamaños de partículas obtenidos con diferentes razones etanol/agua (Γ).

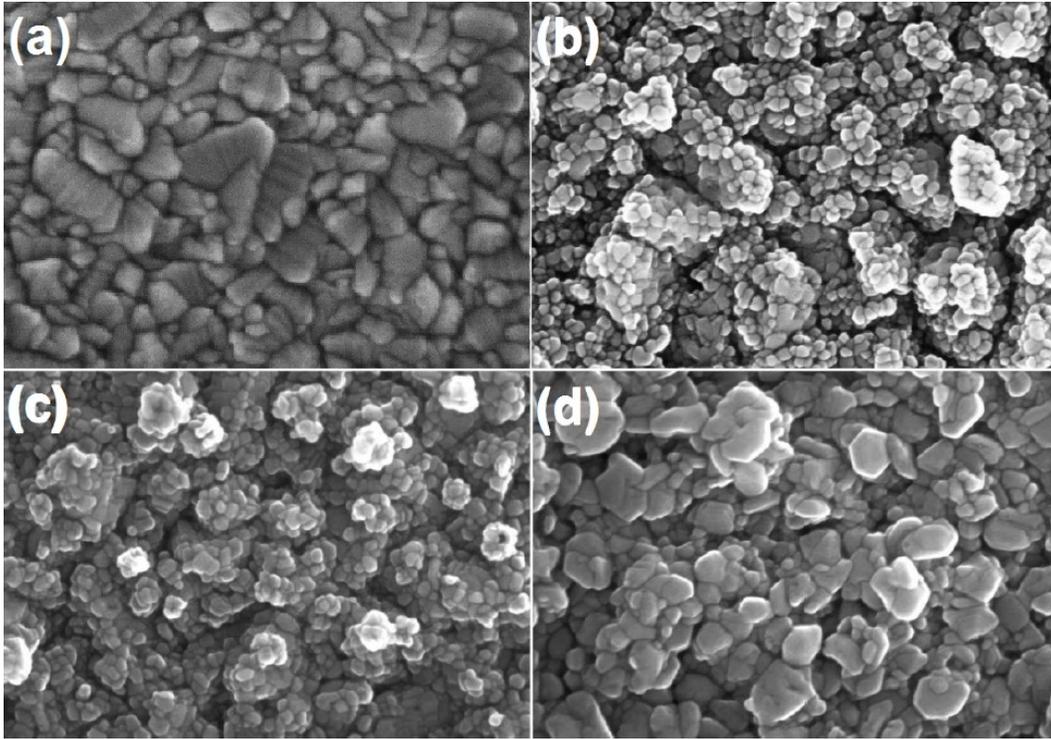


Figura 5.6. Imágenes SEM de semillas de ZnO depositadas sobre sustratos FTO por SP a partir de soluciones precursoras con distintas razones molares etanol a agua (Γ). (a): FTO sin semillas, (b): $\Gamma = 0$, (c): $\Gamma = 0.06$, (d) $\Gamma = 0.92$.

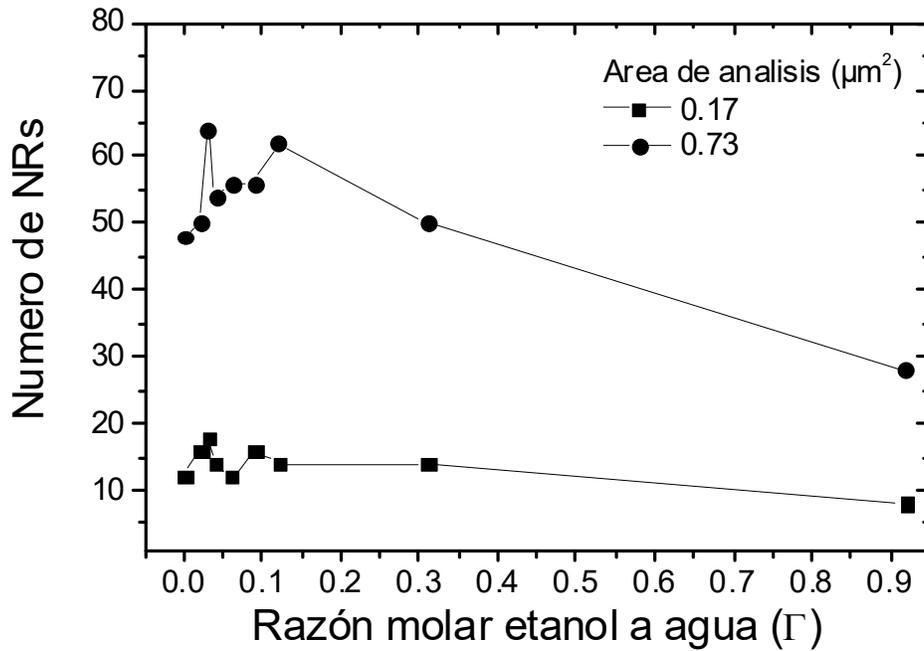


Figura 5.7. Variación de el número de NRs de ZnO con la razón molar etanol a agua (Γ) para dos áreas plana.

La Figura 5.7 muestra la variación el número de NRs con Γ determinados por conteo manual de dos áreas planas diferentes de imágenes SEM de las distintas películas de NRs sintetizadas.

El cálculo aproximado del área superficial efectiva de las películas de NRs en una determinada área plana se realizó considerando un nanorod como un prisma hexagonal regular, usando:

$$A_s = \left(\frac{3}{2}R^2\sqrt{3} + 6R * E\right) * N \quad (5.1)$$

Donde R es el radio promedio de los nanorods, E es el espesor de la película y N el número de nanorods en el área plana de análisis.

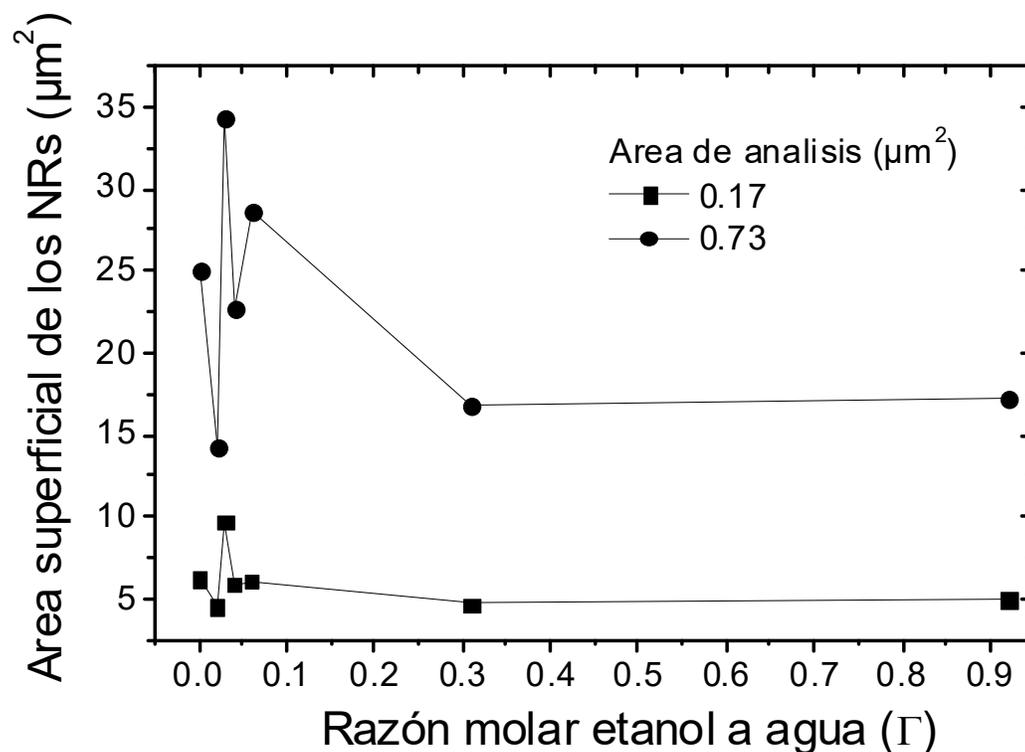


Figura 5.8. Variación del área superficial efectiva con Γ para 2 áreas planas.

La Figura 5.8 muestra la variación del área superficial efectiva con Γ para las 2 áreas planas de análisis indicadas anteriormente donde se determinó el número de nanorods. En ambos casos el incremento del área de superficie efectiva es de entre 48 a 58 veces mayor que el área de la superficie plana correspondiente.

Tabla 5.1. Características morfológicas de los nanorods de ZnO

MUESTRA	Espesor de la película de NRs (nm)	Diámetro promedio de los NRs (nm)	Numero de NRs por área	
			0.17 (μm^2)	0.73 (μm^2)
FTO	346 ± 5			
$\Gamma=0.00$	1600 ± 40	54 ± 17	12	48
$\Gamma=0.02$	1250 ± 50	38 ± 12	16	50
$\Gamma=0.03$	1750 ± 50	51 ± 20	18	64
$\Gamma=0.04$	1620 ± 50	43 ± 14	14	54
$\Gamma=0.06$	1730 ± 80	49 ± 19	12	56
$\Gamma=0.12$		53 ± 22	14	62
$\Gamma=0.31$	945 ± 25	59 ± 29	14	50
$\Gamma=0.92$	1530 ± 50	67 ± 37	8	28

Se evaluó el efecto de la concentración de la solución de crecimiento en la morfología de los NRs. Preparándose la solución de crecimiento como se indica en la sección 4.2.6, solución de concentración etiquetada como C_0 , posteriormente la diluimos a la mitad y a la cuarta parte, soluciones de concentraciones denotadas como $C_0/2$ y $C_0/4$ respectivamente. Las imágenes SEM de los NRs obtenidos para cada condición son mostradas en la Figura 5.9 (a), (b) y (c) para $\Gamma = 0$, en las Figuras 5.9 (d), (e) y (f) para $\Gamma = 0.06$ y en las Figuras 5.9 (g), (h) y (i) para $\Gamma = 0.92$ respectivamente. La principal diferencia entre las muestras es la disminución del diámetro promedio de los nanorods como se puede ver a partir de las imágenes SEM y la Figura 5.10.

Usar la solución de crecimiento con una concentración C_0 produce nanorods de ZnO con un mayor diámetro que las crecidas con una solución de menor concentración, $C_0/2$ y $C_0/4$. Se observa que para cada razón molar etanol/agua (Γ), el diámetro promedio así como la desviación estándar son mínimos para $C_0/4$. Esto podría ser debido a que el crecimiento limitado debido a la baja concentración de la solución de crecimiento.

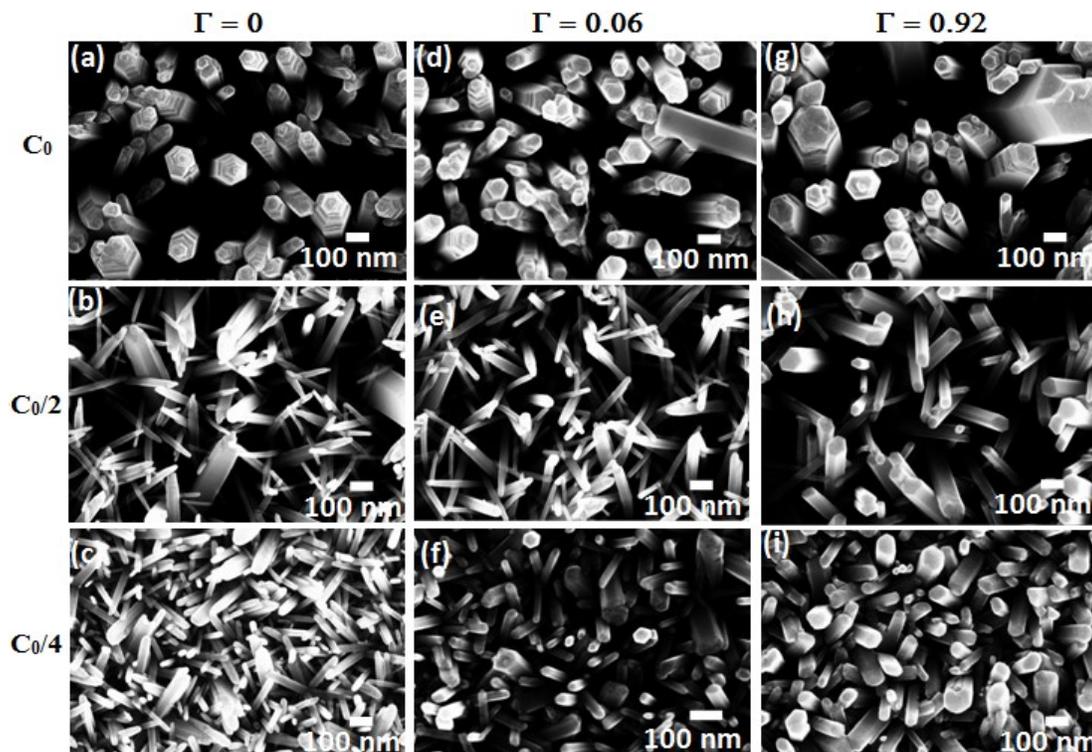


Figura 5.9. Imágenes SEM de NRs de ZnO crecidos para bajo diversas combinaciones de Γ y concentración de la solución de la solución de crecimiento.

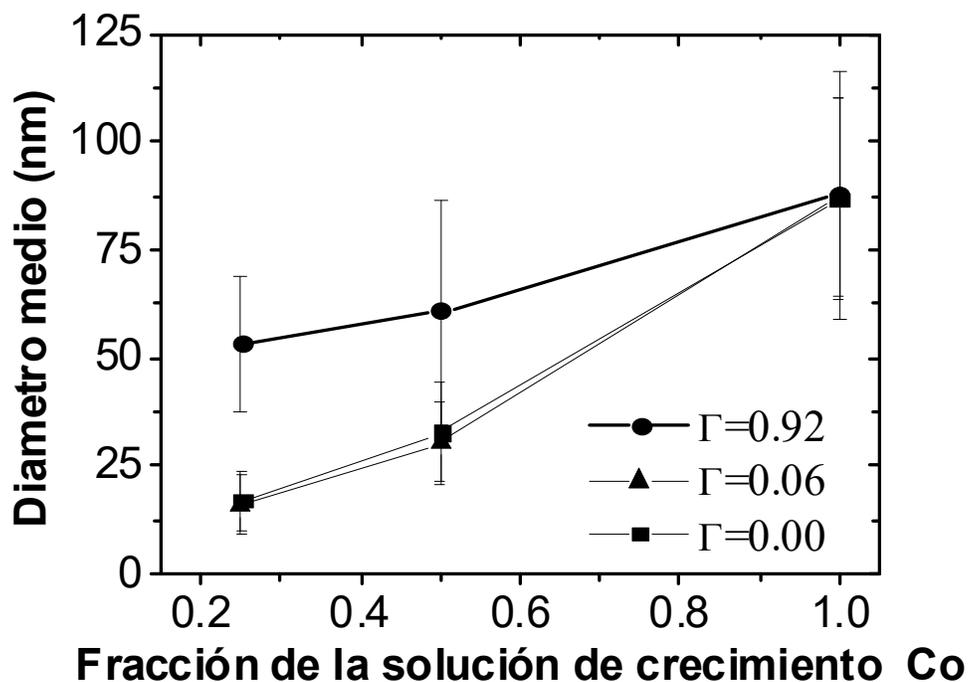


Figura 5.10. Variación de los diámetros promedios de los nanorods de ZnO mostrados en la Figura 5.9

La composición elemental de las películas de NRs se determinó a través de la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX). La Figura 5.11 (b) muestra un espectro EDX típico representativo junto una imagen SEM del área de análisis de una película de NRs. En espectro EDX se observa claramente la presencia de picos asociados con los átomos de Zn y O, los picos Si, Sn, C también presentes en el espectro corresponden al sustrato de vidrio FTO usado, lo que conduce al hecho de que los nanorods sintetizados son en efecto ZnO. La comparación las intensidades de los pico también muestra que hay una buena cantidad de NRs depositados sobre el sustrato. No hay señal aparente de otros elementos, esto implica que las concentraciones de impurezas son muy bajas o nulas.

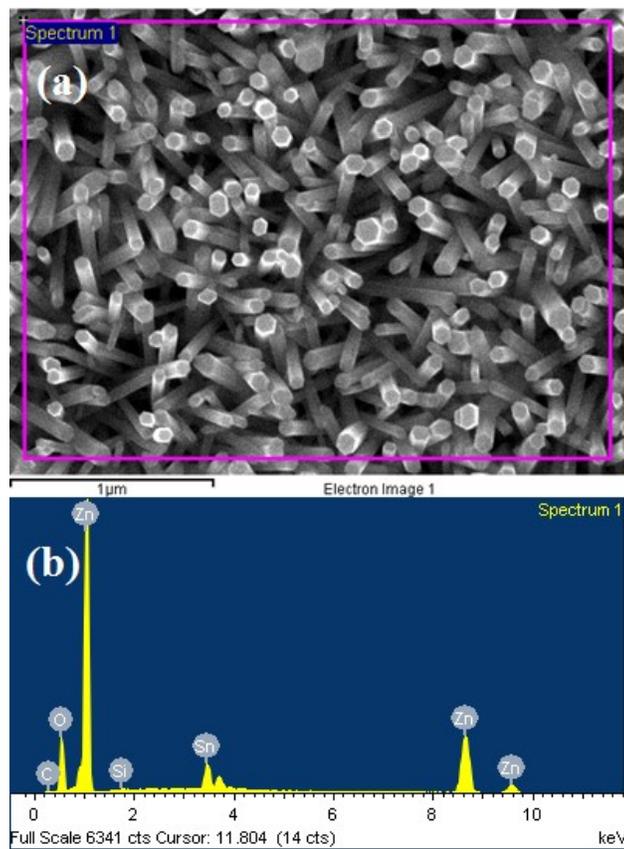


Figura 5.11. (a) Imagen SEM de una película de NRs típica. (b) Espectro EDX tomada de la región enmarcada en (a).

5.1.2. NRs de ZnO sobre FTO crecidos a partir de semillas depositadas por SG

En esta sección presentamos las características morfológicas de los nanorods y de las películas de nanorods crecidas a partir de capas semillas depositadas por Spray Gel (SG), antes de lo cual se presenta la caracterización del sol de ZnO utilizado para la deposición de la capa semillas por SG.

En la Figura 5.12 (a) se muestra una imagen TEM de las nanopartículas (NPs) sintetizadas, se trata de partículas de forma irregular, el inserto en la parte superior derecha muestra un patrón de difracción de electrones constituido por anillos circulares lo que indica que se trata de partículas policristalinas. La Figura 5.12 (b) muestra la distribución de tamaños de las nanopartículas de ZnO, sobre un total de 150 NPs, las cuales tiene un diámetro promedio de 25 ± 5 nm.

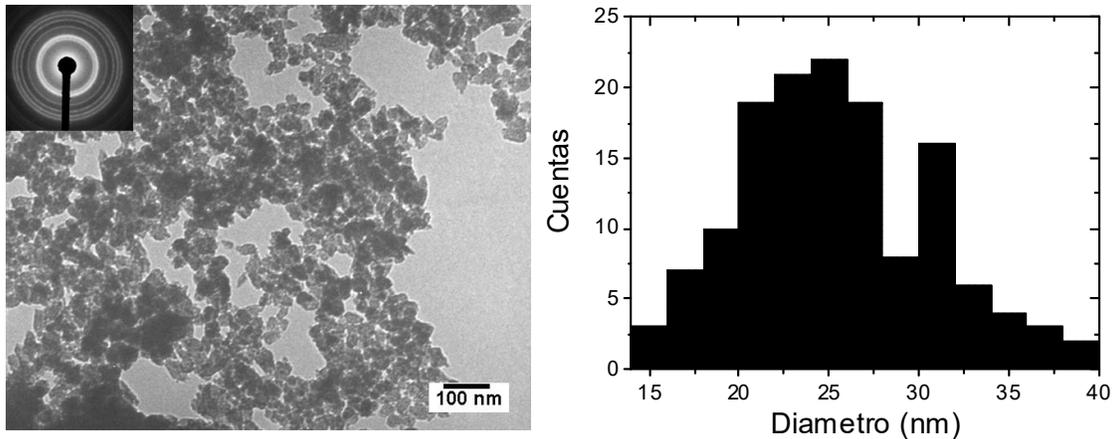


Figura 5.12. (a) Imagen TEM de las nanopartículas de ZnO (b) distribución de tamaños de las nanopartículas.

Se hizo un estudio de la variación del tamaño de partícula con el tiempo, contado en días, para 3 soles preparados en distintas fechas, etiquetados como soles a, b y c, durante un máximo de 35 días en caso del sol (a). Las medias de tamaño se realizaron con intervalos de tiempo de 2 a 7 días por medio de la técnica de dispersión dinámica de luz (Dynamic Light Scattering, DLS), usando el equipo 90Plus/BI-MAS. La Figura 5.13 muestra los resultados de estas medidas, donde se puede observar claramente para los tres soles preparados que existe un incremento del tamaño de las nanopartículas con el transcurrir del tiempo.

De la Figura 5.13 podemos decir que los soles de ZnO sintetizado son estables durante los 18 primeros días; es decir durante este tiempo, hay poca variación del tamaño de las partículas en el sol, en sí mismo y entre dos soles distintos (preparados en fechas distintas). Durante este período, el tamaño de las partículas está comprendido entre 4 nm y 10 nm, después de los 18 días, las partículas crecen mucho más rápido y el sol se torna blanquecino. Por lo tanto, concluimos que podemos utilizar el sol las veces que sea necesario a largo 18 primeros días, sin que el tamaño de partícula sea otra variable a analizar en las características finales de los NRs.

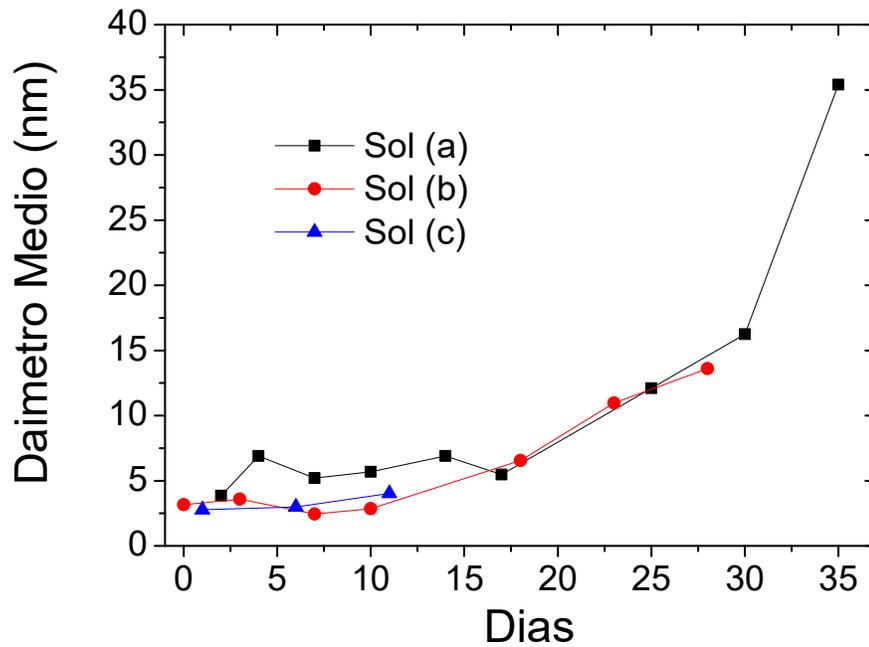


Figura 5.13. Evolución de diámetro promedio con el tiempo expresado en días

La principal característica de las capas semilla depositadas por SG y de las películas de NRs crecidas de estas capas semilla es la presencia de anillos como se puede apreciar claramente en las figura 5.14 (a) y (b) respectivamente.

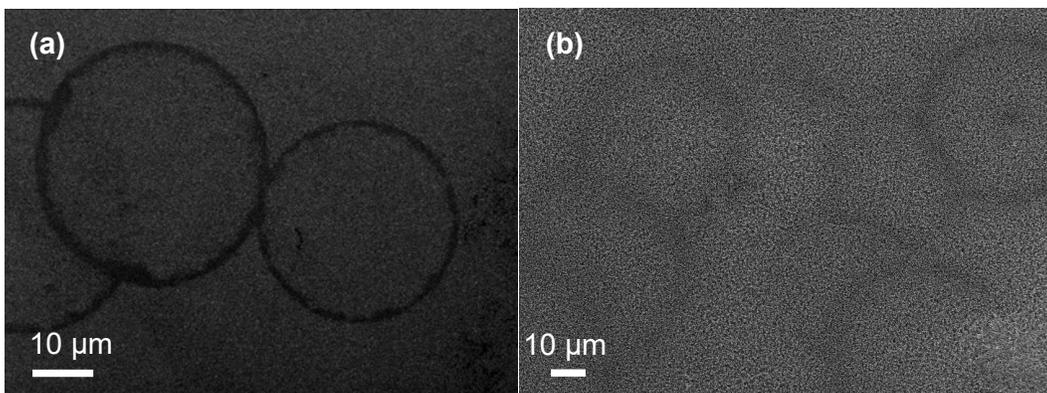


Figura 5.14. (a) Capa semilla depositada por SG sobre FTO. (b) Película de NRs de ZnO crecidas a partir de capas semilla depositadas por SG.

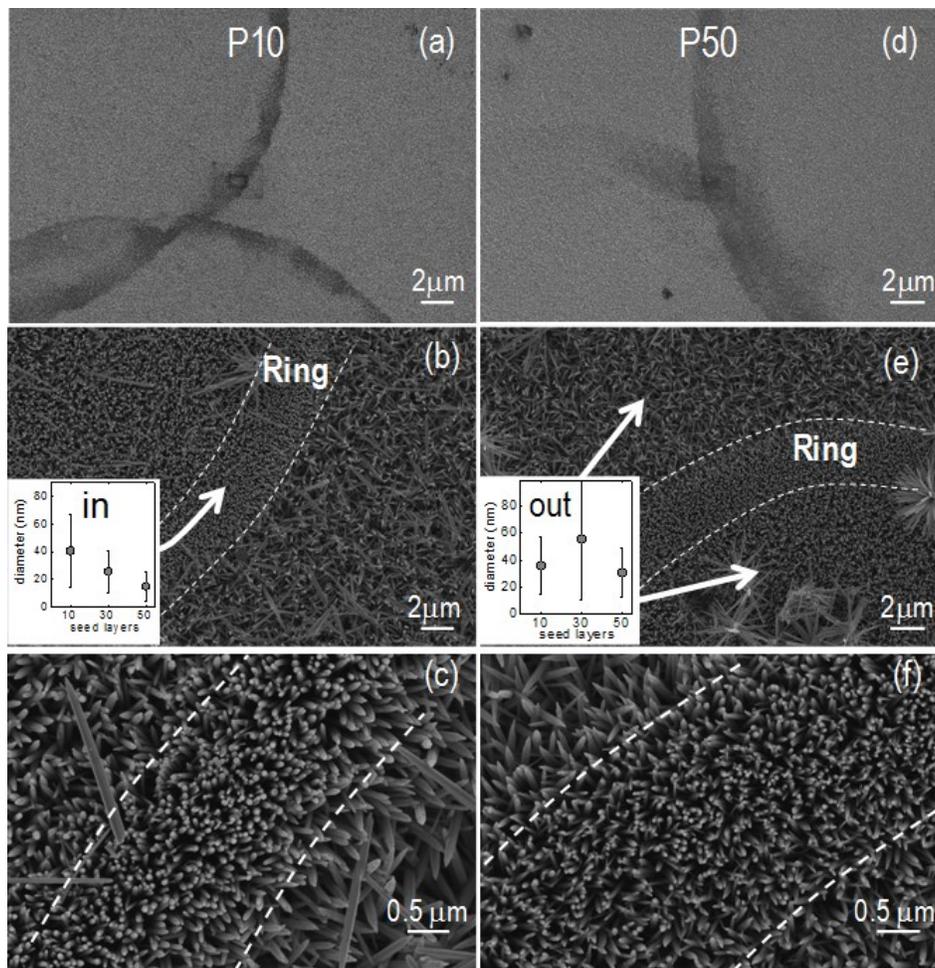


Figura 5.15. Imágenes SEM de capas semilla depositadas sobre FTO por aplicación de a) 10 capas y b) 50 capas de sol. Imágenes SEM de nanorods de ZnO crecidos a partir de capas semillas depositadas por SG: b-c) 10 capas y e-f) 50 capas. Imágenes SEM de diferentes magnificaciones y áreas de la muestra.

Las Figuras 5.15 (a) y (d) muestran imágenes SEM de capas semilla de ZnO obtenidas después de que 10 y 50 capas de sol fueron rociadas sobre los sustratos de vidrio conductor transparente (FTO). En ambos casos se observan anillos con una alta concentración de partículas de ZnO, con aproximadamente $40 \mu\text{m}$ de diámetro y $2 \mu\text{m}$ de espesor en las superficies de los sustratos. Estos anillos son formados como consecuencia del secado de las gotas que impactan sobre la superficie del sustrato caliente ($130 \text{ }^\circ\text{C}$). Durante el secado, una importante cantidad del material sólido presente en las gotas, nanopartículas de ZnO, se concentran en las fronteras mientras que las partículas remanentes son dispersadas sobre toda la superficie del sustrato. Las imágenes muestran una importante acumulación de pequeñas partículas en los anillos. Las Figuras 5.15 (b), (c) y las Figuras 5.15 (e), (f) muestran películas de nanorods de

ZnO crecidas a partir de semillas preparadas por deposición de 10 o 50 capas de sol, respectivamente. Es evidente que en ambos casos los NRs han crecido siguiendo el patrón de anillos, como se indica en las líneas punteadas resaltadas en las Figuras 5.15 (b) y (e). Los NRs crecidos en los anillos son más delgados, mejor orientados y muestran una mayor densidad de población que los NRs crecidos en otras áreas.

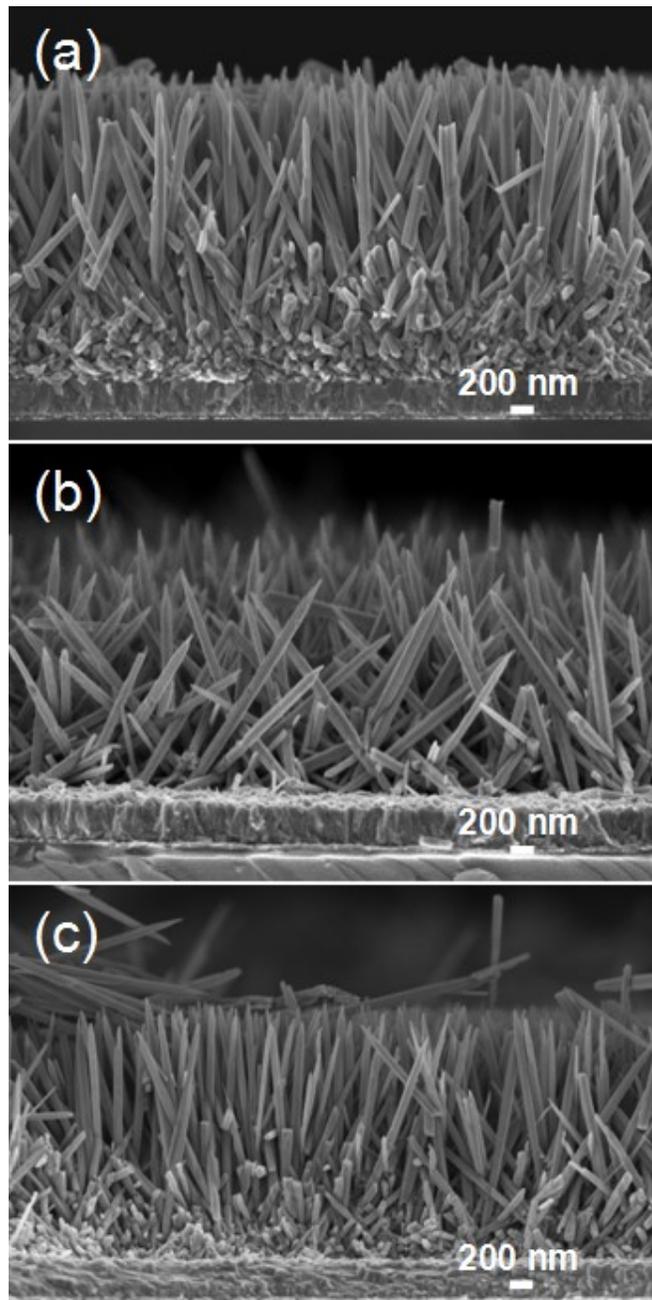


Figura 5.16. Imágenes de SEM de la sección transversal de las películas NRs crecidas a partir de semillas de FTO depositas por SG. (a) 10 capas; (b) 30 capas; (c) 50 capas.

La Figura 5.16 muestra imágenes de SEM de la sección transversal de las películas NRs crecidas a partir de semillas de FTO depositas por SG. (a) 10 capas; (b) 30 capas; (c) 50 capas, de las imágenes se puede observar claramente que existen zonas de las películas donde los NRs se encuentran verticalmente orientados, Figura 5.16 (a) y (c), que correspondería a zonas al interior de los anillos y otras zonas donde los NRs crecen con múltiples orientaciones, Figura 5.16 (b) en zonas fuera de los anillos.

El número de capas de sol depositadas por SG también influye en las características de los NRs como se puede apreciar en la Figura 5.17. En las figuras 5.17 (a) y (b) se muestran la distribución de diámetros promedio de los NRs crecidos en los anillos y fuera de ellos respectivamente en función del número de capas de sol depositadas. El diámetro y la dispersión de los NRs crecidos en los anillos disminuye a medida que el número de capas de sol depositados aumenta. Por otro lado, el diámetro promedio de los NRs crecidos fuera de los anillos no es afectado por el número de capas de sol.

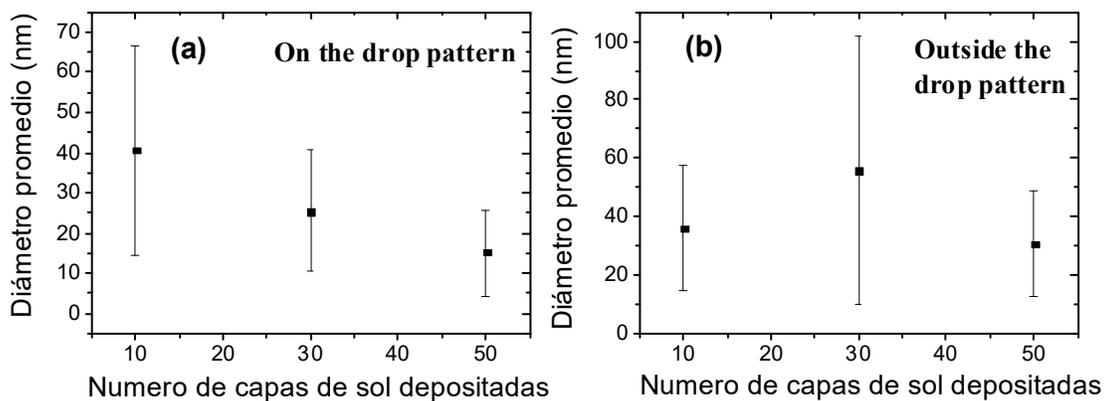


Figura 5.17. Variación de los diámetros promedio de los nanorods de ZnO con el número de capas de sol depositadas por SG: (a) En los anillos y (b) fuera de los anillos. Las medidas se realizaron usando imágenes SEM con 100000 aumentos.

El hecho de que los NRs crecen perpendicularmente orientados con respecto al sustrato en los anillos, región entre las líneas blanca punteadas de las Figuras 5.15 (c) y (f) o en Figuras 5.16 (a) y (c), mientras que fuera de los anillos los NRs tienen múltiples orientaciones (ver Figura 5.16 (b)), confirma la idea de que una alta densidad de semillas es una condición necesaria para que los NRs crezcan verticalmente alineados, como se reporta en las referencias [31,33,44]. A medida que aumenta la densidad de semillas, el crecimiento normal a la superficie agota los iones Zn (II) de la solución que

rodea al NR, lo que refuerza el desarrollo de una estructura a lo largo del eje z debido a la deposición de los iones presentes en la solución en la parte superior de los NRs. El resultado neto es que los NRs crecen más delgados y más largos cuando la densidad de semillas aumenta.

La Figura 5.18 muestra imágenes SEM de sección transversal (a) y (c) y vista superior (b) y (d) de películas NRs crecidos a partir de semillas depositadas sobre FTO por SP con $\Gamma = 0.92$ (a), (b) y por SG (c) y (d). En ambos casos los nanorods (NRs) presentan una sección transversal hexagonal y crecen perpendiculares al sustrato, los NRs crecidos a partir de capas semillas depositadas por SP están mejor organizados que los NRs crecidos a partir de semillas depositadas por SG. La región central de la Figura 5.18 (c) (entre las dos líneas) presenta una mayor densidad de NRs y corresponde a los anillos definidos en la Figura 5.15 también se observa una acumulación de material en la base de los NRs crecidos en los anillos (región encerrada por un línea discontinua).

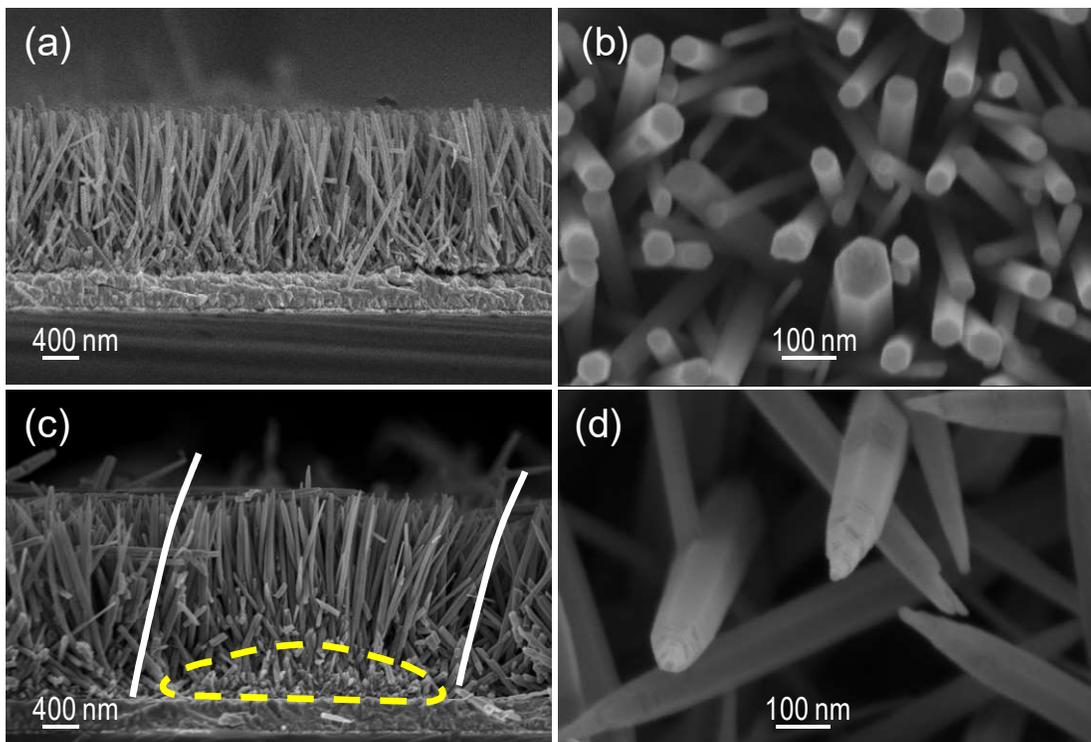


Figura 5.18. Imágenes SEM de sección transversal (a, c) y vista superior (b, d) de películas NRs crecidos a partir de semillas depositadas sobre FTO por SP con $\Gamma = 0.92$ (a, b) y por SG (c, d) con diferentes magnificaciones.

Aunque los NRs de ZnO sintetizados en este trabajo muestran dos tipos

de terminaciones: terminación hexagonal plano o hexagonal aguda, como se puede apreciar en las Figuras 5.18 (c) y (d) respectivamente, éstos son independientes del método de generación de la capa semilla. Como el tamaño de la zona terminal de los NRs representa una pequeña fracción de la longitud total de NRs, la forma de la punta está controlada principalmente por las condiciones de crecimiento, para ser más precisos del grado de sobresaturación de la solución de crecimiento. Experimentos preliminares llevados a cabo con diferentes condiciones de sobresaturación conducen a diferencias en la morfología de NRs.

5.1.3. NRs de ZnO sobre PET crecidos a partir de semillas depositadas por SG

Uno de los principales problemas a la hora de sintetizar NRs de ZnO sobre un sustrato plástico como el tereftalato de polietileno (PET) es el de lograr una buena adherencia de la capa semilla lo que a su vez permitiría la adhesión de NRs de ZnO a la superficie del sustrato, con el fin de vencer este problema, las superficies de los sustratos PET fueron tratados de dos maneras: (1) Tratamiento mecánico. (2) Tratamiento químico.

En esta sección se analiza la morfología de las películas de NRs de ZnO crecidas sobre sustratos PET cuyas superficies fueron sometidas al primero de los dos tratamientos antes mencionados.

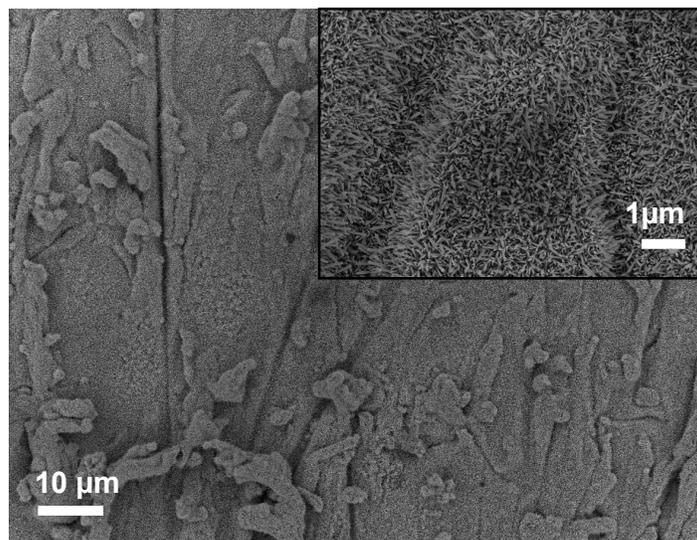


Figura 5.19. Imagen SEM de una película de NRs sobre un sustrato de PET procesado mecánicamente antes de la deposición de la capa semilla por SG.

La Figura 5.19 muestra imágenes SEM de baja magnificación de una película de NRs crecida sobre un sustrato PET cuya superficie fue tratada mecánicamente, para lograr la adherencia de los NRs, en este caso la superficie del sustrato PET fue lijado usando papel lija 1200 antes de la deposición de las capas de sol por SG. Con este método se pudo lograr una buena adhesión y recubrimiento total de la superficie de los sustratos PET sin embargo las películas de NRs obtenidas no fueron uniformes. Los NRs crecen en todas las direcciones sobre las rasgadas e hendiduras dejadas sobre la superficie de los sustratos PET después del lijado.

La Figura 5.20 muestra imágenes SEM de películas de NRs de ZnO sobre sustratos plásticos PET donde la capa semilla se obtuvo después de la deposición de 10, 30 y 50 capas de sol sobre la superficie de los sustratos PET mecánicamente tratados. Las inserciones en las Figuras muestran las correspondientes distribuciones de diámetros. Cuando el número de capas sol depositado se incrementa la dispersión en el diámetro disminuye sin importantes cambios en el diámetro promedio de los NRs como se puede apreciar en la Figura 5.21. La organización de los NRs es muy deficiente en todos los casos.

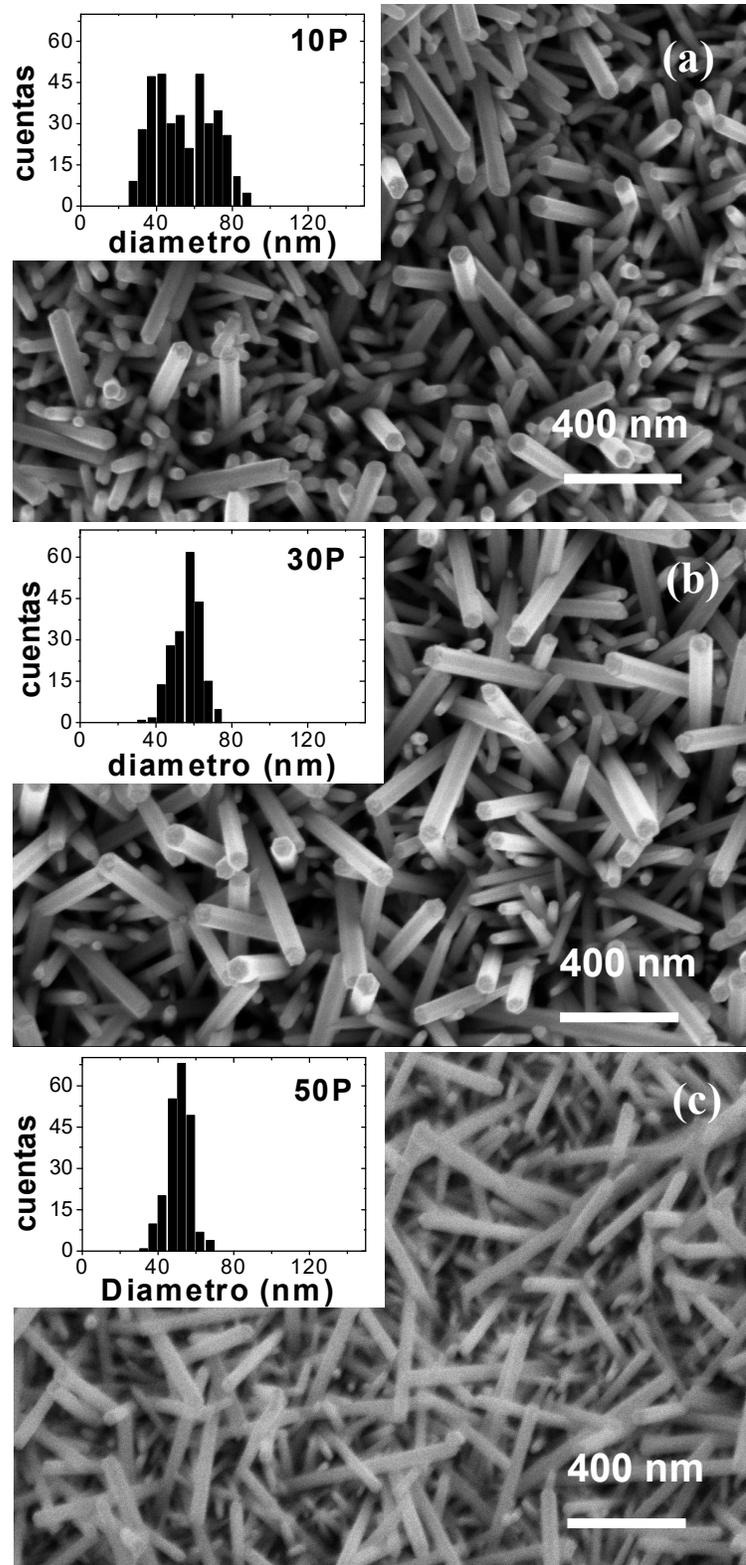


Figura 5.20. Nanorods de ZnO sobre PET donde: (a) 10P, (b) 30P y (c) 50P, representan 10, 20 y 30 capas semilla depositadas por SG respectivamente.

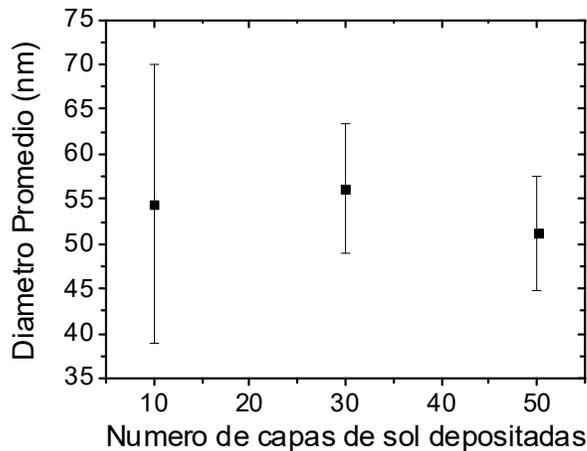


Figura 5.21. Variación del diámetro promedio con el número de capas de sol depositadas por SG.

5.1.4. NRs de ZnO sobre PET crecidos a partir de semillas depositadas por DC

En este caso para lograr la adherencia de la capa semilla al sustrato PET, se utilizó el segundo tratamiento de los mencionados en la sección anterior: Tratamiento químico de los sustratos PET. Los sustratos de PET se sumergieron en una solución de NaOH en etanol con diferentes concentraciones (0.25 y 2.5 M) durante diferentes intervalos de tiempo (2 y 5 minutos) a una temperatura de 55 °C aproximadamente. En este caso la deposición de la capa semilla se llevo a cabo por medio de la técnica Dip-Coating (DC) a temperatura ambiente y a una velocidad de 5 mm/min. Después de la deposición de cada capa los sustratos se dejaron secar a temperatura ambiente durante 5 minutos, luego fueron llevados al horno y tratados térmicamente a 90 °C y 130 °C durante 10 min. Para obtener una capa más gruesa y uniforme de semillas, el proceso general, recubrimiento por DC y posterior tratamiento térmico, se repitió cinco y diez veces.

La morfología de las películas de NRs de ZnO depende fuertemente de las condiciones de tratamiento químico aplicado a los sustratos PET, como se muestra en las Figuras 5.22 y 5.23. La Figura 5.22 (a) y (b) muestra imágenes SEM de baja y alta magnificación de una película de NRs de ZnO sobre un sustrato PET la cual fue tratada en una solución de NaOH 0.25 M en etanol a una temperatura de 55 °C durante dos minutos. La superficie del sustrato PET fue completa y uniformemente cubierta con una

película de NRs los cuales han crecido perpendicularmente orientados respecto a la superficie del sustrato. El inserto en la Figura 5.22 (b) muestran la distribución del diámetros, los diámetro de los NRs están en el rango de 10-40 nm.

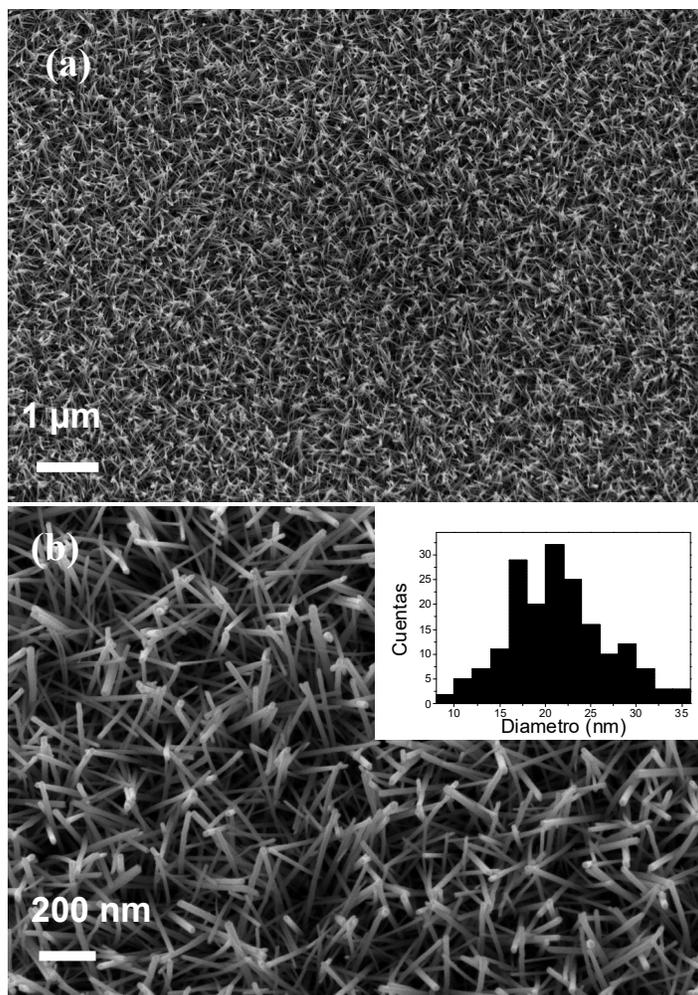


Figura 5.22. Imágenes de SEM de NRs de ZnO sobre sustratos de PET crecidos a partir de capas semillas depositas por Dip-Coating (a) baja y (b) alta magnificación. Inserto en (b) muestran la distribución del diámetro.

Cuando se realizó el tratamiento químico en una solución de NaOH 2.5 M en etanol, diez veces mas concentrada que en el caso anterior, a la misma temperatura de 55 °C durante cinco minutos, se obtuvo una película texturada de NRs de ZnO compuesta por una especie de islas micrométricas como se aprecia en las Figura 5.23 (a) y (b). La Figura 5.23 (c) muestra la parte superior de una isla micrométrica en el que podemos ver que los NRs están orientados perpendicularmente a la superficie. La Figura 5.23 (d) muestra la distribución de diámetros de los rods mostrados en la Figura 5.23 (c), los diámetros de los NRs están en el en el rango de 20-40 nm mucho más delgados que los

obtenidos por procesamiento mecánico del sustrato PET y menos dispersos que los NRs obtenidos con tratamiento químico del sustrato PET antes mencionado.

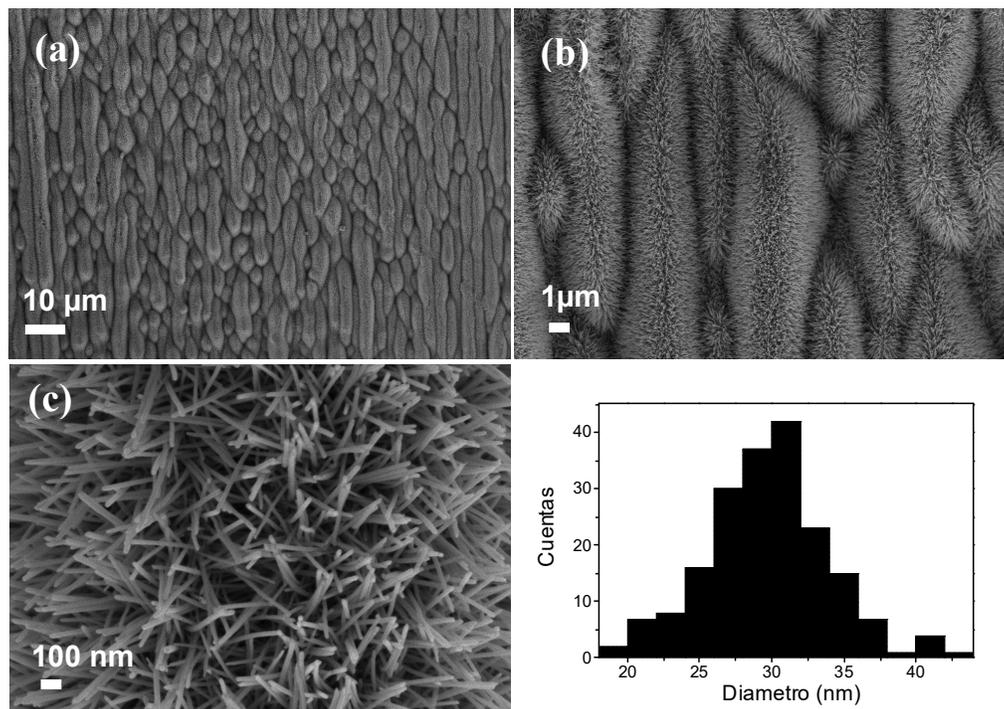


Figura 5.23. Imágenes SEM de NRs de ZnO sobre sustratos de PET crecidos a partir de capas semillas depositas por Dip-Coating con diferentes aumentos sobre la misma zona (a) 2 kx (b) 10 kx, (c) Parte superior de una microisla, (d) distribución de diámetros (sobre una muestra aproximada de 200 NRs a partir de micrografías SEM de 100000 aumentos).

La Figura 5.24 (lado izquierdo) muestra imágenes SEM de NRs de ZnO preparados bajo diferentes condiciones de deposición de las capas semillas por Dip-Coating (DC). En todos los casos los sustratos de PET fueron tratados en una solución de NaOH 0.25 M en etanol a una temperatura de 55 °C durante cinco minutos antes de la deposición de las capas semilla. Las imágenes de SEM corresponde a: (a) 5 capas y un tratamiento térmico a 90 °C después del deposito de cada capa: DC 5C 90 °C, (b) 5 capas y un tratamiento térmico a 130 °C después del deposito de cada capa: DC 5C 130 °C, (c) 10 capas y un tratamiento térmico a 90 °C después del deposito de cada capa: DC 10C 90 °C, (d) 10 capas y un tratamiento térmico a 130 °C después del deposito de cada capa: 10C DC 130 °C, en los cuatro casos el tiempo de tratamiento térmico fue 10 minutos después del deposito de cada capa. En el lado izquierdo de la Figura 5.24 se muestra la distribución de diámetros correspondiente.

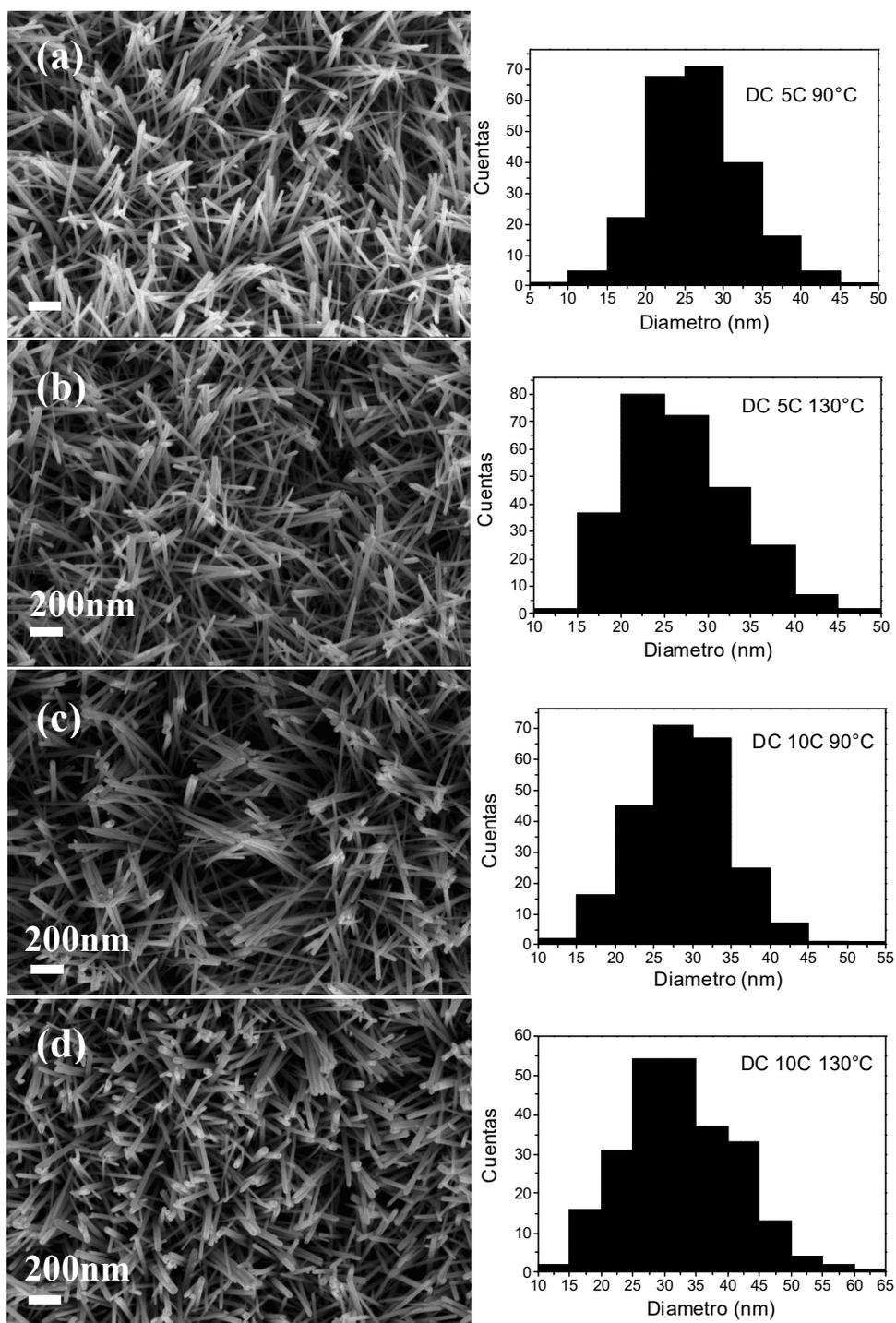


Figura 5.24. (Lado izquierdo) Imágenes SEM de NRs de ZnO sobre sustratos PET crecidos a partir de capas semillas depositas por Dip-Coating preparadas bajo diferentes condiciones de deposición, (Lado derecho) distribución del diámetro correspondiente.

La Figura 5.25 (a) muestra el diámetro medio de los NRs de ZnO en función de las

cuatro condiciones de depósito de capas semillas antes mencionados, en todos los casos el diámetro medio está de alrededor de 27 nm con una dispersión similar. La Figura 5.25 (b) muestra el número de NRs por unidad de área contados en 2 superficies planas de las imágenes de SEM. Se observa que para ambas áreas de análisis, 0.32 y 0.82 μm^2 , el número de NRs es mayor cuando las condiciones de depósito de semillas fueron: 10 capas y un tratamiento térmico a 130 °C después del depósito de capa (DC 10C 130 °C).

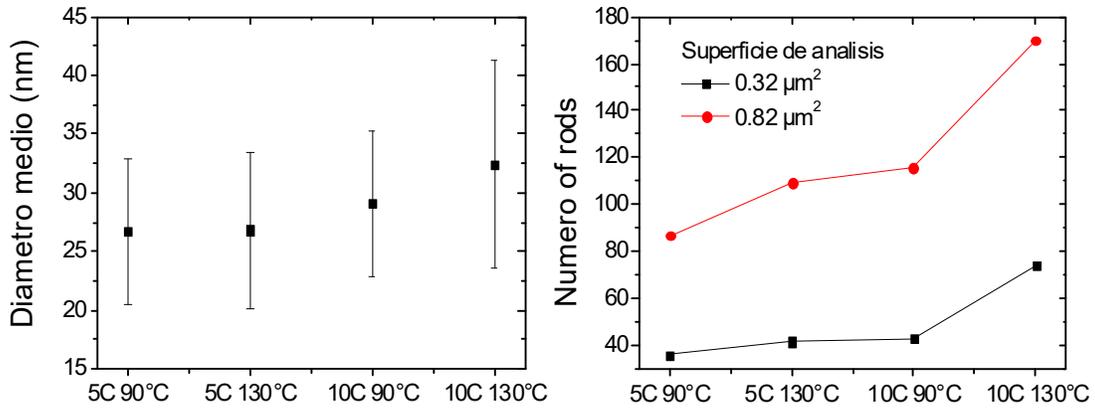


Figura 5.25. Variación del: (a) Diámetro promedio de los NRs de ZnO y (b) Número de NRs en las superficies planas indicadas bajo diferentes condiciones de depósito de las capas semilla.

5.2. Caracterización estructural

La estructura cristalina de las muestras de NRs de ZnO fue determinada por difracción de rayos X (DRX) usando el equipo Siemens D5000 con radiación Cu-K α y un monocromador de grafito.

5.2.1. NRs de ZnO sobre FTO crecidos a partir de semillas depositadas por SP

La Figura 5.26 muestra los resultados del análisis por difracción de rayos X de las películas de nanorods de ZnO así como también el patrón de difracción del sustrato FTO como referencia; los principales picos en los difractogramas se pueden atribuir a la estructura hexagonal wurtzita del ZnO (wz-ZnO) [151], correspondiente a los planos (002), (101), (102) y (103), siendo el pico correspondiente al plano (002) el de mayor intensidad, lo cual indica que el eje c de la estructura wurtzita es la dirección

preferencial de crecimiento de los NRs. Cabe destacar la notable diferencia con los patrones de difracción obtenidos en las capas de semillas reportado por M. Quintana [141].

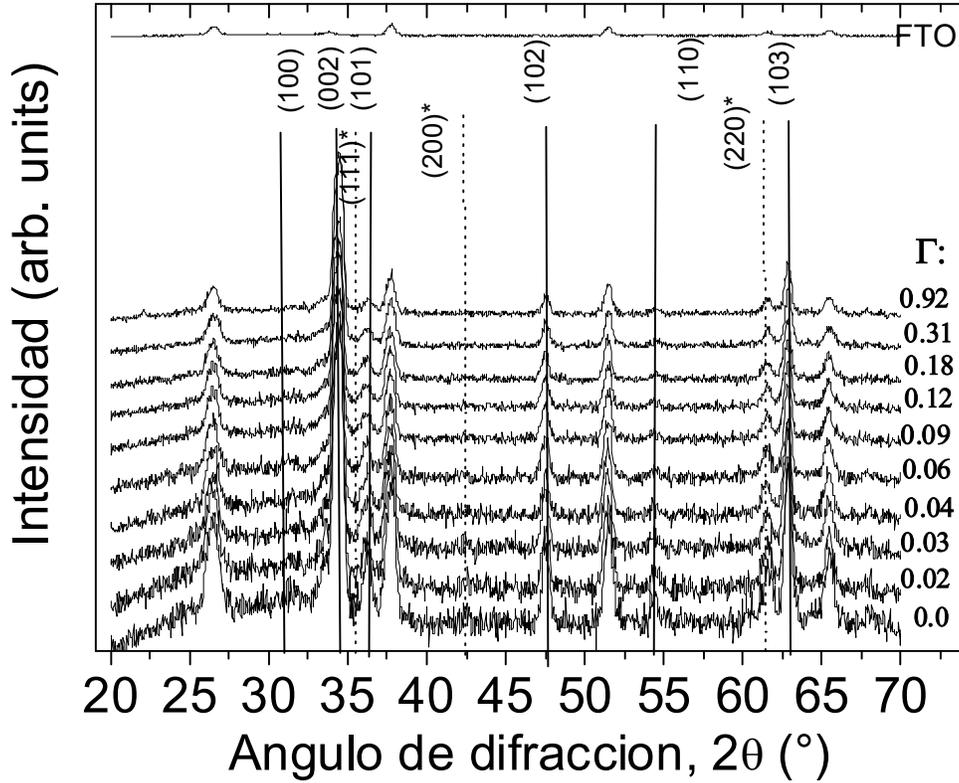


Figura 5.26. Patrones de difracción de rayos X de NRs de ZnO sobre FTO crecidos a partir de semillas depositadas por SP con distintos valores de razones molares etanol a agua (Γ).

Los perfiles de los picos presentan los típicos anchos asociados con materiales nanocristalinos. El tamaño de grano cristalino, D , fue estimado a partir de la fórmula de Scherrer:

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos\theta \quad (5.2)$$

Donde $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ es la longitud de onda de los rayos x de la radiación $\text{CuK}\alpha$, θ es el ángulo de difracción y β el ancho total a la mitad del máximo (Full Width at Half Maximun, FWHM) del pico de difracción.

Aplicando fórmula de Scherrer, se determinó el tamaño de grano cristalino para cada muestra usando el pico (002). La Figura 5.27 muestra los resultados obtenidos. Se

observa que en general tamaño de grano varia alrededor de 12 nm, con un valor mínimo en el intervalo de $\Gamma = 0.04$ a 0.12, este hecho se correlaciona con la reducción del diámetro de los rods observados por SEM dentro del mismo rango.

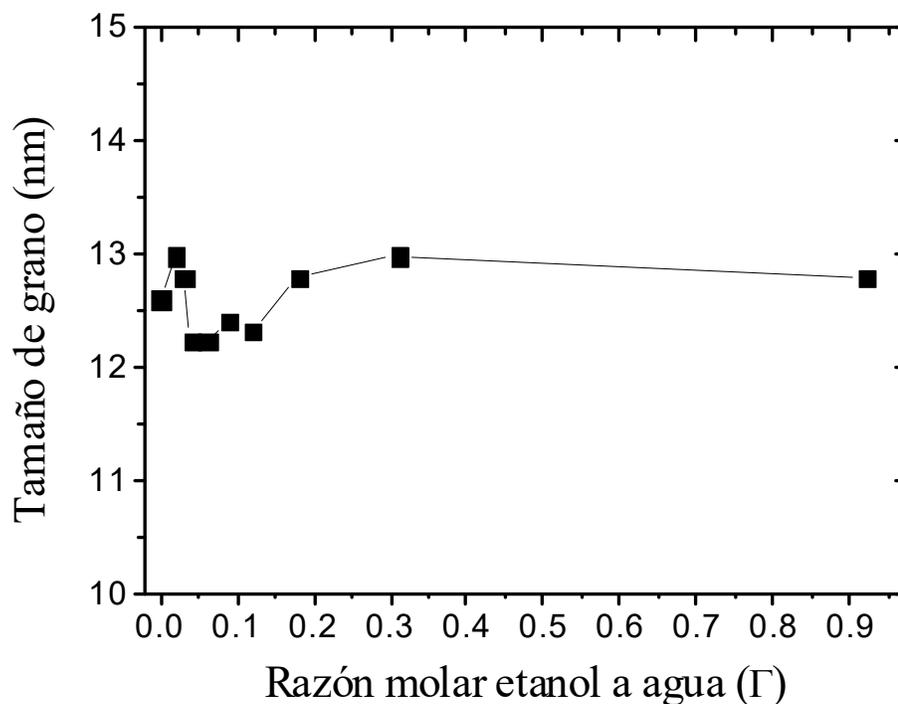


Figura 5.27. Tamaño de grano cristalino calculado a partir de la ecuación de Scherrer de películas de NRs de ZnO obtenidos a partir de semillas depositadas por SP para distintos valores de la razón molar etanol a agua (Γ).

Además de los picos asociados a la estructura hexagonal wurtzita, picos mucho más débiles se pueden observar en los difractogramas a valores de 2θ de aproximadamente 36° , 42° y 61° correspondientes a la difracciones en los planos (111), (200) y (220) de la estructura cristalina cúbica zinc blenda del ZnO (zb-ZnO) [152]. Esto indica la presencia de dominios zb-ZnO embebidos en los NRs de ZnO predominantemente tipo wz-ZnO [153], estos dominios zb-ZnO generan defectos de apilamiento I1 intrínsecos en los NRs. Esto es consistente con los pequeños tamaños de los cristalitos a lo largo del largo del eje c de los NRs determinados a partir del FWHM del pico (002). La baja razón entre las intensidades de los picos correspondientes a los planos (002) y (200) de las estructuras wz-ZnO y zb-ZnO respectivamente (Figura 5.28) indica que los dominios zb-ZnO representan sólo una pequeña fracción de volumen de los NRs. Otro punto que se puede notar a partir de los datos en la Figura 5.28 es que esta razón es más

alta para valores bajos de razón molar etanol a agua (Γ), lo anteriormente expuesto demuestra que la etapa de generación de la capa semilla juega un papel importante en la concentración dominios zb-ZnO y por tanto también de los defectos de apilamiento.

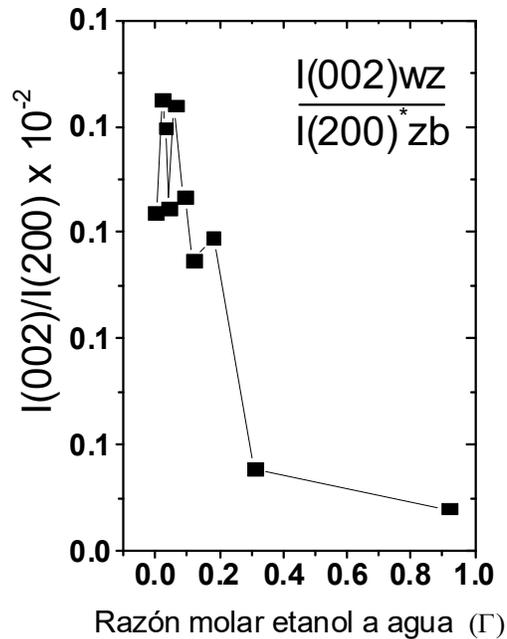


Figura 5.28. Variación de la razón de la intensidad del pico $I(002)/I(200)$ en función de Γ .

5.2.2. NRs de ZnO sobre FTO crecidos a partir de semillas depositadas por SG

La Figura 5.29 muestra los resultados del análisis por difracción de rayos X de películas de nanorods de ZnO crecidas a partir de capas semillas depositadas por SG sobre FTO variando el número de capas de sol depositadas donde P10, P30, P50 representan 10, 30 y 50 capas de sol depositadas respectivamente; de similar forma que en el caso anterior, los principales picos en los difractogramas se pueden atribuir a la estructura de hexagonal wurtzita del ZnO (wz-ZnO), correspondientes a los planos (002), (101), (102) y (103), siendo el pico correspondiente al plano (002) el de mayor intensidad, lo cual indica que el eje c de la estructura de wurtzita es la dirección preferencial de crecimiento de los NRs de ZnO, esto se torna mas evidente con el incremento del número de capas depositadas ya que la razón entre las intensidades de los picos (100) y (200) disminuye como se puede apreciar en la Figura 5.30 (b).

Aplicando fórmula de Scherrer, se determinó el tamaño de grano cristalino para cada muestra usando el pico (002). La Figura 5.30 (a) muestra los resultados obtenidos. Se observa que en promedio el tamaño de grano esta en el rango entre 12-13 nm.

Finalmente se debe indicar que a diferencia de las películas de NRs de ZnO crecidas a partir de semillas depositadas por SP, los difractogramas mostrados en la Figura 5.29 no presentan los picos asociados a la estructura zb-ZnO del ZnO.

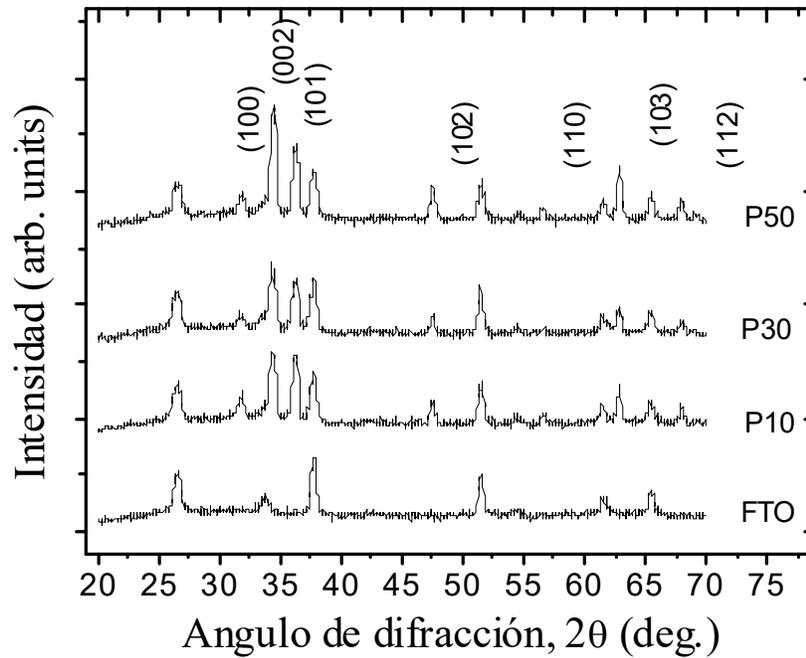


Figura 5.29. Patrones de difracción de rayos X de nanorods de ZnO sobre FTO, crecidos a partir de semillas depositadas por SG variando el número de capas de sol.

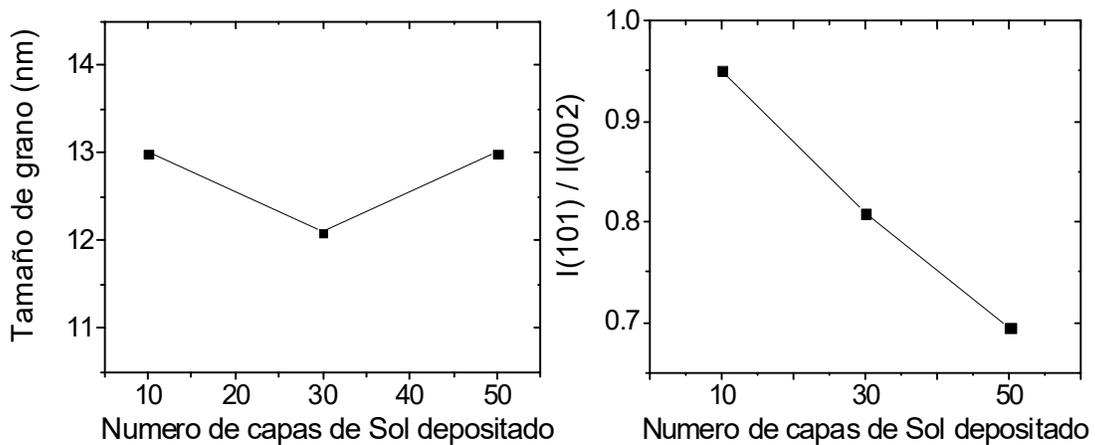


Figura 5.30. (a) Variación del tamaño del grano cristalino calculado a partir de la ecuación de Scherrer usando el pico (002) y b) Variación de la razón de las intensidades de los picos $I(101)/I(002)$ con el numero de capas de sol depositado.

5.2.3. NRs de ZnO sobre PET crecidos a partir de semillas depositadas por SG

La Figura 5.31 muestra los patrones de difracción de rayos X de NRs de ZnO crecidos a partir de capas semillas depositadas por SG sobre sustratos PET cuyas superficies fueron tratadas mecánicamente. A pesar del predominio de las características correspondientes a difracciones del sustrato PET, pequeños picos correspondientes a los diferentes planos de la estructura hexagonal wurtzita del ZnO pueden observarse claramente. La similar intensidad de los picos en los patrones DRX indica que no hay dirección preferencial de crecimiento de los nanorods de ZnO.

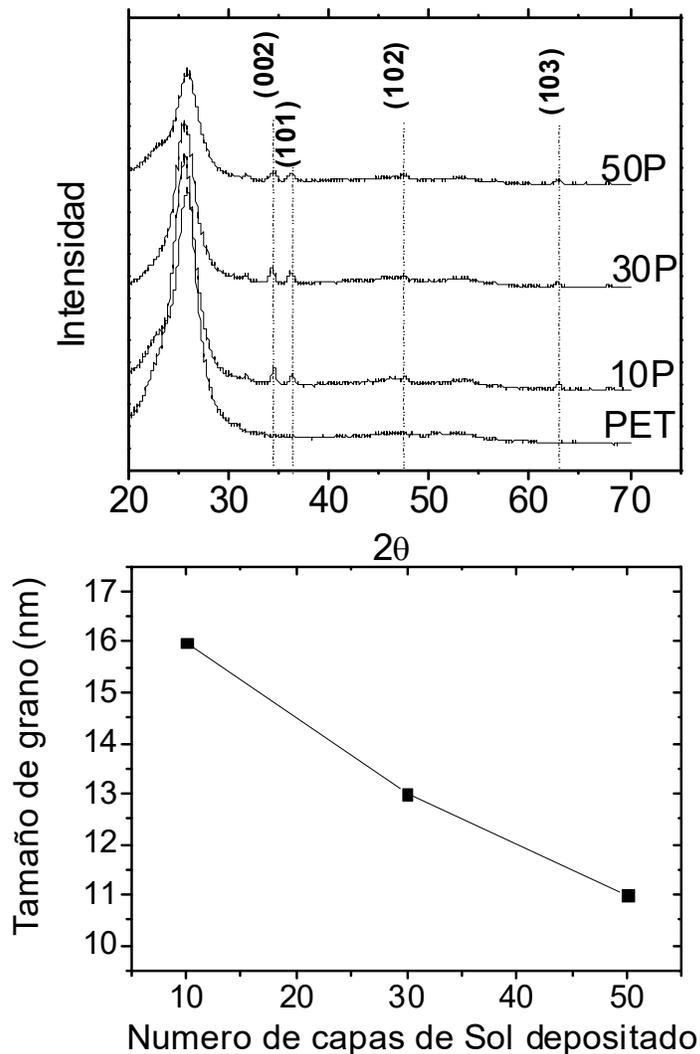


Figura 5.31. (a) Patrones DRX de NRs de ZnO sobre PET crecidos a partir de capas semillas depositadas por SG. (b) Variación del tamaño del grano cristalino calculado a partir de la ecuación de Scherrer usando el pico (002 con el número de capas de sol depositado.

La variación del tamaño de grano cristalino para cada muestra usando el pico (002) en función del número de capas de sol depositado se muestra en la Figura 5.31 (b). Donde se puede observar que tamaño de grano está en el rango entre 11-16 nm y disminuye conforme aumenta el número de capas de sol depositadas.

5.3. Caracterización óptica.

5.3.1. Transmitancia UV/Vis

Las transmitancias de las películas de NRs de ZnO se midieron con ayuda de un espectrofotómetro UV/Vis Agilent 8453.

La Figura 5.32 muestra la transmitancia espectral especular (T_s) de las películas de nanorods de ZnO crecidas a partir de semillas depositadas sobre FTO por SP, en el rango espectral de $300 < \lambda < 1000$ nm. En términos generales, las películas muestran una transmitancia inferior al 68% en la región visible.

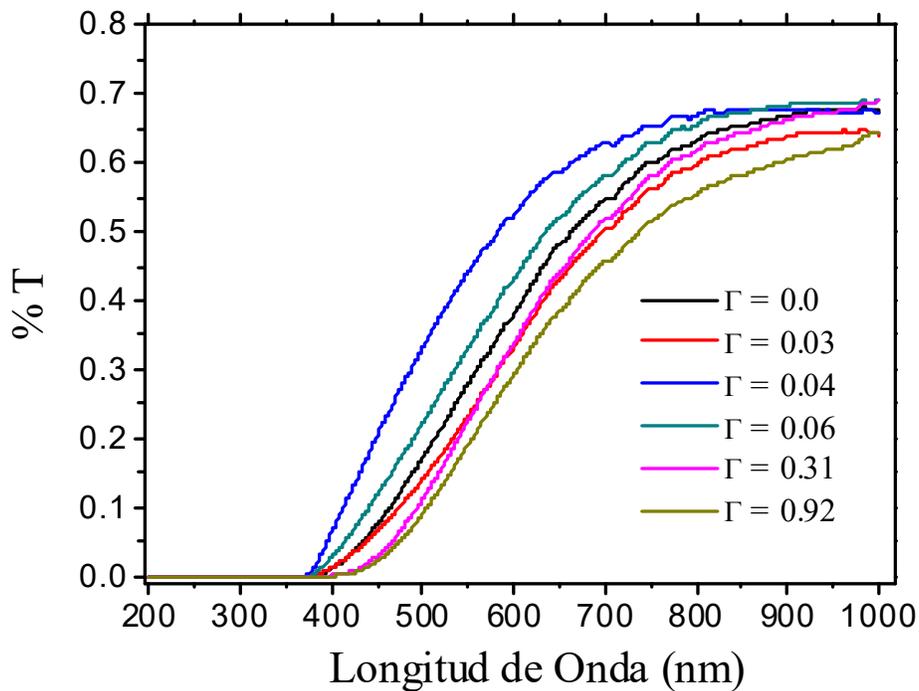


Figura 5.32. Transmitancia T_s de los nanorods de ZnO para diferentes razones molares etanol-agua (Γ).

A partir de los espectros de transmitancia y con el uso de los espesores de las películas

obtenidos de las imágenes SEM de sección transversal, ver la tabla 5.2, considerando las transiciones ópticas directas, el ancho de banda prohibida puede ser estimado a partir de la siguiente relación siguiente:

$$\alpha_{h\nu} = A\sqrt{E - E_g} \quad (5.3)$$

Donde A es una constante, α es el coeficiente de absorción y E es la energía del fotón el cual que se puede convertir a longitud de onda con la relación:

$$E \text{ (eV)} = 1240 / \lambda \text{ (nm)}. \quad (5.4)$$

El coeficiente de absorción α puede estimarse a partir de la transmitancia T usando de la ecuación 5.6:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (5.5)$$

$$\alpha = -\frac{\ln(T)}{d} \quad (5.6)$$

Donde d es el espesor de la película de nanorods. Una extrapolación de la parte lineal de las curvas $(\alpha E)^2$ vs E nos permite estimar el ancho de banda óptico (E_g) de cada película (ver Figura 5.33). Los resultados de este análisis aplicado sobre las diferentes películas crecidas en condiciones de Co para las diferentes razones molares etanol a agua (Γ) se presentan en la tabla 5.2. El ancho de banda óptico calculado, presenta una dependencia notable en función de Γ con un máximo obtenido para $\Gamma = 0.03-0.06$, lo cual se correlaciona con las muestras de menor diámetro y con mayor concentración de defectos de apilamiento.

Los valores intrínsecos para el intervalo de ancho de banda óptico E_g del ZnO a temperatura ambiente están alrededor de 3.4 eV, es decir, valores mayores que los obtenidos aquí. Este hecho se debe probablemente a que los espectros de absorción adquiridos podrían estar influenciados por las propiedades de guía de ondas de los NRs de ZnO [14]. Además, todas las películas presentan una cola de absorción, denominado cola Urbach [154], que se extiende hacia longitudes de onda mayores y que se atribuye

principalmente a desorden estructural [14,155]. La Cola de Urbach es una característica común de los nanomateriales sintetizados en solución [156].

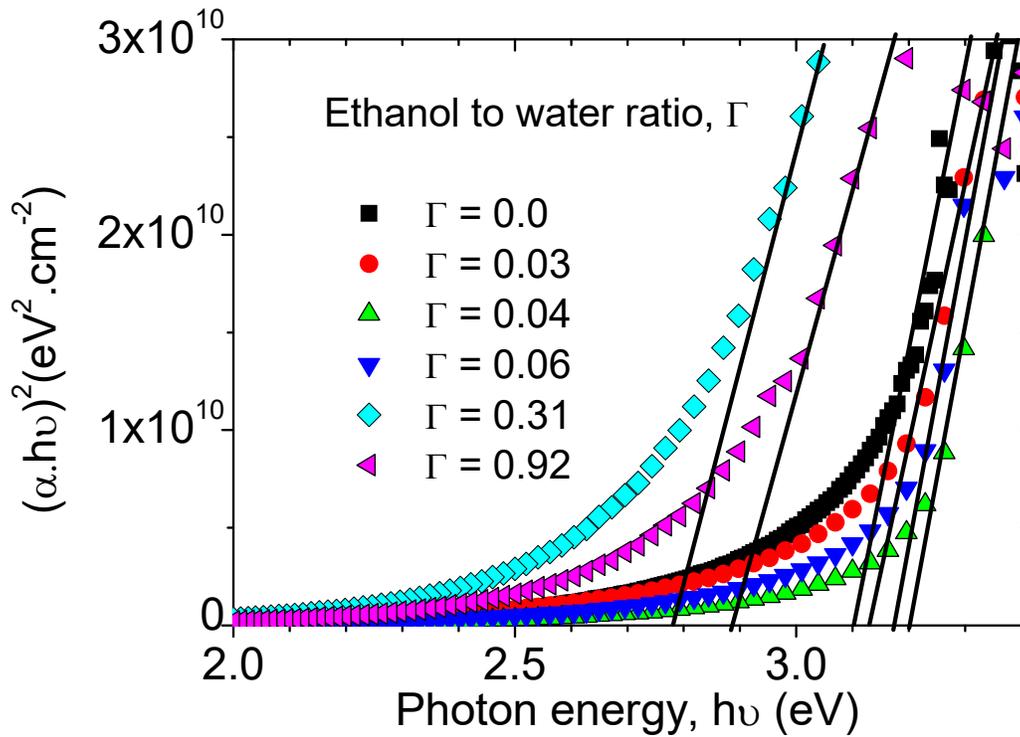


Figura 5.33. Grafico $(\alpha E)^2$ vs E para NRs sobre FTO crecidas en condiciones de Co para las diferentes (Γ) .

Tabla 5.2. Resumen de los resultados del análisis de los espectros de absorción de las películas de nanorods de ZnO crecidos a partir de semillas depositadas por SP utilizando soluciones precursoras con diferentes razones molares etanol-agua (Γ) .

Muestra	Sample thickness (nm)	Average diameter of the NRs from SEM graphs (nm)	Transmittance at 550 nm (%)	Optical bandgap E_g (eV)
Solo FTO	346 ± 5		84.3	
$\Gamma = 0$	1600 ± 40	54 ± 17	17.3	3.1 ± 0.05
$\Gamma = 0.03$	1750 ± 50	51 ± 20	14.1	3.15 ± 0.05
$\Gamma = 0.04$	1620 ± 50	43 ± 14	33.6	3.20 ± 0.05
$\Gamma = 0.06$	1730 ± 80	49 ± 19	22.5	3.20 ± 0.05
$\Gamma = 0.31$	1050 ± 25	59 ± 29	11.3	2.8 ± 0.05
$\Gamma = 0.92$	1530 ± 50	67 ± 37	9.2	2.9 ± 0.05

5.3.2. Fotoluminiscencia (PL)

Las medidas de fotoluminiscencia se realizaron a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro PTI Quantamaster, las películas de NRs fueron excitadas con luz de longitud de onda 370 nm.

La Figura 5.34 muestra 2 espectros de fotoluminiscencia (PL) representativos de los dos tipos de películas de nanorods de ZnO sintetizados: (a) NRs de ZnO crecidos a partir de capas semillas depositadas por SP (con razón molar etanol a agua $\Gamma=0.0$) y (b) NRs de ZnO crecidos a partir de capas semilla depositadas por SG, P10: 10 capas de sol depositadas. También se muestra el espectro de PL correspondiente al vidrio conductor (FTO) utilizado como sustrato el cual presenta un pico pequeño en 452 nm. De la Figura 5.34, hay que destacar que a pesar de las diferentes características morfológicas presentadas por los dos tipos películas de NRs, ambos espectros son muy similares. Los dos espectros presentan fuertes emisiones en 397 y 470 nm con varias emisiones débiles en 483 nm, 494 nm y 526 nm, por lo tanto, los procesos utilizados en la generación de las capas semilla tienen una baja influencia en la distribución de defectos monitoreados por espectroscopia de fotoluminiscencia (PL), como se puede apreciar en la Figura 5.34.

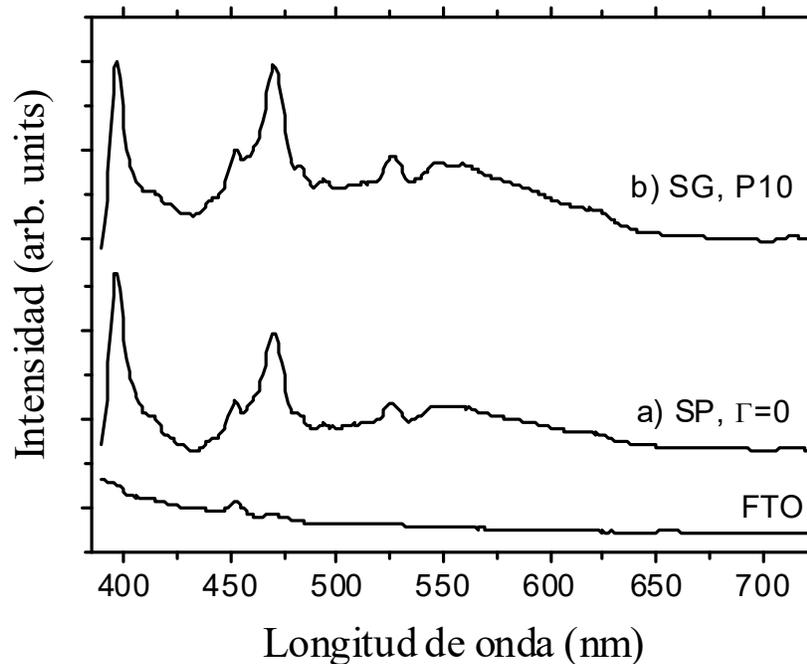


Figura 5.34. Espectros de fotoluminiscencia de dos películas de NRs de ZnO representativas, crecidos sobre un sustrato de FTO, también se muestra las condiciones utilizadas para el depósito de las capas semilla.

La emisión a 397 nm (3.13 eV) es asignado a defectos poco profundos emisores UV [157] y el pico a 470 nm (2.64 eV) a emisiones de nivel profundo relacionados con defectos intrínsecos en los nanorods de ZnO. Los picos de emisión a 483 nm (2.57 eV) y 494 nm. (2.51 eV) son una contribución de las vacancias de oxígeno [158], y la emisión a 526 nm se ha asociado anteriormente con antisitios de oxígeno [159,160], mientras que la banda ancha por encima de los 540 nm es debido a la emisión radiativa de los estados superficiales [161,162].

Los NRs sintetizados en este trabajo exhiben una banda inusualmente intensa en 470 nm que denota una alta densidad de defectos intrínsecos, tales como intersticios de Zn o O [163,164] o vacancias de Zn [165]. Aunque la inserción de nitrógeno en la estructura cristalina del ZnO también se ha reportado como la razón de dichas emisiones [166] y el uso nitrato de zinc en la solución de crecimiento podría reforzar dicha suposición, sin embargo la falta de cambios en las posiciones de los picos de difracción permite descartar la inclusión de nitrógeno en la red cristalina del ZnO. Por otra parte, la alta razón I470:I540, la cual da una estimación de la razón entre los defectos intrínsecos y los defectos de superficie, da una prueba más de que los NRs tienen caras externas sin defectos. Como los NRs están compuestos por cristalitas de entre 12-13 nm de diámetro, en lugar de un solo cristal, se debe esperar una alta densidad de defectos en volumen (emisión a 470 nm). La baja concentración de defectos superficiales en las caras externas de los NRs, se puede explicar de la siguiente manera: el agotamiento de los iones de Zn (II) en la solución alrededor de los nanorods promueve la disolución de unidades de ZnO débilmente unidos en los nanorods, dando lugar así a superficies lisas. Este proceso es obstaculizado en el seno de los nanorods donde los defectos intersticiales o vacancias no se pueden remover, lo que conduce a una alta intensidad relativa de la banda de 470 nm debida a estos defectos.

5.3.3. Cátodoluminiscencia

Las medidas de cátodoluminiscencia fueron llevadas a cabo en un SEM FEI Quanta equipado con un sistema de enfriamiento criogénico con He líquido el cual permite enfriar la muestra hasta una temperatura de 5 K. La luminiscencia de la muestra bajo irradiación con electrones es colectada a través de un espejo parabólico ubicado en la rendija de entrada de un espectrómetro Jobin Yvon HR. Para las observaciones de

cátodoluminiscencia (CL), los NRs fueron extraídos y dispersados mecánicamente sobre un wafer de silicio p+. Esto permite obtener espectros de cátodoluminiscencia (CL) de NRs aislados. Las condiciones de excitación fueron similares para todas las muestras es decir, 30 keV de energía de haz de electrones, tamaño de haz de 0.2 micras y una corriente de haz de 1.5 nA. Para cada muestra, varios espectros de CL fueron tomados en diferentes zonas de la muestra y los representativos son mostrados en las Figuras 5.35 y 5.36 tomadas a temperatura ambiente (RT) y en helio líquido (LHe) respectivamente.

Los espectros de CL muestran dos bandas principales: una en longitudes de onda alrededor de 370 nm y otra banda mucho más amplia, a longitudes de onda superiores a 450 nm. El pico a la longitud de onda menor corresponde a emisiones de borde de banda cercana (Near band edge, NBE) mientras el otro pico corresponde a emisiones de nivel profundo (Deep level, DL). La posición del pico NBE está correlacionado con el ancho de banda prohibida de los nanorods. Debido a que la banda de emisión visible DL es característico de los defectos puntuales o extendidos, una cifra del mérito de la luminiscencia de la muestra se toma a menudo como la razón entre las intensidades de los picos DL a NBE. Estos valores se presentan en la Tabla 5.3, junto con el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) del pico de NBE para los nanorods crecidos a partir de semillas depositadas bajo diferentes condiciones de razones molares etanol-agua ($\Gamma = 0, 0.06$ y 0.92) y concentraciones de la solución de crecimiento C_0 y $C_0/4$, tomadas tanto a temperatura ambiente (RT) como a temperatura criogénica de Helio líquido (LHe). Como se puede apreciar en las Figura 35, 36 y de la Tabla 5.3, la línea de emisión NBE tiene su máximo alrededor de 3.36 eV para $\Gamma = 0$ y 0.92 , mientras que hay un corrimiento al azul a aproximadamente 3.50 eV para la muestra con $\Gamma = 0.06$. Este corrimiento al azul va de la mano con una ensanchamiento considerable de la banda NBE: a LHe el FWHM para $\Gamma = 0.06$ es más del doble de amplia que en las muestras con $\Gamma = 0$ y 0.92 (ver Figura 5.35). Además, la altura relativa de los niveles de emisión profundos se incrementa dramáticamente para $\Gamma = 0.06$, donde se convierte en predominante en comparación con el pico de NBE. Tomados junto a los espectros de CL, las imágenes CL de los NRs con $\Gamma = 0.06$ muestran fuertes heterogeneidades en la emisión. Un valor de 3.36 eV para la posición del pico NBE está en el rango de los valores reportados para el ancho de banda prohibida del ZnO volumétrico, pero un valor

corrido al azul de 3.50 eV puede surgir de otros efectos físicos como veremos a continuación. El corrimiento al azul del pico de emisión NBE en los espectros de CL puede deberse a varios efectos físicos que se discutirán a continuación. Se espera que los efectos cuánticos debido a confinamiento transversal aparezcan para los NRs que tengan diámetros inferiores a 10 nm [17], mientras que los NRs obtenidos aquí tienen los diámetros cinco veces mayor. Por lo tanto, en el presente caso los efectos cuánticos no están relacionados con el confinamiento cuántico transversal. Por otro lado, se ha reportado que el confinamiento cuántico axial debido a las inclusiones de dominios cúbicos zb-ZnO en los nanorods mayoritariamente tipo wz-ZnO produce una emisión corrida al rojo de acuerdo con los cálculos teóricos [167] lo cual está en oposición con nuestras observaciones. Un desplazamiento al azul debido a la aleación con heteroátomos tales como magnesio también se puede excluir en nuestro caso debido al protocolo utilizado en la síntesis de los NRs. Una posible explicación para el corrimiento al azul observado se basa en el hecho de que en un semiconductor degenerado tipo n altamente dopado el nivel de Fermi se encuentra por encima del mínimo de la banda de conducción, lo que produciría un desplazamiento al azul del borde de absorción y de la línea de emisión. Esto último requiere que la concentración de electrones esté por encima de la llamada transición de Mott, que se estima en alrededor de $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ en el ZnO volumétrico [168]. Siguiendo esta lógica, el nivel de dopaje de los NRs de ZnO, es aparentemente independiente de la concentración de la solución de crecimiento, y dependiente de las condiciones de nucleación y crecimiento de la capa semilla. Más específicamente, la razón molar etanol a agua (Γ) de la solución precursora utilizada para depositar las capas semilla tiene una fuerte influencia en el corrimiento de las emisiones al azul de los NRs observado.

Aunque el origen de las emisiones de nivel profundo es todavía un tema de debate, se ha demostrado previamente que la emisión de estados superficiales puede llegar a ser predominante cuando el diámetro de los NRs disminuye por debajo de 100 nm [157]. Este es el rango de los diámetros medidos para los NRs en el presente trabajo y por lo tanto se puede atribuir los picos DL en los espectros de CL a una recombinación de los estados superficiales. El pico de emisión DL muestra la mayor intensidad en los NRs correspondientes a las semillas depositadas con $\Gamma = 0.06$. De hecho, las condiciones de deposición de la capa de semillas podrían dar lugar a capas con diferentes concentraciones de impurezas extrínsecas o intrínsecas, los cuales podrían difundir

hacia los NRs. Debido a que el crecimiento de los NRs se llevó a cabo a bajas temperaturas (90 °C), sólo los defectos puntuales intrínsecos (tales como Zn_i y O_i) podrían difundir desde la capa de semilla hacia los NRs, ya que sus energías de activación de difusión es muy baja (típicamente por debajo de 0.5 eV) [169].

Las singularidades observadas en las emisiones DL y las posiciones del pico NBE en los espectros de CL de NRs crecidos a partir de capas semillas depositadas por SP usando soluciones precursoras con distintas razones molares etanol-agua (Γ) dan otras evidencias que la forma, la composición y estructura de las semillas controla el crecimiento de los NRs. El exceso superficial de etanol en agua presenta un máximo para Γ en el rango 0.03-0.06 que corresponde a la formación de una monocapa inducida por la hidratación hidrofóbica [170]. Esto significa que dentro de este intervalo de composición, la evaporación del disolvente que contiene los precursores de Zn es más rápido que el agua donde Zn²⁺ es más soluble. Esto produciría procesos de nucleación y crecimiento incontrolado que conducen a la formación de semillas a través de un mecanismo de agregación de clusters, produciéndose una mayor densidad de bordes de grano. Esto es apoyado por la comparación de las imágenes de SEM de capas semillas con $\Gamma = 0.06$ y 0.92, que muestran una notable diferencia en cuanto al tamaño de las semillas (ver Figura 5.6). Este tipo de capas semillas promueve el crecimiento en solución controlada principalmente por un mecanismo de agregación de clusters en lugar de un mecanismo de iones por iones. Este último generalmente promueve estructuras más ordenadas tipo crecimiento epitaxial en solución [171] y es probable que ocurra cuando el crecimiento se lleva a cabo en semillas mas cristalinas como las formadas a partir de agua ($\Gamma=0$) o con mezclas ricas en etanol ($\Gamma=0.92$). Por otra parte, las nanopartículas formadas sobre el sustrato FTO a partir de soluciones con Γ en el rango 0.03-0.06 muestran una alta tasa de velocidad de disolución, así el crecimiento de los NRs también compite con la disolución de semillas produciendo una cristalización más desordenada. Como consecuencia de ambos procesos simultáneos, el mecanismo de agregación de clusters y la disolución de NRs, los NRs son más delgados y con mayor densidad de defectos. Esto explica las características ópticas de los espectros de emisión CL y el desplazamiento del pico del borde de banda de emisión del CL con Γ .

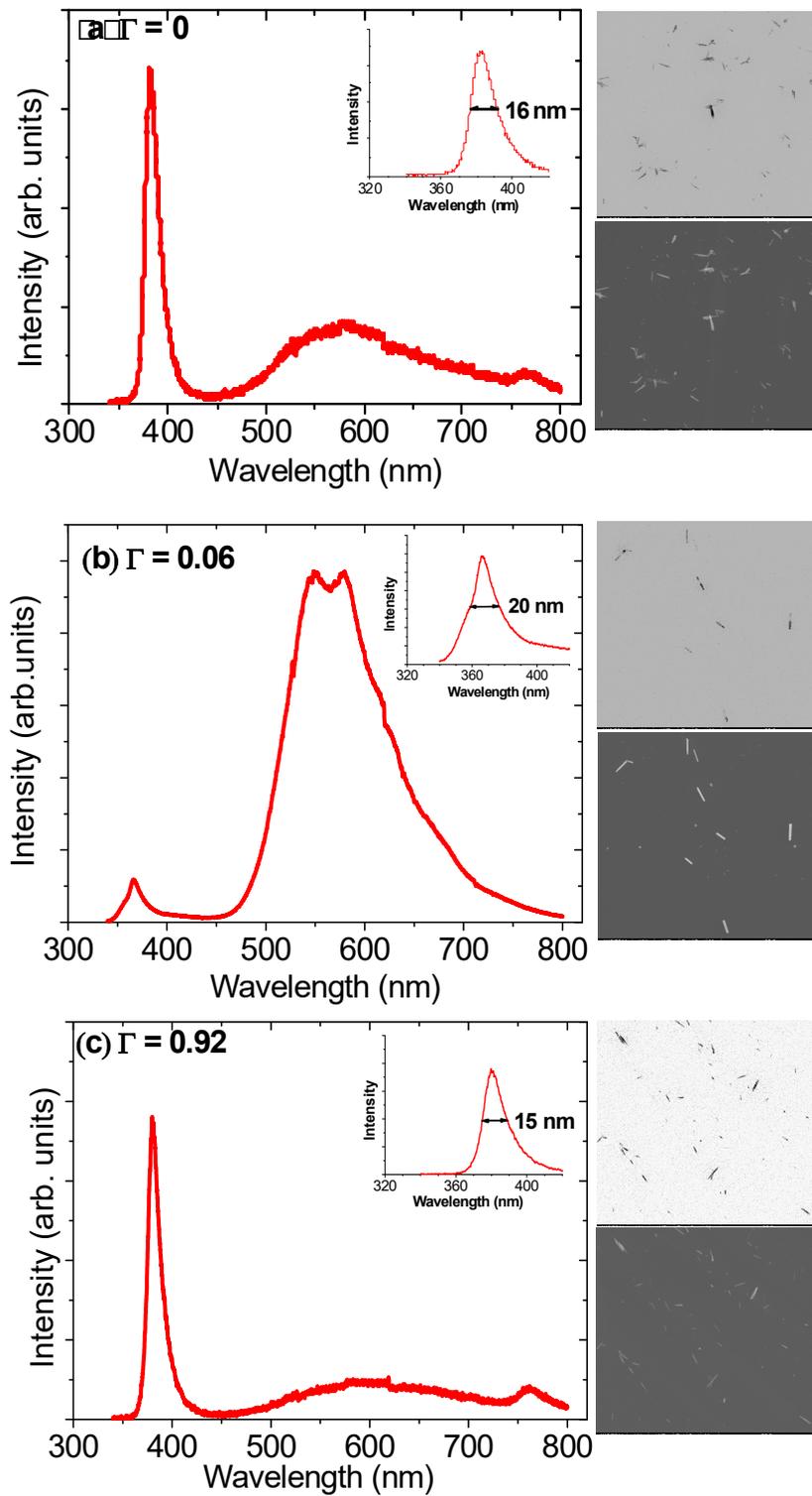


Figura 5.35. Espectros de cátodoluminiscencia a temperatura ambiente (RT) de nanorods ZnO en función de la razón molar etanol-aguar (Γ): (a) $\Gamma = 0$, (b) $\Gamma = 0.06$, (c) $\Gamma = 0.92$. La inserción en la parte superior derecha de cada gráfica muestra una ampliación del pico NBE. Las imágenes a la derecha de cada gráfico corresponden a imágenes de cátodoluminiscencia (arriba) y SEM (abajo) de las muestras.

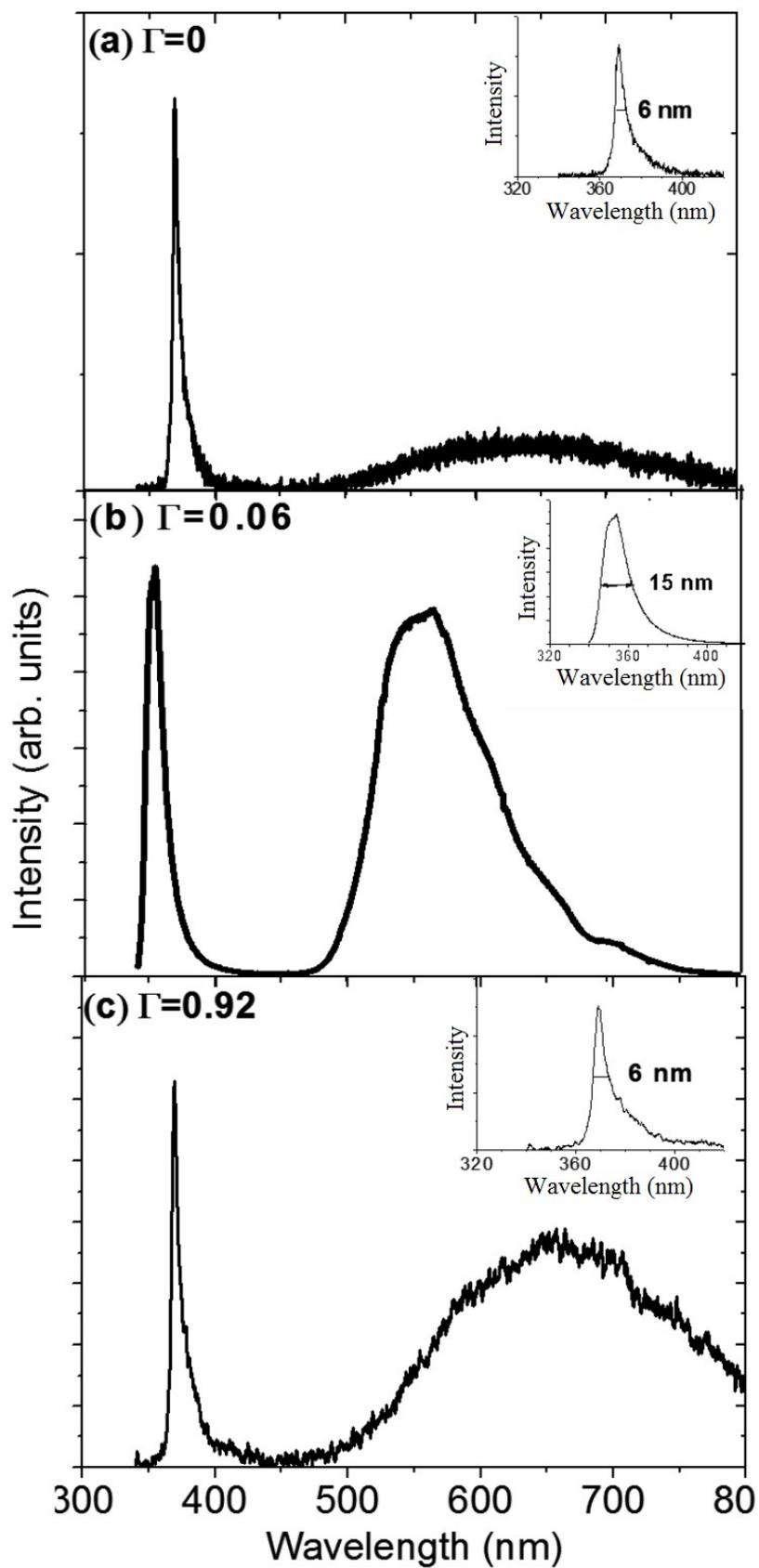


Figura 5.36. Espectros de cátodoluminiscencia a temperatura de helio líquido (LHe) de

nanorods ZnO en función de la razón molar etanol-agua (Γ): (a) $\Gamma = 0$, (b) $\Gamma = 0.06$, (c) $\Gamma = 0.92$. La inserción en la parte superior derecha de cada gráfica muestra una ampliación del pico NBE.

Tabla 5.3. Resultados del análisis de catodoluminiscencia (CL) realizado en He líquido (LHe) y a temperatura ambiente (RT)

Ethanol-water molar ratio, Γ		0	0	0.06	0.06	0.92	0.92
Concentration of growth solution		C_0	$C_0/4$	C_0	$C_0/4$	C_0	$C_0/4$
Liquid He temperature	Position of NBE peak	3.36 eV (369 nm)	3.37 eV (368 nm)	3.50 eV (354 nm)	3.49 eV (355 nm)	3.36 eV (369 nm)	3.36 eV (369 nm)
	FWHM of the NBE peak (nm)	6	8	15	19	6	9
	I_{DL}/I_{NBE} ratio	1/7	1/45	1/1	1/6	1/2	1/2
Room temperature	Position of NBE peak	3.23 eV (384 nm)	3.23 eV (384 nm)	3.36 eV (369 nm)	3.42 eV (363 nm)	3.27 eV (380 nm)	NA
	FWHM of the NBE peak (nm)	16	20	20	31	15	NA
	I_{DL}/I_{NBE} ratio	1/3	1/10	10/1	1/1	1/2	3/1

La Tabla N° 5.3 muestra los resultados del análisis de catodoluminiscencia (CL) realizado en He líquido (LHe) y a temperatura ambiente (RT) para las diferentes muestras crecidas utilizando diferentes razones molares etanol-agua (Γ) en la etapa inicial de generación de semillas y distintas concentraciones de la solución de crecimiento. También se muestra la posición del pico NBE y su ancho completo a la mitad del máximo (FWHM). I_{DL}/I_{NBE} es la razón entre la intensidad de los picos correspondientes a la emisión de nivel profundo (para longitudes de onda mayores que 450 nm) y NBE, respectivamente. Este valor es el promedio de diferentes mediciones en diferentes NRs. Para la muestra con $\Gamma = 0.92$ y $C_0/4$, la intensidad de CL era demasiado bajo para proporcionar un valor confiable de la banda prohibida E_g a partir del FWHM del pico de NBE.

5.4. Mojabilidad de las películas de NRs

El método empleado para caracterizar la mojabilidad de las películas delgadas es la determinación del ángulo de contacto. El ángulo de contacto del agua (WCA) en las diferentes películas de NRs de ZnO se determinó con un Rame-Hart 190, depositando gotas de agua de aproximadamente 50 μl con ayuda de una jeringa de vidrio. En algunos experimentos, las películas se iluminaron con UVA durante 1 ó 3 h antes de la medición del ángulo de contacto, usando dos tubos negros de luz Philips (15 W), colocados 30 cm por encima de las muestras, como una fuente de UVA. Las mediciones se realizaron inmediatamente después de la iluminación. Los controles, sin iluminación UVA (0 min) se midieron usando películas que no fueron expuestas directamente a la luz UVA. El ángulo de contacto del agua (Water contact angle, WCA) de las películas de NRs de ZnO crecidas a partir de capas semillas depositadas por SP sobre FTO está en el rango de 20-23°, mucho menor que para FTO (78°), lo que indica su carácter hidrófilo. Por otro lado, el ángulo de contacto de las películas de NRs crecidas a partir de capas semillas depositadas sobre FTO por SG tiende a cero a medida que el número de capas de sol aplicadas aumenta y el diámetro de los NRs disminuye. El ángulo de contacto de las películas de NRs que fueron iluminados previamente con UV-A son notablemente más bajos que los medidos en las películas no iluminadas. La respuesta de las películas de NRs a la iluminación UV-A depende del procedimiento de generación de la capa semilla. El WCA de las películas de NRs crecidas a partir de capas semillas depositadas por SG las cuales fueron iluminadas durante 1 h son mucho menores (<5°) que el WCA de las películas crecidas a partir de capas semillas depositadas por SP. El ángulo de contacto de las películas de NRs expuestos durante 3 h a iluminación UV-A fue inferior a 5° en todos los casos.

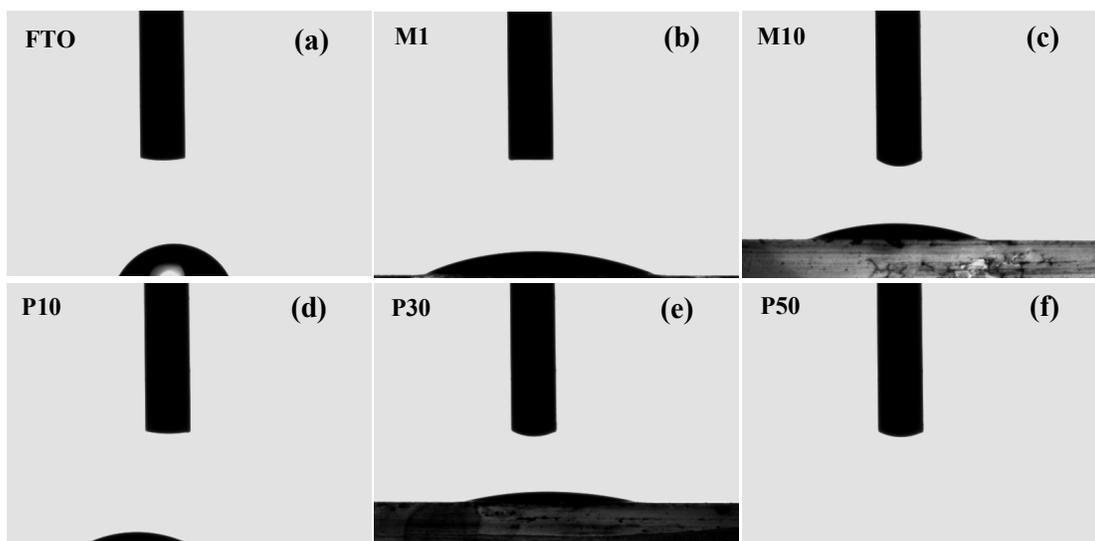


Figura 5.37. Angulo de contacto de las distintas películas de NRs sintetizadas.

Tabla 5.4. Medidas del ángulo de contacto.

MUESTRA		Angulo de contacto (°)		
		UV-A (0 min)	UV-A (60 min)	UV-A (180 min)
SP en FTO	FTO	78.8		
	$\Gamma=0.00$	20.1	17.1	<5
	$\Gamma=0.02$		11.4	<5
	$\Gamma=0.03$	23.5	13.5	<5
	$\Gamma=0.04$			
	$\Gamma=0.06$		11.9	<5
	$\Gamma=0.12$	21.2	11.1	<5
	$\Gamma=0.31$		12	<5
	$\Gamma=0.92$	23.1	10.4	<5
SG en FTO	P10	[11-50]	<5	<5
	P30	[14-23]	<5	<5
	50	[0-23]	<5	<5
SG en PET	PET	74-81		
	P10	23-29	<5	<5
	P30	0-5	<5	<5
	P50	0-10	<5	<5

El WCA en ZnO cristalino está típicamente en el rango de 29-33°, dependiendo de los planos cristalinos predominantes de las superficies expuestas [172, 173]. El mismo comportamiento hidrófilo se observó en películas de ZnO preparados por sol-gel [34] y,

en algunos casos, en películas de NRs de ZnO sintetizadas hidrotérmicamente [31,174], por lo general la hidrofiliidad se asocia a la presencia de OH en la superficie [37, 174]. Las películas de NRs preparadas en este trabajo muestran comportamiento hidrófilo con WCA muy por debajo del reportado para las matrices de ZnO cristalino, independientemente del método de preparación de las capas semillas (ver tabla 5.4). Este comportamiento superhidrófilo puede explicarse en términos de modelo de Wenzel [31, 175, 176] considerando que el agua penetra en los espacios libres entre los NRs con la asistencia de sus superficies ricas en OH. Por lo tanto, WCA disminuye a medida que la rugosidad de la superficie aumenta produciendo superficies superhidrófilas donde el agua moja toda la superficie rugosa, evitando burbujas de aire. Es interesante señalar que para las películas de NRs crecidos a partir de semillas depositas sobre FTO por SG, el WCA disminuye a medida que el número de capas de sol depositadas aumenta. Esto se relaciona con la mejor alineación de los NRs cuando el sustrato está mejor cubierto por semillas, dando lugar a una mayor exposición de los planos (0 0 2) hidrofílicos [172, 173]. En el caso de ZnO/PET, semillas depositadas por SG, el WCA disminuye notablemente cuando el número de capas de sol depositadas aumentó de 10 a 30 (ver tabla 5.4). Este resultado puede ser consecuencia de una mejor cobertura de la superficie de PET por las semillas de ZnO, que aumentan la densidad de nanorods de ZnO en la superficie, disminuyendo el efecto del sustrato en el WCA promedio.

En todos los casos, en bajo iluminación UVA el WCA disminuye a valores cercanos a cero (ver Tabla 5.4). Esto es una consecuencia de los pares electrón-hueco fotogenerados bajo iluminación [177], los cuales producen vacancias de oxígeno superficiales por reacción de los huecos con el oxígeno y los electrones con el Zn^{2+} . Ambos defectos superficiales inducen un incremento en el número de grupos hidroxilo superficial por adsorción disociativa de agua lo cual conduce a una superficie superhidrófila bajo iluminación UVA. Las películas de NRs, ya sea en FTO o en PET, crecidas a partir de capas semillas depositas por SG, muestran un comportamiento superhidrófilo con un menor tiempo de iluminación que aquellos crecidos a partir de capas semillas depositas por SP probablemente debido a su mayor rugosidad que permite que el agua puede llenar las ranuras de las películas lo que produce una interfase agua ZnO más grande con una densidad mayor OH en la superficie bajo iluminación UV [34].

5.5. Actividad Antibacterial

Las películas de NRs de ZnO sintetizadas sobre sustratos de vidrio conductor FTO y PET se utilizaron en la inactivación fotocatalítica de la bacteria *E. coli* en el agua. Los resultados de los ensayos de desinfección obtenidos, siguiendo el procedimiento descrito en 4.2.7, se muestran en las Figura 5.38 y 5.40. En las Figuras 5.38 y 5.40 se puede observar que la fuente de iluminación utilizada, con intensidad de 30 W/m² en el rango UV-A/B, tiene una influencia casi nula en la reducción de la población bacteriana (ver curvas fotólisis de las Figuras 5.38 y 5.40). De las mismas Figuras se observa, que en oscuridad (sin iluminación), no hay influencia de los NRs de ZnO sobre la viabilidad de las bacterias. Sin embargo, cuando las películas NRs son irradiadas, con iluminación UV, usando una lámpara OSRAM Ultravitalux, se observa claramente una degradación fotocatalítica efectiva de las bacterias en el agua, como puede verse en las Figuras 5.38 y 5.40. En el caso de las películas de NRs crecidos a partir de capas semillas depositadas por SP (Figura 5.38); las películas en las que se utilizaron soluciones precursoras con razones molares etanol a agua en el rango $\Gamma=0-0.03$ en la deposición de las capas de semillas, poseen las mejores actividades antibacterianas. Este hecho sigue la misma tendencia observada en las Figuras 5.5, 5.7 y 5.8, en las que las películas de NRs de ZnO crecidos a partir de capas de semillas dentro de ese rango de razones molares etanol a agua, presentan los NRs más delgados, con una mayor densidad de NRs, así como una mayor superficie disponible para conducir los procesos fotocatalíticos. De las películas de NRs crecidas a partir de semillas depositadas por SP, la mayor actividad fotocatalítica la presenta los NRs crecidos a partir de semillas preparadas por SP con $\Gamma=0.03$, la que tiene la mayor área efectiva y absorbancia UVA.

Por otro lado, en el caso de NRs crecidos sobre PET, como puede verse en la Figura 5.33, la más alta actividad fotocatalítica antibacteriana la tiene las películas de NRs de ZnO crecidas a partir de semillas depositadas por Dip Coating con 10 capas, 5 minutos de tratamiento químico del sustrato PET y un tratamiento térmico a 130 °C por 10 minutos después de la deposición de cada capa. Con estas películas la población viable de *E. coli* se redujo más de siete órdenes de magnitud. Estos resultados se correlacionan bastante bien con las muestras de NRs que tienen mayor número de rods por área, este hecho es coherente con la tendencia observada en la Figura 5.19.

Aunque los experimentos no se realizaron hasta la desinfección total del agua, la reducción de la población viable de *E. coli* fue de más de seis órdenes, desde una concentración inicial de 8×10^8 a 4×10^2 UFC/ml en el caso de NRs crecidos sobre FTO y siete órdenes de magnitud de 2.6×10^8 a 1×10^1 UFC/ml en el caso de NRs crecidos sobre PET. La desinfección total no se llevó a cabo porque la concentración inicial de bacterias fue muy alta con el fin de probar el rendimiento del material fotocatalítico y por la duración de los experimentos de fotocatalisis, es de esperar que con tan solo 30 minutos adicionales se logre la total desinfección. Sin embargo, la notable reducción de la población viable de *E. coli* indica que este material es muy promisorio para su aplicación en la desinfección del agua, incluso en agua con altas concentraciones de microorganismos. Otros autores reportaron total desinfección con ZnO en polvo y soportado, pero a partir de una concentración mucho más baja de *E. coli* (véase Baruah et al. [30] y Talebian et al. [29]).

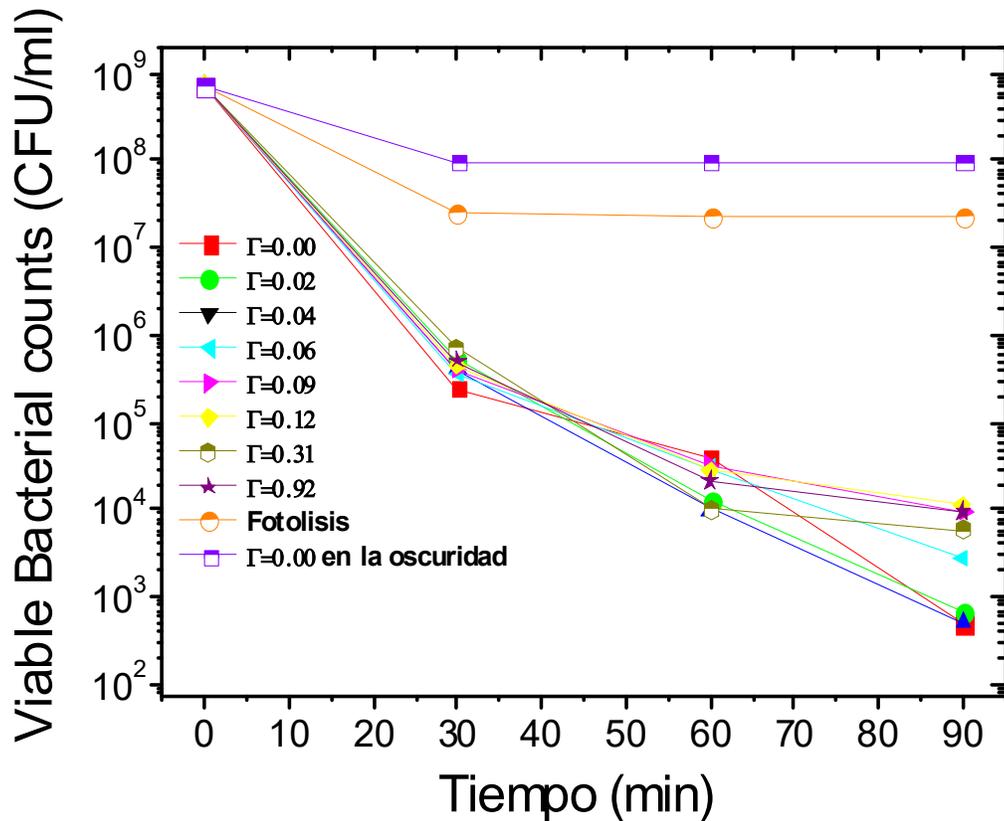


Figura 5.38. Resultados de los experimentos de degradación de *E. coli* de películas de NRs de ZnO sobre FTO en agua bajo irradiación UV.

Las películas de NRs de ZnO crecidas a partir de semillas depositadas por SP fueron analizadas mediante SEM después de los experimentos fotocatalíticos los resultados se muestran en la Figura 5.39. Como tendencia general no se observaron cambios entre las muestras después de los experimentos fotocatalíticos. Además, es interesante señalar que en todos los casos las bacterias fotocatalíticamente degradadas están presentes en la superficie de las películas de NRs de ZnO NRs. Experimentos a largo plazo están actualmente en desarrollo con el fin de probar la estabilidad mecánica de las películas de NRs de ZnO, así como el efecto de las bacterias fotocatalizadas en la eficiencia del catalizador.

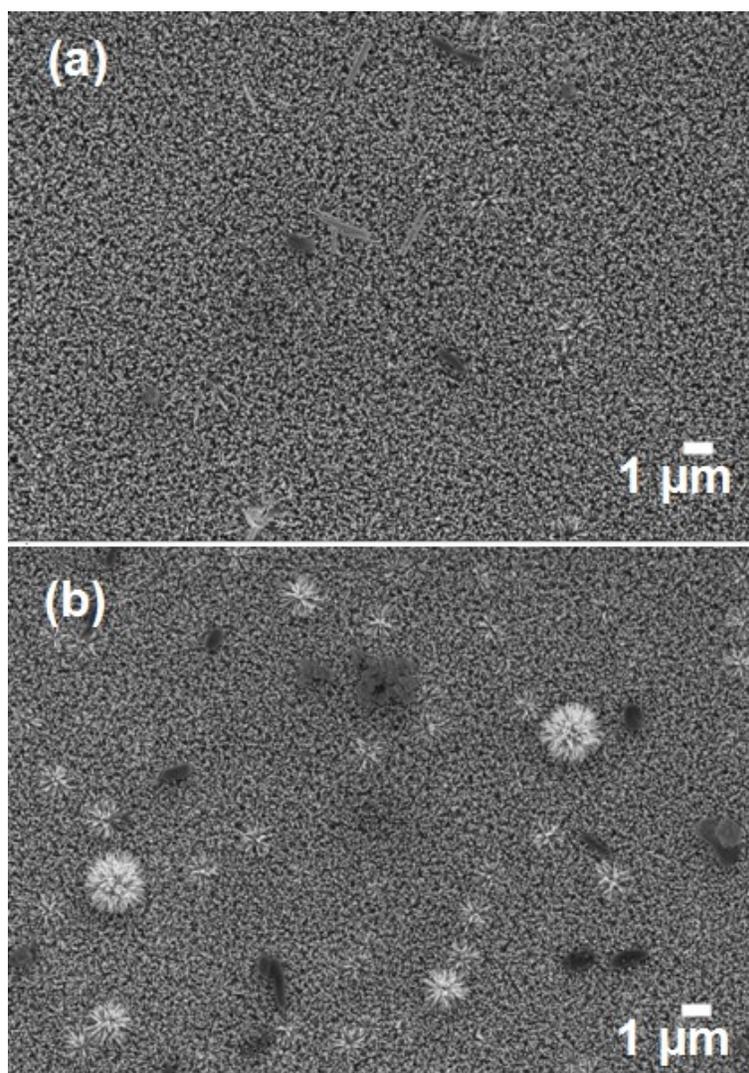


Figura 5.39. Imágenes SEM de películas de NRs de ZnO crecidas a partir de semillas depositadas por SP. a) $\Gamma = 0.06$, b) $\Gamma = 0.31$ después de los experimentos fotocatalíticos.

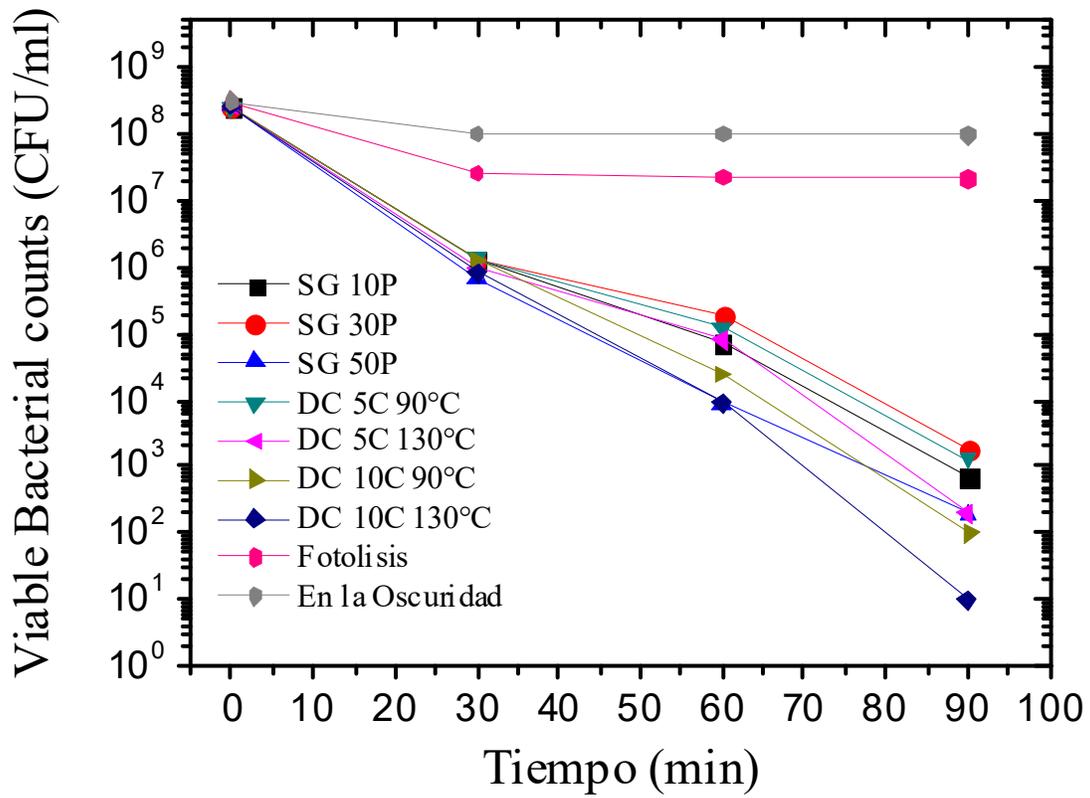


Figura 5.40. Resultados de los experimentos de degradación de *E. coli* de películas de NRs de ZnO sobre PET en agua bajo irradiación UV.

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se demuestra que la naturaleza de las semillas de ZnO y el proceso utilizado para generación de la capa de semillas tienen una fuerte influencia en las características de las películas de nanorods (NRs) de ZnO crecidas a partir de estas. Las capas de semillas depositadas por “Spray Pyrolysis” (SP) producen NRs cuyos diámetros dependen de la razón molar etanol/agua (Γ), mientras que las semillas depositadas por “Spray-Gel” (SG) producen arreglos no homogéneos de NRs con una textura definida por la densidad de semillas, así como por su distribución más compacta a lo largo de la superficie donde el solvente se evapora según el modelo de “gota de café”. Con el fin de obtener un crecimiento de NRs perpendicular a la superficie, es necesario alcanzar una alta densidad de semillas; esta condición se cumple fácilmente en toda la superficie de los sustratos de FTO donde las capas de semillas son depositadas por SP, mientras que esto mismo se consigue en los anillos definidos por el borde de las gotas producidas por SG. En otras palabras, bajo condiciones de cinética de crecimiento lento, la naturaleza de las semillas y el proceso utilizado para la generación de las capas de semillas permite afinar la textura de las películas de NRs de ZnO. Además se debe indicar que la densidad de los diferentes defectos, tal como se comprueba por los espectros de fotoluminiscencia y el tamaño de los cristalitas son independientes del proceso empleado para generar las capas de semillas.

La alta densidad de hidroxilos superficiales derivados de la solución de crecimiento alcalina produce películas con superficies hidrófilas que se convierten fácilmente en superhidrófilas cuando se irradian con UVA.

Aunque a partir de capas de semillas generadas por SP se obtienen películas de NRs más homogéneas y mejor alineadas, el método SG permite la generación de capas de semillas a bajas temperaturas sobre materiales termosensibles como tereftalato de polietileno (PET). Esto permite la posibilidad de obtener películas de NRs de ZnO sobre diferentes sustratos poliméricos con distintas formas y gran área superficial para el diseño de fotocatalizadores flexibles, ya sea para la degradación de contaminantes o para la conversión de energía solar.

Finalmente en este trabajo se demostró que las películas de NRs de ZnO sintetizadas

sobre sustratos de vidrio conductor FTO o PET presentan una efectiva actividad fotocatalítica frente a la bacteria *E. coli* en agua. En el caso de las películas de NRs crecidos a partir de semillas depositadas por SP. Las películas crecidas a partir de semillas depositadas por SP con soluciones precursoras con razones molares etanol a agua en el rango $\Gamma=0-0.03$ poseen las mejores actividades antibacterianas. Estos resultados se correlacionan bien con las muestras que tienen los NRs con diámetros más delgados y mayor área superficial efectiva. La mayor actividad fotocatalítica la presentan las muestras crecidas a partir de semillas preparadas por SP con $\Gamma=0.03$, la cual presenta la mayor área efectiva y absorvancia UVA con una reducción de la población viable de *E. coli* de más de seis órdenes de magnitud.

Por otro lado, en el caso de NRs crecidos sobre PET, la más alta actividad fotocatalítica antibacteriana la tienen las películas de NRs de ZnO crecidas a partir de semillas depositadas por Dip Coating con 10 capas, 5 minutos de tratamiento químico del sustrato PET y un tratamiento térmico a 130 °C por 10 minutos después de la deposición de cada capa. Con estas películas la población viable de *E. coli* se redujo más de siete órdenes de magnitud. Estos resultados se correlacionan bien con las muestras de NRs que tienen mayor número de rods por área.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Kalogirou, S. A. Seawater desalination using renewable energy sources, *Prog. Energy Combust. Sci.* 2005, 31, 242.
- [2]. Shiklamov, I. "World Water Resources. A New Appraisal and Assessment for the 21st century" A Summary of the Monograph World Water Resources prepared in the Framework of the International Hydrological Programme, 1998.
- [3]. O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 1993, 93, 671-698.
- [4]. C. P. Huang, Ch. Dong, Z. Tang, Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Management*, 1993, 13, 361-377.
- [5]. US/EPA Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R-98/004 (1998).
- [6]. The AOT Handbook, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario (1996).
- [7]. J. R. Bolton, S. R. Cater, *Aquatic and Surface Photochemistry*, 467-490.
- [8]. W. H. Glaze, Drinking-water treatment with ozone, *Environ. Sci. Technol.*, 1987, 21, 224-230.
- [9]. W. H. Glaze, J. W. Kang y D. H. Chapin, *Ozone Sci. & Technol.*, 1987, 9, 335-352.
- [10]. A. Fujishima, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 1972, 238, 37.
- [11]. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, *Science*, 2001, 293, 269.
- [12]. S. In, A. Orlov, R. Berg, F. Garcia, S. Pedrosa-Jimenez, M. S. Tikhov, D. S. Wright, R. M. Lambert, Effective Visible Light-Activated B-Doped and B, N Codoped TiO₂ Photocatalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 13790.
- [13]. H. Reiche, W. W. Dunn, A. J. Bard, Heterogeneous photocatalytic and photosynthetic deposition of copper on Titanium dioxide and tungsten (VI) oxide powders, *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 2248.
- [14]. C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider, and H. Kalt, 65 years of ZnO research – old and very recent results, *Phys. Status Solidi B*, 2010, 247, 1424.

- [15]. R.T. Senger and K.T. Bajaj, Optical properties of confined polaronic excitons in spherical ionic quantum dots, *Phys. Rev. B*, 2002, 68, 045313.
- [16]. G.-C. Yi, C. Wang and W. Il Park, ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications, *Semiconduc. Sci. Technol.*, 2005, 20, S22.
- [17]. T. Makino, K. Tamura, C.H. Chia, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo and H. Koinuma, Optical properties of ZnO: Al epilayers: Observation of room-temperature many-body absorption-edge singularity, *Phys. Rev. B*, 2002, 65, 121201.
- [18]. X.F. Duan, Y. Huang, R. Agarwal and C.M. Lieber, Single-nanowire electrically driven lasers, *Nature*, 2003, 421, 241.
- [19]. C. Sheng, W. Guoping, Z. Weihang, L. Yuqing, C. Leonid, Z. Jianze, K. Jieying, L. Lin, R. Jingjian and L. Jianlin, Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires, *Nature Nanotech.*, 2011, 6, 506.
- [20]. Wang Z. L., Nanostructures of zinc oxide, *Materials Today*, 2004, 7, 26-33
- [21]. Luo L., Lv G., Li B., Hu X., Jin L., Wang J. and Tang Y., Formation of aligned ZnO nanotube arrays by chemical etching and coupling with CdSe for photovoltaic application. *Thin Solid Films*, 2010, 518, 5146-5152.
- [22]. Elias J., Tena-Zaera R. and Lévy-Clément C., Electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, 621, 171-177.
- [23]. Hari P., Baumer M., Tennyson W.D. and Bumm L.A., ZnO nanorod growth by chemical bath method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354, 2843-2848.
- [24]. Wang G., Da Ch., Hao Z., Jin Z. and Jinghong Li., Tunable Photocurrent Spectrum in Well-Oriented Zinc Oxide Nanorod Arrays with Enhanced Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112, 8850-8855.
- [25]. Rodríguez J., Paraguay-Delgado F., López A., Alarcón J. and Estrada W., Synthesis and characterization of ZnO nanorod films for photocatalytic disinfection of contaminated water. *Thin Solid Films*, 2010, 519, 729-735.
- [26]. Alarcón J., Ponce S., Paraguay Delgado F. and Rodriguez J., Effect of γ -irradiation on the growth of ZnO nanorod films for photocatalytic disinfection of contaminated water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 364, 49-55.
- [27]. Liu H. L. and Yang C. K., Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* and *Lactobacillus helveticus* by ZnO and TiO₂ activated with ultraviolet light. *Process Biochemistry*, 2003, 39, 475-481.
- [28]. Jaisai M., Baruah S. and Dutta J., Paper modified with ZnO nanorods –

- antimicrobial studies. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2012, 3, 684-691.
- [29]. Talebian N., Amininezhad S. M. and Doudi M., Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2013, 120, 66-73.
- [30]. Baruah S., Jaisaia M. and Dutta J., Development of a visible light active photocatalytic portable water purification unit using ZnO nanorods. *Catalysts Science and Technology*, 2012, 2, 918-921.
- [31]. M. Guo, P. Diao, S. Cai, Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions, *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178, 1864.
- [32]. Z. Zhou, Y. Zhao, Z. Cai, Low-temperature growth of ZnO nanorods on PET fabrics with two-step hydrothermal method, *Applied Surface Science*, 2010, 256, 4724.
- [33]. Y.I. Jeong, C.M. Shin, J.H. Heo, H. Ryu, W.J. Lee, J.H. Chang, C.S. Son, J. Yun, Effects of growth duration on the structural and optical properties of ZnO nanorods grown on seed-layer ZnO/polyethylene terephthalate substrates, *Applied Surface Science*, 2011, 257, 10358.
- [34]. J. Lü, K. Huang, X. Chen, J. Zhu, F. Meng, X. Song, Z. Sun, Reversible wettability of nanostructured ZnO thin films by sol-gel method, *Applied Surface Science*, 2010, 256, 4720.
- [35]. S.-H. Yi, S.-K. Choi, J.-M. Jang, J.-A. Kim, W.-G. Jung, Low-temperature growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition, *Journal of Colloid Interface Science*, 2007, 313, 705.
- [36]. S. Ma, R. Li, C. Lv, W. Xu, X. Gou, Facile synthesis of ZnO nanorod arrays and hierarchical nanostructures for photocatalysis and gas sensor applications, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192, 730.
- [37]. R.B. Peterson, C.L. Fields, B.A. Gregg, Epitaxial Chemical Deposition of ZnO Nanocolumns from NaOH Solutions, *Langmuir*, 2004, 20, 5114.
- [38]. J. Yang, J. Lang, C. Li, L. Yang, Q. Han, Y. Zhang, D. Wang, M. Gao, X. Liu, Effects of substrate on morphologies and photoluminescence properties of ZnO nanorods, *Applied Surface Science*, 2008, 255, 2500.
- [39]. C.C. Ting, C.H. Li, C.Y. Kuo, C.C. Hsu, H.C. Wang, M.H. Yang, Compact and vertically-aligned ZnO nanorod thin films by the low-temperature solution method, *Thin Solid Films*, 2010, 518, 4156.
- [40]. Y.-K. Tseng, C.-J. Huang, H.-M. Cheng, I.-L. Lin, K.-S. Liu, I.-C. Chen,

Characterization and Field-Emission Properties of Needle-like Zinc Oxide Nanowires Grown Vertically on Conductive Zinc Oxide Films, *Advanced Functional Materials*, 2003, 13, 811.

[41]. Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T.J. Marks, R.P.H. Chang, Fabrication of ZnO Nanorods and Nanotubes in Aqueous Solutions, *Chemistry of Materials*, 2005, 17, 1001.

[42]. H. Yu, Z. Zhang, M. Han, X. Hao, F. Zhu, A General Low-Temperature Route for Large-Scale Fabrication of Highly Oriented ZnO Nanorod/Nanotube Arrays, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127, 2378.

[43]. D. Byrne, E. McGlynn, M.O. Henry, K. Kumar, G. Hughes, A novel, substrate independent three-step process for the growth of uniform ZnO nanorod arrays, *Thin Solid Films*, 2010, 518, 4489.

[44]. J. Rodríguez, F. Paraguay-Delgado, A. López, J. Alarcón, W. Estrada, *Thin Solid Films*, 2010, 519, 729.

[45]. C. Luyo, I. Fábregas, L. Reyes, J.L. Solís, J. Rodríguez, W. Estrada, R.J. Candal, Synthesis and characterization of ZnO nanorod films for photocatalytic disinfection of contaminated water, *Thin Solid Films*, 2007, 516, 25.

[46]. A. Medina, J.L. Solís, J. Rodríguez, W. Estrada, Synthesis and characterization of rough electrochromic phosphotungstic acid films obtained by spray-gel process, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, 80, 473.

[47]. C. Jagadish, S. J. Pearton, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications*, Publisher: Elsevier Science, 1 edition.

[48]. A. B. M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y. W. Ok, T. Y. Seong, Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs (001) substrates with ZnS buffer layers, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76, 550.

[49]. S. K. Kim, S. Y. Seong, C. R. Cho, Structural reconstruction of hexagonal to cubic ZnO films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by annealing, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82, 562.

[50]. C. H. Bates, W. B. White, R. Roy, *New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide*, *Science*, 1962, 137, 993.

[51]. J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin, A. C. Hess, LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO, *Phys. Rev. B*, 2000, 62, 1660.

[52]. S. Singh, P. Thiyagarajan, K. M. Kant, D. Anita, S. Thirupathiah, N. Rama, B. Tiwari, M. Kottaisamy and M. S. R. Rao, Structure, microstructure and physical

- properties of ZnO based materials in various forms: bulk, thin film and nano, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, 40, 6312-6327.
- [53]. S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, Recent progress in processing and properties of ZnO, *Progress in Materials Science*, 2005, 50, 293-340.
- [54]. D. Florescu, L. G. Mourouk, F. H. Pollack, D. C. Look, G. Cantwell, X. Li, High spatial resolution thermal conductivity of bulk ZnO (0001), *J Appl Phys.*, 2002, 91, 890-892.
- [55]. R. A. Powell, W. E. Spicer, and J. C. McMennamin, Location of the Zn 3d states in ZnO, *Phys. Rev. Lett.*, 1971, 27, 97-100.
- [56]. U. Rössler, Energy bands of hexagonal II-VI semiconductors, *Phys. Rev.*, 1969, 184, 733-738.
- [57]. S. Bloom, I. Ortenburger, Pseudopotential band structure of ZnO, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1973, 58, 561-566.
- [58]. M. Oshikiri, F. Aryasetiawan, Band gaps and quasiparticle energy calculations on ZnO, ZnS, and ZnSe in the zinc-blende structure by the GW approximation, *Phys. Rev. B*, 1999, 60, 10754-10757.
- [59]. M. Usuda, N. Hamada, T. Kotani, M. van Schilfgaarde, All-electron GW calculation based on the LAPW method: application to wurtzite ZnO, *Phys. Rev. B*, 2002, 66, 125101.
- [60]. P. Schröer, P. Krüger, and J. Pollmann, First-principles calculation of the electronic structure of the wurtzite semiconductors ZnO and ZnS, *Phys. Rev. B*, 1993, 47, 6971-6980.
- [61]. D. Vogel, P. Krüger and J. Pollmann, Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials, *Phys. Rev. B*, 1995, 52, R14316-R14319.
- [62]. D.W. Langer and C. J. Vesely, Electronic Core Levels of Zinc Chalcogenides, *Phys. Rev. B*, 1970, 2, 4885-4892.
- [63]. L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, and D. A. Shirley, Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from x-ray photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 1974, 9, 600-621
- [64]. C. L. Dong, C. Persson, L. Vayssieres, A. Augustsson, T. Schmitt, M. Mattesini, R. Ahuja, C. L. Chang, and J.-H. Guo, Electronic structure of nanostructured ZnO from x-ray absorption and emission spectroscopy and the local density approximation, *Phys. Rev. B*, 2004, 70, 195325.

- [65]. B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A. V. Rodina, Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO, *Phys. Stat. Sol.*, 2004, 241, 231-260.
- [66]. P. H. Kasai, Electron spin resonance studies of donors and acceptors in ZnO, *Phys. Rev.*, 1963, 130, 989-995.
- [67]. K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B.E. Gnade, Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders, *J. Appl. Phys.*, 1996, 79, 7983-7990.
- [68]. S. Yamauchi, Y. Goto, and T. Hariu, Photoluminescence studies of undoped and nitrogen-doped ZnO layers grown by plasma-assisted epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 2004, 260, 1-6.
- [69]. M. Liu, A. H. Kitai, and P. Mascher, Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese, *J. Lumin.*, 1992, 54, 35-42.
- [70]. E. G. Bylander, Surface effects on the low-energy cathodoluminescence of zinc oxide, *J. Appl. Phys.*, 1978, 49, 1188-1195.
- [71]. X. Yang, G. Du, X. Wang, J. Wang, B. Liu, Y. Zhang, D. Liu, D. Liu, H. C. Ong, and S. Yang, Effect of post-thermal annealing on properties of ZnO thin film grown on c-Al₂O₃ by metal-organic chemical vapor deposition, *J. Cryst. Growth*, 2003, 252, 275-278.
- [72]. J. Zhong, A. H. Kitai, P. Mascher, and W. Puff, The Influence of Processing Conditions on Point Defects and Luminescence Centers in ZnO, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140, 3644-3649.
- [73]. K. Johnston, M. O. Henry, D. M. Cabe, T. Agne, and T. Wichert, Proceedings of the Second Workshop on "SOXESS European Network on ZnO, 27-30 October 2004, Caernarfon, Wales, UK.
- [74]. R. Dingle, Luminescent transitions associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting zinc oxide, *Phys. Rev. Lett.*, 1969, 23, 579-581.
- [75]. B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and A. V. Rodina, Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO, *phys. stat. sol. (b)*, 2004, 241, 231-260.
- [76]. Zhang Y, Wang N, Gao S, He R, Miao S, Liu J, Zhu J and Zhang X, A simple

- method to synthesize nanowires, *Chem. Mater.*, 2002, 14, 3564.
- [77]. Yao B D, Chan Y F and Wang N, Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81, 757.
- [78]. Z. L. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications *J. Phys. Condens. Matter*, 2004, 16, R829.
- [79]. Wang Z. L., Nanostructures of zinc oxide, *Mater. Today*, 2004, 7, 26.
- [80]. Wang Y W, Zhang L D, Wang G Z, Peng X S, Chu Z Q and Liang C. H., Catalytic growth of semiconducting zinc oxide nanowires and their photoluminescence properties *J. Cryst. Growth*, 2002, 234, 171
- [81]. Yang P. D., Yan H. Q., Mao S., Russo R., Johnson J., Saykally R., Morris N., Pham J, He R. R and Choi H J 2002 Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties, *Adv. Funct. Mater.*, 2002, 12, 323.
- [82]. Li S. Y., Lee C. Y. and Tseng T. Y., Copper-catalyzed ZnO nanowires on silicon (1 0 0) grown by vapor-liquid-solid process, *J. Cryst. Growth*, 2003, 247, 357.
- [83]. D. C. Kim, S. K. Mohanta, H. K. Cho, Vertically Aligned Ultrathin ZnO Nanowires Formed by Homobuffer: Growth Evolution and Emission Properties, *Cryst. Growth and Design*, 2009, 9, 4725.
- [84]. F. Falyouni, L. Benmamas, C. Thiandoume, J. Barjon, A. Lusson, P. Galtier, V. Sallet, Metal organic chemical vapor deposition growth and luminescence of ZnO micro- and nanowires, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2009, 27, 1662.
- [85]. R. E. Marotti, D.N. Guerra, C. Bello, G. Machado, E.A. Dalchiele, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential, 2004, 82, 85.
- [86]. M. H. Wong, A. Berenov, X. Qi, M. J. Kappers, Z. H. Barber, B. Illy, Z. Lockman, M. P. Ryan and J. L. MacManus-Driscoll, Electrochemical growth of ZnO nano-rods on polycrystalline Zn foil, *Nanotechnology*, 2003, 14, 968.
- [87]. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 69
- [88]. Herrmann, J. M. *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, *Catal. Today*, 1999, 53, 115.
- [89]. Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 735.
- [90]. A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis: fundamentals and applications*, Bkc, Inc. Koyo printing Co., Ltd, Japan, 1999.

- [91]. T. Sakata and T. Kawai, Photosynthesis with semiconductor powders, chapter 10 in *Energy resources through photochemistry and Catalysis* ed. Michael Grätzel, Academic Press Inc, USA, 1983.
- [92]. Roel van de Krol, Michael Grätzel, *Photoelectrochemical Hydrogen Production, Electronic Materials: Science & Technology*, Springer 2011.
- [93]. J. M. Herrmann. Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea.
- [94]. X. Chen, S. S. Mao, *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2891.
- [95]. A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*, *Surf. Sci. Rep.*, 2008, 63, 515.
- [96]. A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L.P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, H. Arakawa, G. Fujihashi, *Dye Sensitization of Nanocrystalline Titanium Dioxide with Square Planar Platinum (II) Diimine Dithiolate Complexes*, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 5371.
- [97]. K. Rajeshwar, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, *Semiconductor-Based Composite Materials: Preparation, Properties, and Performance*, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 2765.
- [98]. Brus, L.E.: Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites – the size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.*, 1984, 80, 4403–4409.
- [99]. Brus, L.: Electronic wave-functions in semiconductor clusters – experiment and theory. *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 2555-2560.
- [100]. Enright B., Fitzmaurice D., Spectroscopic determination of electron and hole effective masses in a nanocrystalline semiconductor film, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 1027–1035.
- [101]. Lin, K.F., Cheng, H.M., Hsu, H.C., Lin, L.J., Hsieh, W.F.: Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 409, 208-211.
- [102]. H. Q. Le, S. J. Chua, Y. W. Koh, K. P. Loh, and E. A. Fitzgerald, Systematic studies of the epitaxial growth of single-crystal ZnO nanorods on GaN using hydrothermal synthesis, *J. Cryst. Growth*, 2006, 293, 36.
- [103]. C. B. Tay and S. J. Chua, Investigation of morphology and photoluminescence of hydrothermally grown ZnO nanorods grown on substrates pre-coated with ZnO

- nanoparticles, *Adv. Mater. Res.*, 2008, 31, 199.
- [104]. C. B. Tay, H. Q. Le, S. J. Chua, and K. P. Loh, Empirical model for density and length prediction of ZnO nanorods on GaN using hydrothermal synthesis, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154, K45.
- [105]. L. Vayssieres, Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions, *Adv. Mater.*, 2003, 15, 464.
- [106]. S. Yamabi and H. Imai, Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions, *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 3773.
- [107]. J. H. Kim, E.-M. Kim, D. Andeen, D. Thomson, S. P. Denbaars, and F. F. Lange, Growth of heteroepitaxial ZnO thin films on GaN-buffered Al₂O₃ (0001) substrates by low-temperature hydrothermal synthesis at 90°C, *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 463.
- [108]. X. Y. Zhang, J. Y. Dai, H. C. Ong, N. Wang, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, Hydrothermal synthesis of oriented ZnO nanobelts and their temperature dependent photoluminescence, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 393, 17.
- [109]. M. Wang, ZnO nanostructures grown by low temperature methods, PhD thesis, Singapore MIT Alliance (Advanced Materials for Micro- and Nano-Systems), National University of Singapore, 2010, Chapter 6, p. 143.
- [110]. J.W. Gibbs, *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*, Collected Works (Longmans Green, New York 1928)
- [111]. H.A. Meirs, F. Isaac, The spontaneous crystallization, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1987, 79, 322–325.
- [112]. Govindhan Dhanaraj, Kullaiyah Byrappa, Vishwanath (Vish) Prasad, Michael Dudley, *Crystal Growth Techniques and Characterization: An Overview*, Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2010, 3-16.
- [113]. Guozhong Cao, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*, Imperial College Press, 2004, 51-96.
- [114]. T. Sahoo, J. H. Choi, J.W. Yoo, Y. T. Yu, S. R. Jeon, J. H. Baek, H. D. Yoon, S. M. Hwang, and I. H. Lee, Hydrothermal growth of ZnO nanorods on a-plane GaN/sapphire template, *J. Cryst. Growth* 2010, 312, 2857.
- [115]. S. A. Morin, and S. Jin, Screw dislocation-driven epitaxial solution growth of ZnO nanowires seeded by dislocations in GaN substrates, *Nano Lett.* 2010, 10, 3459.

- [116]. T. L. Sounart, J. Liu, J. A. Voigt, J. W. P. Hsu, E. D. Spoerke, Z. Tian and Y. B. Jiang, Sequential Nucleation and Growth of Complex Nanostructured Films, *Advanced Functional Materials*, 2006, 16, 335-344.
- [117]. Thomas L. Sounart, Jun Liu, James A. Voigt, Mae Huo, Erik D. Spoerke, and Bonnie McKenzie, Secondary Nucleation and Growth of ZnO, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 15786-15793.
- [118]. J. Zang, C. M. Li, X. Cui, J. Wang, X. Sun, H. Dong and C. Q. Sun, Tailoring Zinc Oxide Nanowires for High Performance Amperometric Glucose Sensor. *Electroanalysis*, 2007, 19, 1008-1014.
- [119]. Reichle, R. A., McCurdy, K. G. and Hepler, L. G., Zinc hydroxide: solubility product and hydroxy-complex stability constants from 12.5-75°C. *Can. J. Chem.*, 1975, 53, 3841-3845.
- [120]. M. A. Verges, A. Mifsud, and C. J. Serna, Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1990, 86, 959.
- [121]. L. Vayssieres, Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 2001, 3350.
- [122]. K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway, and P. O'Brien, Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 2575.
- [123]. L. Vayssieres, on the thermodynamic stability of metal oxide nanoparticles in aqueous solutions, *Int. J. Nanotechnology*, 2005, 2, 411.
- [124]. C. B. Tay, H. Q. Le, S. J. Chua, and K. P. Loh, Empirical Model for Density and Length Prediction of ZnO Nanorods on GaN Using Hydrothermal Synthesis, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154, K45-K50
- [125]. Demianets, L. N.; Kostomarov, D. V. Mechanism of zinc oxide single crystal growth under hydrothermal conditions, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2001, 26, 193-198.
- [126]. Dem'yanets, L. N.; Kostomarov, D. V.; Kuzmina, I. P., Chemistry and kinetics of ZnO growth from alkaline hydrothermal solutions. *Inorg. Mater.*, 2002, 38, 124-131.
- [127]. Yamabi S., Imai H., Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions. *J. Mater. Chem.* 2002, 12, 3773-3778.
- [128]. Kawska A., Duchstein P., Hochrein O., Zahn D., Atomistic mechanisms of ZnO aggregation from ethanolic solution: Ion association, proton transfer, and self-organization. *Nano Lett.* 2008, 8, 2336-2340.

- [129]. Zhang J., Sun L. D., Yin J. L., Su H. L., Liao C. S., Yan C. H., Control of ZnO morphology via a simple solution route. *Chem. Mater.* 2002, 14, 4172-4177.
- [130]. Cao H. L., Qian X. F., Gong Q., Du W. M., Ma, X. D., Zhu, Z. K. Shape- and size-controlled synthesis of nanometer ZnO from a simple solution route at room temperature. *Nanotechnology*, 2006, 17, 3632-3636.
- [131]. Tang Q., Zhou W. J., Shen J. M., Zhang W., Kong L. F., Qian Y. T., A template-free aqueous route to ZnO nanorod arrays with high optical property. *Chem. Commun.* 2004, 712-713.
- [132]. Boyle D. S., Govender K., O'Brien P., Novel low temperature solution deposition of perpendicularly orientated rods of ZnO: Substrate effects and evidence of the importance of counter-ions in the control of crystallite growth. *Chem. Commun.* 2002, 80-81.
- [133]. Vayssieres, L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions. *Adv. Mater.* 2003, 15, 464-466.
- [134]. Ashfold M. N. R., Doherty R. P., Ndifor-Angwafor N. G., Riley, D. J., Sun, Y. The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures, *Thin Solid Films*, 2007, 515, 8679-8683.
- [135]. Diana Montenegro, Tesis Doctoral Crecimiento Cristalino de nano y microestructuras de ZnO mediante PVD y MOCVD.
- [136]. Jin Zhong Zhang, optical properties and spectroscopy of nanomaterials. World Scientific Publishing Company, Incorporated, 2009
- [137]. Juan Rodriguez, Roberto J. Candal, Jose Solis, Walter Estrada y Miguel A. Blesa, El fotocatalizador: sintesis, propiedades y limitaciones.
- [138]. A. Medina, J.L. Solis, J. Rodriguez, W. Estrada, Synthesis and characterization of rough electrochromic phosphotungstic acid Films obtained by spray-gel process, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, 80, 473-481.
- [139]. J. L. Solis, J. Rodriguez, and W. Estrada, Highly porous thin films obtained by spray-gel technique, *phys. stat. sol.*, 2004, 2370-2374.
- [140]. Clemente Luyo, Ismael Fábregas, L. Reyes, José L. Solís, Juan Rodríguez, Walter Estrada, Roberto J. Candal, SnO₂ thin-films prepared by a spray-gel pyrolysis: Influence of sol properties on film morphologies, *Thin Solid Films*, 2007, 516, 25-33
- [141]. M. Quintana, J. Rodríguez, J. Solis, W. Estrada, The influence of the ethanol-water molar ratio in the precursor solution on morphology and photocatalytic activity of pyrolytic ZnO films, *Photochemistry and Photobiology*, 2005, 81, 783-788.

- [142]. Frédéric Caillaud, Agnès Smith and Jean-François Baumard, Effect of pH of the Solution on the Deposition of Zinc Oxide Films by Spray Pyrolysis, *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76, 998-1002.
- [143]. A. Maldonado, R. Asomoza, J. Cañetas-Ortega, E.P. Zironi, R. Hernandez, R. Patiño, O. Solorza-Feria, Effect of the pH on the physical properties of ZnO: In thin films deposited by spray pyrolysis, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1999, 57, 331-344.
- [144]. G.L. Mar, P.Y. Timbrell, R.N. Lamb, Factors influencing the chemical vapor deposition of oriented ZnO films using Zinc Acetate, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 1890-1896
- [145]. D. F. Paraguay, L. W. Estrada, D. R. Acosta, M. E. Andrade and Miki Yoshida, Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 1999, 350, 192.
- [146]. Detlef W. Bahnemann, Claudius Kormann, and Michael R. Hoffmann, Preparation and Characterization of Quantum Size Zinc Oxide: A Detailed Spectroscopic Study, *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 3789-3798.
- [147]. U. Koch, A. Fojtik, H. Weller and A. Henglein, Photochemistry of semiconductor colloids preparation of extremely small ZnO particles, fluorescence phenomena and size quantization effects, *Chemical Physics Letters*, 1985, 122, 507
- [148]. Zeshan Hu, José F. Herrera Santos, Gerko Oskam, Peter C. Searson, Influence of the reactant concentrations on the synthesis of ZnO nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 288, 313–316.
- [149]. Zeshan Hu, Gerko Oskam, and Peter C. Searson, Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 263, 454–460.
- [150]. <http://imagej.nih.gov/ij/>
- [151]. International Center for Diffraction Data, 2011. File 00-001-1136.
- [152]. International Center for Diffraction Data, 2011, File 03-065-0523.
- [153]. M.-C. Jeong, S.-W. Lee, J.-M. Seo and J.-M. Myoung, The effect of stacking fault formation on optical properties in vertically aligned ZnO nanowires, *Nanotechnology*, 2007, 18, 305701.
- [154]. F. Urbach, The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids, *Phys. Rev.*, 1953, 92, 1324.
- [155]. I. Hamberg, C.G. Granqvist, K.-F. Berggren, B.E. Sernelius and L. Engstrom, Band-gap widening in heavily Sn-doped In₂O₃, *Phys. Rev. B*, 1984, 30, 3240.

- [156]. S.A. Bilmes, P. Mandelbaum, F. Alvarez, N. Victoria, Surface and Electronic Structure of Titanium Dioxide Photocatalysts, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 9851.
- [157]. V. Srikant, D R. Clarke, on the optical band gap of zinc oxide, *Journal of Applied Physics*, 1998, 83, 5447.
- [158]. D.H. Zhang, Q.P. Wang, Z.Y. Xue, Photoluminescence of ZnO films excited with light of different wavelength, *Applied Surface Science*, 2003, 207, 20.
- [159]. L. Zhao, J.-S. Lian, Y.H. Liu, Q. Jian, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18, 145.
- [160]. C.H. Tsai, W.C. Wang, F.L. Jenq, C.C. Liu, C.L Hung, M.P. Hounq, Surface modification of ZnO film by hydrogen peroxide solution, *Journal of Applied Physics*, 2008, 104, 053521.
- [161]. L. Shalish, H. Temkin, V. Narayanamurti, Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires, *Physical Review B*, 2004, 69, 245401.
- [162]. A. Ghosh, N.G. Deshpande, Y.G. Gudage, R.A Joshi, A.A. Sagade, D.M. Phase, R. Sharma, Effect of annealing on structural and optical properties of zinc oxide thin film deposited by successive ionic layer adsorption and reaction technique, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 469, 56.
- [163]. M. Priya, R.S. Yadav, AC. Pandey, Growth mechanism and photoluminescence property of flower-like ZnO nanostructures synthesized by starch-assisted sonochemical method, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17, 560.
- [164]. A.K. Singh, V. Viswanath, V.C. Janu, Synthesis, effect of capping agents, structural, optical and photoluminescence properties of ZnO nanoparticles, *Journal of Luminescence*, 2009, 129, 874.
- [165]. X.Q. Wei, B Y. Man, M. Liu, C.S. Xue, HZ. Zhuang, C. Yang, Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N₂ and O₂, *Physica B: Condensed Matter*, 2007, 388, 145.
- [166]. Y. Zhao, Z. Li, Z. Lv, X. Liang, J. Min, L. Wang, Y. Shi, *Materials Research Bulletin*, 2010, 45, 1046-1050.
- [167]. (a) M.A. Reshchikov, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, J. Xie, B. Hertog and A. Osinsky, *Physica B*, 2007, 358, 401-402.
- [168]. A. Schleife, C. Rodl, F. Fuchs, K. Hannewald and F. Bechstedt, Optical Absorption in Degenerately Doped Semiconductors: Mott Transition or Mahan Excitons?, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107, 236405.
- [169]. A. Janotti, Chris G. Van de Walle, Native point defects in ZnO, *Phys. Rev. B*,

2007, 76, 165202.

[170]. Yano Y.F., Correlation between surface and bulk structures of alcohol–water mixtures, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, 284, 255.

[171]. G. Hodes, Semiconductor and ceramic nanoparticle films deposited by chemical bath deposition, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 2181.

[172]. Y. Masuda, N. Kinoshita, F. Sato, K. Koumoto, Site-Selective Deposition and Morphology Control of UV- and Visible-Light-Emitting ZnO Crystals, *Crystal Growth and Design*, 2006, 6, 75.

[173]. N.S. Pesika, Z. Hu, K.J. Stebe, P.C. Searson, Quenching of Growth of ZnO Nanoparticles by Adsorption of Octanethiol, *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106, 6985.

[174]. O. Akhavan, M. Mehrabian, K. Mirabbaszadeh, R. Azimirad, Hydrothermal synthesis of ZnO nanorod arrays for photocatalytic inactivation of bacteria, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42, 225305.

[175]. R.N. Wenzel, resistance of solid surfaces to wetting by water, *Industrial and Engineering Chemistry*, 1936, 28, 988.

[176]. J. Lv, J. Zhu, K. Huang, F. Meng, X. Song, Z. Sun, Tunable surface wettability of ZnO nanorods prepared by two-step method, *Applied Surface Science*, 2011, 257, 7534.

[177]. R.-D. Sun, A. Nakajima, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Photoinduced Surface Wettability Conversion of ZnO and TiO₂ Thin Films, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105, 1984.