

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS EN 1D DE ZnO PARA SU USO
EN APLICACIONES DE ENERGÍA Y AMBIENTALES**

POR

FRANCISCO JOSÉ SOLÍS POMAR

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE

DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

CD. UNIVERSITARIA

ABRIL 2012

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS EN 1D DE ZnO PARA SU USO
EN APLICACIONES DE ENERGÍA Y AMBIENTALES**

El comité de tesis

Dr. Eduardo Pérez Tijerina

Asesor

Dr. Edgar Martínez Guerra

Revisor

Dr. Jorge Luis Menchaca Arredondo

Revisor

Dr. Eduardo Martínez Guerra

Revisor

Dr. Manuel Meléndrez Castro

Revisor

Vo. Bo.

Dr. José Luis Comparan Elizondo

Subdirector de estudios de posgrado

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Eduardo Perez Tijerina por todo su apoyo y la dirección brindada durante la realización de este proyecto.

Al Dr. Edgar Martínez Guerra, Dr. Manuel Meléndrez Castro, Dr. Jorge Luis Menchaca Arredondo y al Dr. Edgar Martínez Guerra por el apoyo brindado y sus comentarios en la realización de este proyecto

Al CONACYT por la beca otorgada durante mis estudios de doctorado

A todas las personas que trabajan en el laboratorio de nanociencia y nanotecnología de la facultad de ciencias físico matemáticas.

A todos mis compañeros del posgrado.

DEDICATORIA

A mis padres

A mi hermano

A mi familia

A Selene

A mi Hija

RESUMEN

Nanocables óxido de zinc fueron crecidos por el mecanismo de vapor-líquido-sólido (VLS) a través de deposición química en fase de vapor (CVD) usando nanopartículas bimetálicas de Au / Pd como catalizador. Las nanopartículas de 5 nm fueron sintetizadas por la técnica de condensación de gas inerte (CGI) y depositadas en sustratos de silicio. El sustrato con las semillas fue introducido en el sistema de reacción donde los nanocables de ZnO se crecieron bajo condiciones diferentes, tales como: presión del sistema, posición de los sustratos con respecto a la fuente de material precursor, tiempo de crecimiento y temperatura. Los parámetros de crecimiento y el efecto catalizador de las nanopartículas sobre las dimensiones de los nanocables se discute en este trabajo. Un método hidrotérmico para crecer nanovarillas de ZnO verticalmente alineadas en películas de ZnO obtenidas por la técnica deposición de capa atómica (ALD) se presenta. El crecimiento de nanovarillas de ZnO se estudia en función de la orientación cristalográfica de las películas de ZnO depositadas sobre sustratos de silicio (100). Diferentes espesores de películas de ZnO alrededor de 40 a 180 nm se obtuvieron y se caracterizaron antes de llevar a cabo el proceso de crecimiento por métodos hidrotermicos. En este trabajo, se demuestra que la cristalinidad de las películas de ZnO-ALD juega un papel importante en el crecimiento de nanovarillas de ZnO verticalmente alineadas. Las nanovarillas sintetizadas en solución tenían un diámetro, longitud, densidad y orientación

deseable para una aplicación potencial como materiales fotosensibles en la fabricación de celdas solares.

INDICE

| | |
|--|------|
| AGRADECIMIENTOS | iii |
| DEDICATORIA..... | iv |
| RESUMEN | v |
| INDICE | vii |
| INDICE DE FIGURAS | viii |
| 1. INTRODUCCION | 1 |
| 2. ANTECEDENTES..... | 5 |
| 2.1 NANOCABLES Y NANOVARILLAS..... | 6 |
| 2.1.1 ESTRATEGIAS DE SÍNTESIS..... | 7 |
| 2.1.1.1 CRECIMIENTO DE LOS NANOCABLES EN FASE DE VAPOR..... | 8 |
| 2.1.1.1.1 CRECIMIENTO VAPOR-LÍQUIDO-SÓLIDO..... | 8 |
| 2.1.1.1.2 CRECIMIENTO OXIDO-ASISTIDO..... | 10 |
| 2.1.1.1.3 CRECIMIENTO VAPOR-SÓLIDO..... | 11 |
| 2.1.1.1.4. REACCIONES CARBOTÉRMICAS..... | 11 |
| 2.1.1.2. CRECIMIENTO DE NANOCABLES BASADAS EN SOLUCIÓN..... | 13 |
| 2.1.1.2.1 ESTRUCTURAS CRISTALINAS ALTAMENTE ANISOTROPICAS | 13 |
| 2.1.1.2.2 SÍNTESIS BASADA EN PLANTILLAS | 13 |
| 2.1.1.2.3 PROCESO SOLUCIÓN-LÍQUIDO-SÓLIDO..... | 14 |
| 2.1.1.2.4 SÍNTESIS SOLVOTERMAL | 15 |
| 2.2 OXIDO DE ZINC | 15 |
| 2.2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA Y PARÁMETROS DE RED..... | 16 |
| 2.3 DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPOR | 19 |
| 2.4 TÉCNICA HIDROTHERMAL | 23 |
| 2.5 TÉCNICA DE SPUTTERING..... | 26 |
| 2.5.1 FUENTE DE NANOPARTÍCULAS..... | 30 |
| 2.6 ANALIZADORES DE MASA..... | 35 |
| 2.7 DEPOSICIÓN DE CAPAS ATÓMICAS (ALD) | 38 |
| 2.8 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)..... | 41 |
| 2.8.1. MODO DE CONTACTO | 45 |
| 2.8.2. MODO DE NO CONTACTO..... | 45 |
| 2.9 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO | 46 |
| 2.10 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN | 49 |
| 2.11 DIFRACCIÓN DE RAYOS X..... | 53 |
| OBJETIVOS | 56 |
| 3. METODOLOGÍA..... | 57 |
| 3.1 CRECIMIENTO DE NANOCABLES USANDO NANOPARTICULAS DE Au/Pd POR MEDIO DE CVD | 57 |
| 3.2 CRECIMIENTO DE NANOVARILLAS SOBRE PELICULAS DE ZnO..... | 62 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES | 65 |
| 4.1 NANOCABLES DE ZNO USANDO NANOPARTÍCULAS DE AU/PD COMO CATALIZADOR..... | 65 |
| 4.2 NANOVARILLAS DE ZNO USANDO PELÍCULAS DE ZNO CRECIDAS POR ALD..... | 77 |
| 5. CONCLUSIONES | 94 |
| 6. REFERENCIAS | 97 |
| APENDICE | 104 |
| ARTICULOS PUBLICADOS | 104 |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1. Estructura hexagonal wurtzita del ZnO..... | 17 |
| FIGURA 2. Fases del ZnO sal de roca (izquierda) y zincblenda (derecha) | 19 |
| FIGURA 3. Diagrama esquemático del magnetrón sputtering (Vista lateral)..... | 29 |
| FIGURA 4. Descripción del sistema Nanosys 500. | 30 |
| FIGURA 5. Esquema de generación de nanopartículas por CGI..... | 32 |
| FIGURA 6. Ilustración de filtro de masas cuadrupolar de radiofrecuencia..... | 37 |
| FIGURA 7. Esquema de crecimiento de capas atómicas por ALD. | 39 |
| FIGURA 8. Diagrama esquemático de un AFM. | 43 |
| FIGURA 9. Fuerzas atractivas y repulsivas en microscopía de fuerza atómica. | 44 |
| FIGURA 10. Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra | 48 |
| FIGURA 11. Esquema del TEM..... | 49 |
| FIGURA 12. Estereograma de los patrones de difracción presentados por la muestra. ... | 52 |
| FIGURA 13. Visualización de la ecuación de Bragg | 54 |
| FIGURA 14. Representación esquemática de la difracción $\theta/2\theta$ en la geometría Bragg-Brentano..... | 55 |
| FIGURA 15. Nanosys 500 de Mantis deposición Ltd | 58 |
| FIGURA 16. a) Equipo CVD b) Esquema del equipo. | 59 |
| FIGURA 17. Microscopio de fuerza atómica Digital Instrumentos CP-II..... | 60 |
| FIGURA 18. Microscopio electrónico de barrido, SEM Nova 200 NanoSEM FEI. | 60 |
| FIGURA 19. Microscopio electrónico de transmisión TEM, Jeol 200 CX. | 61 |
| FIGURA 20. Difractómetro DRX, X'Pert Philips PW3040. | 61 |
| FIGURA 21. Savannah 100 ALD de Cambridge nanotech | 63 |
| FIGURA 22. Espectro de masas característico de las nanopartículas de Au/Pd centradas en 5 nm | 65 |
| FIGURA 23. Micrografía de AFM de nanopartículas de Au/Pd | 66 |
| FIGURA 24. Imagen de SEM de los nanocables de ZnO crecidos sobre Si (100) usando nanopartículas de Au/Pd a 950 ° C durante 1 hr..... | 69 |
| FIGURA 25. Imagen de SEM de los nanocables de ZnO crecidos sobre Si (100) usando nanopartículas de Au/Pd | 69 |
| FIGURA 26. Sustrato de Si después del depósito..... | 70 |
| FIGURA 27. Espectro EDX de los nanocables de ZnO. | 71 |
| FIGURA 28. Espectro de DRX de los nanocables de ZnO..... | 72 |
| FIGURA 29. a) Esquema del equipo CVD b) Mecanismo de crecimiento VLS | 73 |
| FIGURA 30. Nanocables bajo diferentes condiciones. | 75 |
| FIGURA 31. Micrografías de TEM de los nanocables..... | 76 |
| FIGURA 32. Esquema de crecimiento de películas delgadas de ZnO por ALD. | 78 |
| FIGURA 33. Patrones de difracción de rayos X de las películas de ZnO obtenidas por ALD | 79 |
| FIGURA 34. Imágenes de AFM de las películas de ZnO a diferentes espesores..... | 82 |
| FIGURA 35. Patrones de difracción de rayos X de las nanovarillas de ZnO crecidas sobre películas de ZnO obtenidas por ALD..... | 84 |
| FIGURA 36. Imágenes de SEM de Nanovarillas de ZnO vistas desde arriba en películas Por ALD..... | 86 |
| FIGURA 37. Imágenes de SEM de Nanovarillas de ZnO en sección transversal en películas Por ALD..... | 86 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 38. Espectro EDX de las nanovarillas de ZnO. | 87 |
| FIGURA 39. Mecanismo de crecimiento..... | 92 |
| FIGURA 40. Proceso de crecimiento para las nanovarillas de ZnO en la dirección [001] | 93 |

1. INTRODUCCION

Las nanoestructuras unidimensionales (1D) tales como: nanovarillas (NR) y nanocables (NWS) han atraído una atención considerable en los últimos años debido a sus propiedades inusuales y aplicaciones potenciales, ya que son diferentes respecto a los materiales en bulto [1, 2]. Se han utilizado varios métodos para el crecimiento NWS tales como: la deposición química de vapor (CVD) [3, 4], epitaxia de metal orgánicos en fase de vapor (MOVPE) [5], deposición por láser pulsado (PLD) [6, 7], métodos químicos e hidrotermales [8, 9]. Entre estas técnicas, el CVD-VLS (vapor-liquido-solido) es uno de los métodos más versátiles para obtener los nanocables de oxido de zinc (ZnO) y diferentes tipos de materiales nanoestructurados. El ZnO tipo wurtzita de fase hexagonal es uno de los materiales funcionales más importantes debido a sus excelentes propiedades físico-químicas y su diversidad en términos de morfologías, propiedades y aplicaciones [1, 2]. Las excelentes propiedades del ZnO incluyen ancho de banda directo (3.37 eV) y alta ganancia óptica de 300 cm^{-1} (100 cm^{-1} para GaN) a temperatura ambiente, alta velocidad de saturación ($3,2 \times 10^7 \text{ cm / s}$), tensión de ruptura alta, y una energía de excitón de 60 meV. Todas estas características hacen del ZnO un material multifuncional que se puede utilizar para radiación ultravioleta (UV), diodos emisores de luz, fotodetectores, transductores y actuadores piezoeléctricos, almacenamiento de hidrógeno, biosensores, guías de onda acústica, celdas solares y fotocatalizadores, entre otros [2-4]. Entre todos los métodos basados en fase de vapor, el mecanismo vapor-liquido-solido (VLS) es

uno de los más exitosos debido al bajo costo, eficiencia y control en la producción de nanoestructuras. Este proceso fue desarrollado originalmente por Wagner & Ellis para producir fibras de tamaño micrométrico en la década de 1960, más tarde justificada termodinámicamente y cinéticamente, y recientemente reexaminadas por Lieber, Yang, y otros investigadores para generar nanocables y nanovarillas de una gran variedad de materiales inorgánicos [10]. En el mecanismo de VLS asistido por un catalizador, las nanopartículas del catalizador sirven como sitios preferenciales para la absorción de los reactivos en la fase de vapor, control de la dirección de crecimiento y el espesor de los NWS. Una característica morfológica común de los NWS sintetizados por VLS es que cada uno de los NWS tiene en su extremo la partícula del catalizador que permite controlar su diámetro [11].

Una de las cualidades del ZnO es que puede obtenerse en diferentes morfologías, siendo las estructuras unidimensionales 1D como nanovarillas y nanocables las más utilizadas debido a sus grandes cualidades distintivas. Por lo tanto, es deseable el desarrollo de vías rápidas, simples y suaves para la síntesis de nanoestructuras 1D de ZnO de alta calidad cristalina, para explorar sus diversas aplicaciones. Entre las diversas aplicaciones de este material se puede decir que la utilización de nanoestructuras de ZnO como foto-electrodos en las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSCs) ha recibido considerable atención en la actualidad debido a su compatibilidad con los materiales de uso común como el TiO_2 [6-8,12]. El ZnO presenta una mayor movilidad electrónica y la posibilidad de obtener arreglos verticalmente alineados permitiría mejorar el transporte electrónico en celdas solares tipo DSSCs. Estos arreglos verticalmente

alineados han sido sintetizados a temperaturas comprendidas entre 400-600 ° C utilizando la deposición de vapor químico de metálico-orgánicos (MOCVD) [13-15], PLD [16] y deposición química de vapor (CVD) [17] implicando altas temperaturas y procesos costosos y complejos. Arreglos verticales de nanovarillas de ZnO de alta calidad cristalina han sido crecidos utilizando (i) heteroepitaxia con Al₂O₃ o GaN cristalino, que es actualmente limitado a sustratos costosos [18-20] y (ii) mediante homoepitaxia con películas delgadas de ZnO texturizadas que actúan como capa de nucleación para las nanovarillas [21-25]. Ninguno de los enfoques es particularmente de bajo costo, versátil o prometedor para la fabricación dispositivos a base de nanovarillas de ZnO.

Con el objetivo de explicar la alineación de las nanovarillas, Zhang *et al* tiene la hipótesis de que una capa de ZnO texturizada formada antes del crecimiento de la nanovarilla favorece el alineamiento [25]. Si esta idea es correcta, debería ser posible controlar la cristalografía de la capa de semillas en la película para obtener nanovarillas por un método alternativo como el tratamiento hidrotermal y mejorar así el proceso para lograr nanovarillas alineadas. Por lo tanto, se podrían crear superficies que funcionen como semillas de crecimiento para las nanovarillas de ZnO en una variedad de sustratos utilizando cualquier técnica de crecimiento de nanovarillas, por ejemplo, en fase gaseosa o en solución.

En este trabajo se presenta el crecimiento de nanocables de ZnO usando nanopartículas de Au / Pd como catalizador depositado sobre sustratos de silicio

mediante el método de CVD. A pesar de que las nanopartículas de Au son el catalizador más utilizado para el crecimiento de nanocables de ZnO [26, 27], no hay suficiente evidencia del uso de nanopartículas de Au / Pd para su obtención. Se han utilizado otros metales en esta síntesis, tales como: Cu [28] y Ag [29]. El objetivo de esta parte del trabajo fue sintetizar los NWS con nanopartículas bimetálicas de Au / Pd de 5 nm, que fueron depositadas por condensación de gas inerte (CIG), una técnica que permite una síntesis controlada de nanopartículas con una dispersión en torno al 5% en el tamaño. Un estudio del efecto de coalescencia de las nanopartículas sobre la dimensión de los NWS también se presenta.

Por otra parte, se crecieron nanovarillas verticalmente alineadas de ZnO sobre sustratos de Si (100) mediante deposición de capas atómicas (ALD) y método hidrotermal. Para lograr esto, las películas de ZnO fueron preparadas por ALD con diferentes espesores para obtener de semillas con diferentes cristalografías. El propósito de este trabajo es estudiar el efecto de la orientación cristalina de la capa de semillas sobre las nanovarillas de ZnO crecidas por hidrotermal. De esta manera, el objetivo es determinar las mejores condiciones para obtenerlas perfectamente alineadas y uniformes y sentar las bases para lograr una mejor síntesis controlada a gran escala de nanovarillas de ZnO.

2. ANTECEDENTES

Recientemente, la investigación para encontrar nuevos materiales estructurales, tales como nanopartículas, nanotubos y nanocables, ha sido especialmente atractiva debido a sus propiedades ópticas, magnéticas, electrónicas y químicas, que pueden diferir considerablemente de los materiales en bulto. Estas propiedades únicas de las nanoestructuras atrajo la atención de posibles aplicaciones en electrónica, óptica, magnetismo, sensores, almacenamiento de energía y catálisis [30-32]. La fabricación controlable de nanoestructuras ha sido el tema principal de investigaciones debido a la necesidad de obtener un alto rendimiento y alta densidad de dispositivos nanoelectrónicos tales como transistores de efecto de campo (FET), y sensores químicos y biológicos [33-36]. Después de entender que las nanoestructuras tienen diferentes propiedades físicas y químicas respecto al bulto y películas delgadas, la mayoría de los investigadores se han centrado en la fabricación de nanoestructuras unidimensionales con diferentes tamaños y morfologías. Las nanoestructuras unidimensionales se utilizan en la nanoelectrónica, la optoelectrónica (Láseres y diodos emisores de luz) entre otras aplicaciones. En la literatura, hay muchos artículos acerca de nanoestructuras unidimensionales como nanocables, nanotubos, nanovarillas, nanofibras y nanocintas, pero la mayoría de ellos son los nanocables y nanovarillas. Las nanoestructuras unidimensionales se caracterizan por su relación de aspecto (generalmente las nanovarillas < 20 y los nanocables > 20) [37]. Las nanoestructuras unidimensionales se fabrican utilizando muchos

tipos de materiales tales como metales, óxidos metálicos, compuestos orgánicos y semiconductores inorgánicos por diversas técnicas [38].

2.1 NANOCABLES Y NANOVARILLAS

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono por lijima [39], ha habido un gran interés en la síntesis y caracterización de otras estructuras en una dimensión (1D). Nanocables y nanovarillas constituyen una clase importante de nanoestructuras 1D, que proporcionan modelos para estudiar la relación entre el transporte de electricidad, propiedades ópticas entre otras con la dimensionalidad y el confinamiento de tamaño. En los últimos años, una variedad de nanocables de materiales inorgánicos se han sintetizado y caracterizado. Por lo tanto, los nanocables de elementos, óxidos, nitruros, carburos y calcogenuros, han sido generados mediante el empleo de diversas estrategias. Uno de los factores cruciales en la síntesis de nanocables es el control de la composición, el tamaño y la cristalinidad. Entre los métodos empleados, algunos se basan en las técnicas en fase de vapor, mientras que otras son las técnicas de solución. Comparado con los métodos físicos, como nanolitografía y otras técnicas de modelado, los métodos químicos han sido más versátiles y eficaces en la síntesis de estos nanocables. Por lo tanto, las técnicas que implican la deposición química de vapor (CVD), descomposición de los precursores, así como métodos solvotermal, hidrotermal y carbotérmico han sido ampliamente utilizadas.

2.1.1 ESTRATEGIAS DE SÍNTESIS

Un aspecto importante de las estructuras 1D se refiere a su cristalización [40], en el que la evolución de un sólido de un vapor, un líquido o una fase sólida consiste en nucleación y crecimiento. A medida que la concentración de las unidades de crecimiento (átomos, iones o moléculas) de un sólido se encuentran lo suficientemente altas, que se agregan en pequeños núcleos o grupos a través de la nucleación homogénea. Estos grupos sirven como semillas para el crecimiento y formar grupos más grandes. Varias estrategias de síntesis se han desarrollado para nanocables 1D con diferentes niveles de control sobre los parámetros de crecimiento. Estos incluyen: (i) el uso de estructuras cristalográficas anisotrópicas del sólido para facilitar el crecimiento de los nanocables , (ii) la introducción de una interface sólido-líquido, (iii) uso de plantillas (con morfologías 1D) para dirigir la formación de nanocables, (iv) control de la sobresaturación modificar el hábito de crecimiento de una semilla; (v) el uso agentes para controlar cinéticamente las tasas de crecimiento de las diversas facetas de una semilla, y (vi) el auto-ensamblaje de nanoestructuras de cero dimensiones (0D). Están muy bien clasificados en (a) el crecimiento en la fase de vapor, y (b) el crecimiento basado en soluciones.

2.1.1.1 CRECIMIENTO DE LOS NANOCABLES EN FASE DE VAPOR

El crecimiento en fase de vapor es ampliamente utilizado en la producción de los nanocables. A partir de una técnica simple de evaporación en un ambiente adecuado para producir nanocables elementales o de óxidos, procesos como el vapor-líquido-sólido, vapor-sólido entre otros se han utilizado.

2.1.1.1.1 CRECIMIENTO VAPOR-LÍQUIDO-SÓLIDO

El crecimiento de los nanocables a través de una reacción en fase gaseosa mediante el proceso vapor-líquido-sólido (VLS) ha sido ampliamente estudiado. Wagner [40], durante sus estudios para producir fibras de tamaño micrométrico propuso un mecanismo para el crecimiento a través de una reacción en fase gaseosa llamada proceso de vapor-líquido sólido. Él estudió el crecimiento de las fibras de Si en la presencia de partículas de Au. De acuerdo con este mecanismo, el crecimiento de los cristales anisótropos es promovido por la presencia de la interface aleación líquida / sólido. Este mecanismo ha sido ampliamente aceptado y aplicado para la comprensión del crecimiento de los nanocables de Si, Ge entre otros. El crecimiento de los nanocables de Ge utilizando clusters de Au como solvente a alta temperatura se explica basado en el diagrama de fase Ge-Au. La superficie del líquido tiene un coeficiente de acomodamiento amplio y por lo tanto, es un sitio preferente para la deposición del vapor de Ge entrante. Después de que la aleación líquida se sobresatura con Ge, la precipitación de los nanocables

de Ge se produce en la interface sólido-líquido. Hasta hace poco, la única evidencia de que los nanocables han crecido por este mecanismo fue la presencia de gotas de la aleación en las puntas de los nanocables. Wu et al. [41] han reportado observaciones en tiempo real de crecimiento de nanocables de Ge en una prueba in situ a alta temperatura en el TEM, que demuestra la validez del mecanismo de crecimiento VLS. Sus observaciones experimentales sugieren que hay tres etapas de crecimiento: aleación de metal, nucleación cristalina y crecimiento axial. La temperatura máxima que puede alcanzarse en el sistema fue de 900 °C, hasta que los clusters de Au permanecen en el estado sólido en la ausencia de vapor de Ge. Con el incremento en la cantidad de vapor condensando y disuelto, el Ge y Au forman una aleación y se licuifican. El volumen de la gota de aleación aumenta y el contraste elemental disminuye, mientras que la composición de la aleación cruza de forma secuencial, de izquierda a derecha, una región bifásica (aleación líquida Au sólido y Au / Ge) y una región monofásica (líquido). A medida que la concentración Ge aumenta en la gota de aleación de Au-Ge, el proceso de nucleación de los nanocables comienza. Conociendo la variación del volumen de la aleación, se estima que la nucleación ocurre generalmente en un porcentaje en peso de Ge del 50-60%. Una vez que los nanocristales de Ge nuclean en la interface líquido / sólido, seguido de condensación / disolución del vapor de Ge. Los vapores provenientes de Ge se difunden y condensan en la interface sólido / líquido, por lo que suprime la nucleación secundaria eventos. La interfaz es empujada hacia delante (o hacia atrás) para formar nanocables. Este estudio confirma la validez del mecanismo de crecimiento en el VLS a escala nanométrica. Dado que el diámetro de los nanocables se determina por el

diámetro de las partículas del catalizador, este método proporciona un medio eficaz para obtener un tamaño uniforme de nanocables. Los métodos físicos, como la ablación por láser o evaporación térmica, así como los métodos químicos, tales como la deposición química de vapor pueden ser utilizados para generar las especies reactivas en forma de vapor, necesarias para el crecimiento de los nanocables. Partículas de catalizador pueden ser depositadas en los sustratos o nanopartículas metálicas preparadas por solución pueden ser utilizadas como catalizadores. Mediante este mecanismo de crecimiento se han obtenido con éxito nanocables de materiales elementales, óxidos, carburos, fosfuros, etc.

2.1.1.1.2 CRECIMIENTO OXIDO-ASISTIDO

En contraste con el crecimiento VLS, Lee y sus colaboradores [42,43] propusieron un mecanismo de crecimiento para los nanocables llamado oxido-asistido. No es necesario un catalizador metálico para la síntesis de nanocables por este medio. Con base en sus observaciones experimentales, encuentran que el crecimiento de nanocables de Si es mucho mayor cuando SiO_2 mezclado con polvo de Si es usado. Cantidades limitadas de nanocables de Si se han obtenido, incluso con un objetivo de puro de Si en polvo (99,995%).

Lee et al. Propone que el crecimiento de los nanocables de Si es asistido por el óxido del Si, donde el vapor de Si_xO ($x > 1$) generado por evaporación térmica o ablación con láser juega un papel clave.

Estas descomposiciones dan como resultado la precipitación de nanopartículas de silicio que actúan como núcleos de los nanocables de silicio cubiertos por capas de óxido de silicio. La precipitación, nucleación y crecimiento de los nanocables ocurren en el área cerca del dedo frío, lo que sugiere que el gradiente de temperatura proporciona la fuerza impulsora externa para la formación y el crecimiento de los nanocables.

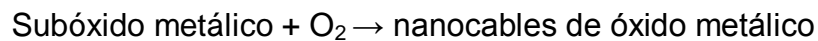
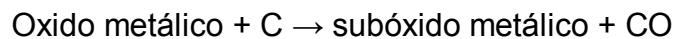
2.1.1.1.3 CRECIMIENTO VAPOR-SÓLIDO

El método vapor-sólido (VS) para el crecimiento de fibras también es válido para el crecimiento de nanomateriales 1D [40]. En este proceso, la evaporación, la reducción química o reacción gaseosa generan el vapor. El vapor es posteriormente transportado y condensado sobre un sustrato. El método de VS se ha utilizado para preparar fibras de óxidos, así como de metales, con diámetros de micrómetros. Por lo tanto, es posible sintetizar las nanoestructuras 1D utilizando este proceso, si se puede controlar la nucleación y el proceso de crecimiento posterior. Utilizando el método de VS, se han obtenido nanocables de óxidos de Zn, Sn, In, Cd, Mg, Al y Ga.

2.1.1.1.4. REACCIONES CARBOTÉRMICAS

Los nanocables de una variedad de óxidos, nitruros y carburos pueden ser sintetizados por reacciones carbotérmicas. Por ejemplo, el carbono (carbón

activado o nanotubos de carbono) en mezcla con un óxido produce sub-especies de óxidos de vapor que reacciona con C, O₂, N₂ o NH₃ para producir los nanocables deseados. Así, el calentamiento de una mezcla de Ga₂O₃ y carbono en N₂ o NH₃ produce nanocables de GaN. Las reacciones carbotérmicas generalmente implican los siguientes pasos:



El primer paso implica normalmente la formación de un sub-óxido de metal por la reacción del óxido metálico con el carbón. Dependiendo del producto deseado, el subóxido calentado en presencia de O₂, NH₃, N₂ o C produce nanocables de óxido, nitruro o carburo.

2.1.1.2. CRECIMIENTO DE NANOCABLES BASADAS EN SOLUCIÓN

Esta estrategia sintética para nanocables hace uso de crecimiento anisotrópico determinado por la estructura cristalográfica del material sólido, o confinados y dirigidos por plantillas o cinéticamente controlado por la sobresaturación, o por el uso de agentes apropiados.

2.1.1.2.1 ESTRUCTURAS CRISTALINAS ALTAMENTE ANISOTROPICAS

Materiales sólidos como el poli (nitruro de azufre), (SN) x , crecen en nanoestructuras 1D, este crecimiento es determinado por el enlace anisotrópico en la estructura [44,45]. Otros materiales, como los calcogenuros de selenio [46,47], telurio [48] y molibdeno [49] son fáciles de obtener como nanocables, debido a su enlace anisotrópico, que determina que la cristalización se produzca a lo largo del eje c , lo que favorece el enlace covalente fuerte sobre las relativamente débiles fuerzas de van der Waals entre las cadenas.

2.1.1.2.2 SÍNTESIS BASADA EN PLANTILLAS

La síntesis por plantillas representa un método práctico y versátil para la generación de nanoestructuras 1D. En esta técnica, la plantilla sirve como un

andamio contra el cual otros materiales con morfologías similares son sintetizados. Es decir, el material generado in situ se forma en una nanoestructura con una morfología complementaria a la de la plantilla. Las plantillas pueden ser canales a nanoescala dentro de materiales mesoporosos, alúmina porosa y membranas de policarbonato. Los canales a nanoescala se llenan con la solución, el gel-sol o método electroquímico. Los nanocables producidos se liberan de las plantillas por la eliminación de la matriz [50]. A diferencia de las membranas de polímeros fabricados por el grabado de pista, membranas de alúmina anódica (AAM), que contiene una serie hexagonal lleno de poros 2D cilíndricos con un tamaño uniforme se preparan utilizando anodizado del aluminio en un medio ácido. Varios materiales han sido fabricados por el proceso de plantillas. Los materiales inorgánicos incluyen Au, Ag, Pt, TiO₂, MnO₂, ZnO, SnO₂, In₂O₃, CdS, CdSe, CdTe. El único inconveniente de este método es que es difícil obtener materiales que sean monocristalinos.

2.1.1.2.3 PROCESO SOLUCIÓN-LÍQUIDO-SÓLIDO

Buhro et al [51] han desarrollado un método solido-líquido- sólido (SLS) a baja temperatura para la síntesis de nanocables cristalinos de semiconductores III-V [52]. En un procedimiento típico, un metal (por ejemplo, In, Sn, Bi), con un bajo punto de fusión se utiliza como catalizador, y el material deseado es generado a través de la descomposición de precursores organometálicos. Nanofibras de InP, InAs y GaAs han sido preparados a baja temperatura en soluciones de fase (≤ 203

°C). Los productos obtenidos son generalmente monocristalinos. Korgel et al. [53] han utilizado el fluido supercrítico-líquido-sólido (SFSL) para sintetizar grandes cantidades de silicio libre de defectos y nanocables de germanio. Además de estas rutas en solución para nanocables elementales semiconductores, se ha informado recientemente que es posible extender la síntesis de los nanocristales semiconductores II-VI a la de nanovarillas semiconductores [53].

2.1.1.2.4 SÍNTESIS SOLVOTERMAL

La metodología solvotermal es ampliamente empleada como una ruta de solución para producir nanocables semiconductores y nanovarillas. En este proceso, un disolvente se mezcla con precursores de metales y crecimiento de cristales de regulación o de plantillas de agentes, tales como aminas. Esta mezcla se coloca en solución en un autoclave a niveles relativamente altos de temperatura y presión para llevar a cabo el crecimiento de los cristales. La metodología es muy versátil y ha permitido la síntesis de nanocables cristalinos de semiconductores y otros materiales [55].

2.2 OXIDO DE ZINC

El ZnO ha sido un semiconductor muy estudiado debido a sus aplicaciones en muchas áreas científicas e industriales, tales como transductores piezoeléctricos, guías de onda acústica, sensores de gases, electrodos

conductores transparentes, etc. En la actualidad el interés por este semiconductor ha aumentado por las aplicaciones relacionadas a sus posibilidades opto electrónicas en el rango UV. Su propiedad piezoeléctrica permite el desarrollo de filtros de guía de onda acústicos para integración de dispositivos electrónicos portátiles, como los transistores de película delgada para dispositivos flexibles.

Cabe señalar que el ZnO ocupa ya un lugar envidiable en el mercado industrial. Decenas de miles de toneladas de ZnO son producidas industrialmente cada año para ser utilizadas en la industria del caucho como activador para la vulcanización (~ 36%), en la industria de la cerámica (~26%), en la industria química (desulfuración de gases, la fabricación de estearatos, fosfatos, etc.) (~ 20%), como elementos de traza en la alimentación animal (~12%), en la pintura (~ 3%, 50% en 1961). El ~ 3% restante se utiliza para diferentes aplicaciones, en la electrónica (ferritas, varistores), extremos de los fósforos, en la industria farmacéutica (propiedades fungicidas del ZnO para problemas en la piel, traza de elementos, etc.)[56].

2.2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA Y PARÁMETROS DE RED

A temperatura y presión ambiente, el ZnO cristaliza en la estructura wurtzita (tipo B4), mostrada en la figura 1. Se trata de una red hexagonal, que pertenece al grupo espacial P63mc, y se caracteriza por dos subredes de interconexión de Zn^{2+} y O^{2-} , de manera que cada ion Zn está rodeado por tetraedros de iones de O, y viceversa. Esta coordinación tetraédrica da lugar a la simetría polar a lo largo de los ejes hexagonales. Esta polaridad es responsable de varias de las propiedades

del ZnO, incluyendo la piezoelectricidad y la polarización espontánea, y es también un factor clave en el crecimiento del cristal, el grabado y la generación de defectos. Las cuatro terminaciones de cara más comunes del ZnO wurtzita son el Zn polar terminado en (0001) y O terminado ($000\bar{1}$) (orientado en el eje c), y las caras no polares ($11\bar{2}0$) (eje a) y ($10\bar{1}0$), las cuales contienen el mismo número de átomos de Zn y O. Las caras polares se sabe que poseen diferentes propiedades químicas y físicas, y la cara terminada en O posee una estructura electrónica ligeramente diferente de las otras tres caras [57]. Adicionalmente, se ha encontrado que las superficies polares y la superficie (1010) son estables, sin embargo, la cara ($11\bar{2}0$) es menos estable y por lo general tiene un mayor nivel de rugosidad superficial que sus contrapartes.

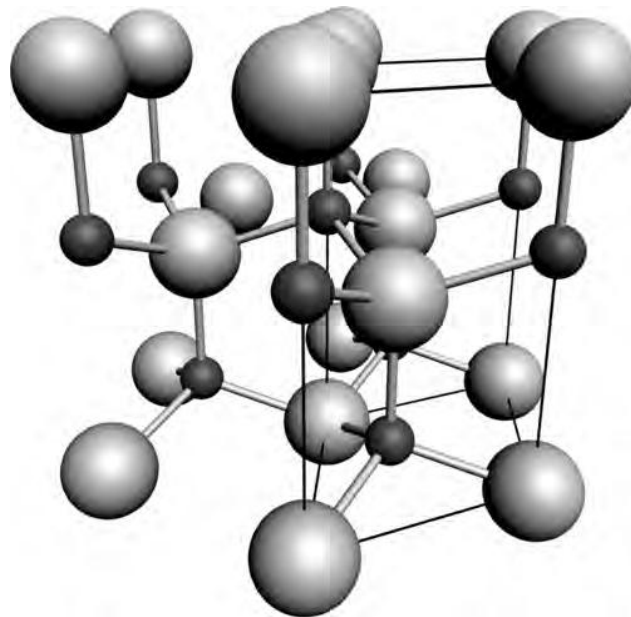


FIGURA 1. Estructura hexagonal wurtzita del ZnO. Los átomos de O son las esferas grandes blancas y los átomos de Zn las esferas pequeñas negras.

Además de causar la polaridad inherente en el cristal de ZnO, la coordinación tetraédrica de este compuesto es también un indicador común del enlace covalente sp^3 . Sin embargo, el enlace Zn-O también posee carácter iónico muy fuerte, y por lo tanto el ZnO se encuentra en el límite entre ser clasificado como un compuesto covalente y iónico, con una ionicidad de $f_i = 0.616$ en la escala de ionicidad de Phillip [58]. Los parámetros de red de la celda unitaria hexagonal son $a = 3.2495 \text{ \AA}$ y $c = 5.2069 \text{ \AA}$, y la densidad es 5.605 g cm^{-3} [59].

En un cristal tipo wurtzita ideal, la relación axial c/a y el parámetro u (que es una medida de la cantidad por la cual cada átomo es desplazado con respecto al siguiente a lo largo de el eje c) están correlacionados por la relación de la $uc/a = (3/8)^{1/2}$, donde $c/a = (8/3)^{1/2}$ y $u = 3/8$ para un cristal ideal. Los cristales de ZnO se apartan de este arreglo ideal al cambiar ambos valores. Esta desviación se produce de manera que las distancias del tetraedro se mantienen más o menos constantes en la red.

Adicional a la fase wurtzita, también se sabe que el ZnO cristaliza en las estructuras cúbica zincblenda y sal de roca (NaCl), que se ilustran en la figura 2. La estructura zincblenda ZnO es estable sólo para el crecimiento en las estructuras cúbicas, mientras que la estructura sal de roca es una fase metaestable formada a alta presión $\sim 10 \text{ GPa}$, y no puede ser estabilizada epitaxialmente. Los cálculos teóricos indican que una cuarta estructura, cloruro de cesio cúbico, puede ser posible a temperaturas extremadamente altas, sin embargo, esta fase aún no se ha observado experimentalmente.

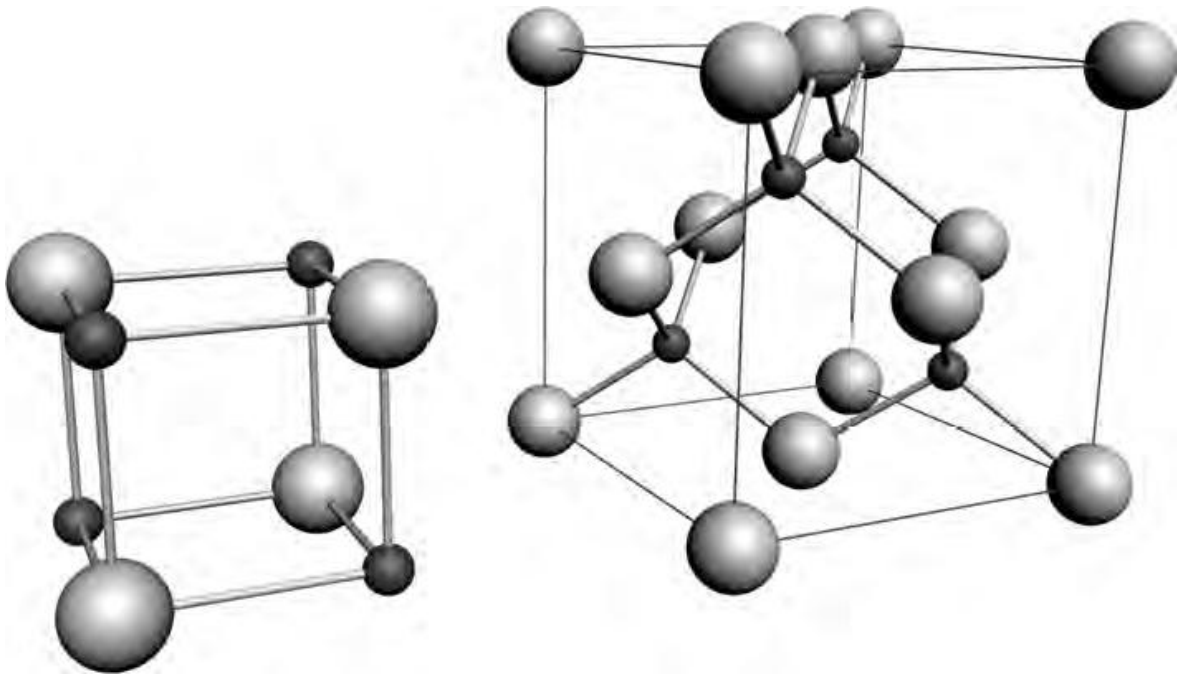


FIGURA 2. Fases del ZnO sal de roca (izquierda) y zincblenda (derecha)

2.3 DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPOR

La deposición química de vapor (CVD por sus siglas en ingles) es un proceso versátil diseñado para la fabricación de recubrimientos, polvos, fibras, y componentes monolíticos. Con CVD, es posible producir la mayoría de los metales, muchos elementos no metálicos tales como el carbono y silicio, así como un gran número de compuestos que incluyen carburos, nitruros, óxidos, intermetálicos, entre otros. Esta tecnología es ahora un factor esencial en la fabricación de semiconductores y otros componentes electrónicos, en el recubrimiento de herramientas, cojinetes, y partes resistentes al agua y en muchas aplicaciones de óptica, optoelectrónica y anti corrosión.

La deposición química de vapor puede definirse como la deposición de un sólido en una superficie caliente a través de una reacción química en fase vapor. Esta técnica pertenece a la clase de procesos de transferencia de vapor, la cual es a nivel atómico en la naturaleza, esto es la deposición de las especies que son átomos o moléculas o una combinación de estos.

En muchos aspectos, el CVD compite directamente con los procesos de PVD, pero también se utiliza en conjunto con ellos y muchos de los nuevos procesos son en realidad una combinación de los dos sistemas.

El CVD tiene varias ventajas importantes que lo convierten en el proceso preferido en muchos casos. Estos se pueden resumir de la siguiente manera:

- No se limita a un campo visual de deposición que es una característica general del sputtering, evaporación y otros procesos PVD. El CVD tiene un poder alto de enlazamiento. Profundos recovecos, agujeros y configuraciones tridimensionales difíciles por lo general pueden ser revestidos con relativa facilidad.
- La tasa de depósito es alta y se pueden obtener recubrimientos delgados y el proceso es generalmente competitivo y, en algunos casos, más económico que los procesos de PVD.

- El equipo de CVD por lo general no requieren de ultra alto vacío y en general se puede adaptar a muchas variaciones del proceso. Su flexibilidad es tal que permite muchos cambios en la composición durante la deposición y el codepósito de elementos o compuestos se logra fácilmente.

El CVD sin embargo, no es la panacea universal de recubrimiento. Tiene varias desventajas, la mayor de ellas es que es más versátil en las temperaturas de 600 °C o más, muchos sustratos no son térmicamente estables a estas temperaturas. Sin embargo, el desarrollo de CVD-plasma y CVD-metalorgánico compensa parcialmente este problema. Otra desventaja es la presión de vapor que a menudo es peligroso y, a veces muy tóxico. Los subproductos de las reacciones CVD también son tóxicos y corrosivos, y deben ser neutralizados, lo cual puede representar una operación costosa.

El CVD no es un proceso nuevo. Como se indica en el trabajo pionero de Powell, Oxley, y Blocher, [61], su primer uso práctico se desarrolló en 1880 en la producción de lámparas incandescentes para mejorar la fuerza de los filamentos recubriéndolos con carbono o metal. En la misma década, el proceso de carbonilo fue desarrollado por Ludwig Mond y otros para la producción de níquel puro. Un gran número de patentes fueron emitidas durante ese período que cubre la base del CVD [62].

El CVD se desarrolló lentamente en los próximos cincuenta años y fue limitado sobre todo a la extracción y pirometalurgia para la producción de metales refractarios de alta pureza, como el tantalio, titanio y circonio. Varias reacciones

clásicas de CVD se desarrollaron en ese momento como el ciclo del carbonilo (el proceso de Mond), la descomposición de yoduro (el proceso de Boer-Van Arkel) y la reacción de reducción de magnesio (el proceso de Kroll). Al final de la Segunda Guerra Mundial, el CVD se expandió rápidamente cuando los investigadores se dieron cuenta de sus ventajas para la producción de revestimientos. Su importancia ha ido creciendo desde entonces.

La cantidad de reacciones químicas utilizadas en el CVD es considerable e incluyen la descomposición térmica (pirólisis), reducción, hidrólisis, desproporción, oxidación, carburación y nitruración. Estas reacciones pueden ser activadas por diversos métodos, los más importantes son los siguientes:

- Activación térmica que normalmente tiene lugar a altas temperaturas, es decir, > 900 ° C, aunque la temperatura también se puede reducir considerablemente si se usan precursores metálico-orgánicos (MOCVD)
- Plasma de activación, que normalmente tiene lugar a temperaturas mucho más bajas, es decir, 300 a 500 ° C.
- Activación del fotón, por lo general con radiación de luz ultravioleta de onda corta, lo que puede ocurrir por la activación directa de un reactivo o por la activación de un intermediario.

Hasta hace poco, la mayoría de las operaciones con CVD eran relativamente simples y podría ser optimizadas fácilmente experimentalmente al

cambiar la química de la reacción, el método de activación, o las variables de la deposición hasta conseguir un depósito satisfactorio. Muchos de los procesos en el CVD son cada vez más complicados con requisitos más exigentes, por lo que el enfoque empírico es más complicado.

Un análisis teórico, en la mayoría de los casos, es un paso esencial que, si se realiza correctamente, debe predecir alguno de los siguientes parámetros:

- Química de la reacción (pasos intermedios, subproductos).
- Mecanismo de la reacción.
- Composición del depósito (es decir, estequiometría).
- Estructura del depósito (es decir, la disposición geométrica de los átomos).

Este análisis puede entonces proporcionar una guía para una instalación y programa experimental y reducir considerablemente su ámbito de aplicación y ahorrar una gran cantidad de tiempo y esfuerzo.

Este análisis requiere una clara comprensión del proceso de CVD y una revisión de varios aspectos fundamentales en las disciplinas de la termodinámica, cinética, y la química. [63]

2.4 TÉCNICA HIDROTHERMAL

La técnica hidrotermal se ha vuelto más popular, obteniendo gran interés de científicos y tecnólogos de diferentes disciplinas, en particular en los últimos

quince años. El término hidrotermal es puramente de origen geológico. Fue utilizado por primera vez por el geólogo británico, Sir Roderick Murchison (1792-1871), para describir la acción del agua a temperatura y presión elevada para lograr cambios en la corteza de la tierra que conduce a la formación de varias rocas y minerales.[64]

Hoy en día, la técnica hidrotermal ha encontrado su lugar en varias ramas de la ciencia y la tecnología, y esto ha dado lugar a la aparición de varias técnicas. Así que tenemos la síntesis hidrotermal, el crecimiento hidrotermal, alteración hidrotermal, tratamientos hidrotermales, metamorfismo hidrotermal, deshidratación hidrotermal, descomposición hidrotermal, extracción hidrotermal, sinterización hidrotermal, equilibrio de fases hidrotermales, reacción electroquímica hidrotermal, y así sucesivamente, las cuales involucran a científicos de materiales, ciencias de la tierra, ingenieros, metalúrgicos, físicos, químicos, biólogos, entre otros.

A pesar del hecho de que la técnica hidrotermal ha progresado enormemente, no hay unanimidad en cuanto a su definición. El término hidrotermal se refiere generalmente a una reacción heterogénea en la presencia de solventes acuosos o mineralizadores bajo condiciones de alta presión y temperatura para disolver y recristalizar (recuperar) los materiales que son relativamente insolubles en condiciones normales. Morey y Niggli (1913) definieron la síntesis hidrotermal como "... en el método hidrotermal los componentes están sometidos a la acción del agua, a temperaturas por lo general cerca, aunque a menudo muy por encima de la temperatura crítica del agua (~ 370 ° C) en el vacío,

y por lo tanto, en el marco del correspondiente a altas presiones desarrolladas por este tipo de soluciones. "[65] De acuerdo con Laudise (1970), el crecimiento hidrotermal significa el crecimiento en una solución acuosa en el ambiente o situación cercana a la del ambiente. [66] Rabenau (1985) define la síntesis hidrotermal como las reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 ° C y 1 bar [67]. Lobachev (1973) la define como un conjunto de métodos en los que la cristalización se lleva a cabo a partir de soluciones acuosas sobrecalentadas a altas presiones [68]. Roy (1994) declara que la síntesis hidrotermal implica el agua como un catalizador y, en ocasiones como un componente de la fase sólida en la síntesis a temperaturas (> 100 ° C) y presiones elevadas [69]. Byrappa (1992) define la síntesis hidrotermal como cualquier reacción heterogénea en un medio acuoso llevado a cabo por encima de la temperatura ambiente y una presión superior a 1 atm [70]. Yoshimura (1994) propuso la siguiente definición: reacciones que se producen en condiciones de alta temperatura, alta presión (> 100 ° C, > 1 atm) en soluciones acuosas en un sistema cerrado. [71]

Las definiciones anteriores son válidas para la síntesis de materiales, de lixiviación y tratamiento de materiales de desecho. Sin embargo, no se ha definido el nivel más bajo de las condiciones de presión y temperatura. La mayoría de los autores fijan la síntesis hidrotermal, por ejemplo, por encima de 100 ° C y por encima de 1 atm. Pero, con el gran número de publicaciones bajo condiciones hidrotérmicas leves en los últimos años, se propone definir la reacción hidrotermal como "cualquier reacción química heterogénea en el presencia de un disolvente (ya sea acuoso o no acuoso) por encima de la temperatura ambiente y una

presión superior a 1 atm en un sistema cerrado. "[72]

2.5 TÉCNICA DE SPUTTERING

A continuación se realizará una breve descripción de la técnica de "sputtering" (cuyo término en español sería erosión catódica). Existe una gran cantidad de referencias bibliográficas sobre esta técnica [73-77]

El fenómeno de la erosión catódica fue descubierto por W. R. Grove [77], hace más de 150 años, cuando observó la erosión que se producía en el cátodo de un tubo en el que se realizaban descargas en presencia de un gas con una concentración de iones cargados positivamente. Estos iones son atraídos por la fuerza de Coulomb hacia el cátodo y, si el voltaje aplicado es grande, los iones inciden contra él con una alta energía cinética. Como consecuencia de estos impactos, parte del material que forma el cátodo es arrancado y sale de él con energías superiores a las térmicas. Este proceso es el que se conoce como erosión catódica (E.C.). En el caso de E.C. convencional cuando el material arrancado llega a una superficie, forma islas de nucleación hasta que se forma una película delgada.

La manera más sencilla de conseguir una descarga (plasma) es disponer de un par de electrodos en presencia de un gas a baja presión, y aplicar entre ellos un gran voltaje. Este sencillo sistema, conocido como sputtering diodo, fue

utilizado durante mucho tiempo, debido a su simplicidad. En él, el cátodo es el blanco, y el ánodo lo forman el sustrato y las paredes de la cámara, que están puestos a tierra.

Para mantener el plasma en estos sistemas es necesario mantener altas presiones (10^{-1} mbar) y altos voltajes (varios kV), lo que hace que los ritmos de deposición sean bajos y la calidad de las películas delgadas sea mala. Para intentar resolver este problema se desarrolló lo que se conoce como sputtering tríodo. En este sistema un filamento produce electrones térmicamente. Estos electrones son atraídos hacia un electrodo positivo atravesando el plasma. Esta corriente de electrones favorece el mantenimiento del plasma, por lo que no es necesario aplicar voltajes tan altos.

Aunque el sputtering tríodo representó un avance significativo, el gran salto se dio con la invención de los magnetrones de sputtering, en la década de 1930, en los cuales se utilizaba un campo magnético para concentrar un plasma. Existen magnetrones con distintas geometrías, pero el más utilizado hoy en día es el magnetrón planar, introducido en la década de 1970. Este sistema permite trabajar a presiones más bajas (10^{-3} mbar) y a voltajes más bajos (~300-500 V). Las ventajas son numerosas; no sólo se ha aumentado la calidad y el ritmo de crecimiento de las películas delgadas. Además las partículas arrancadas tienen energías superiores a las obtenidas mediante evaporación térmica, lo cual mejora

la adhesión a los sustratos, y no es necesario mantener éstos a altas temperaturas.

La mayoría de los magnetrones planos son de forma circular, y están formados por un cátodo circular conectado a una fuente de potencia, sobre el cual se coloca el blanco, que suele ser una oblea de no más de 5 milímetros de espesor del material que se quiere erosionar. Bajo el cátodo existen unos imanes permanentes que producen una zona de confinamiento magnético, de forma toroidal, sobre él. La fuerza del campo se escoge de forma que los electrones tengan un radio de Larmor entre 1 y 3 mm, quedando así confinados de manera efectiva sobre el blanco. El radio de los iones, al ser éstos más pesados es de al menos un orden de magnitud mayor, lo que les permite una considerable libertad.

Cuando se produce la descarga (gracias a la aplicación de un voltaje negativo) el anillo definido por el campo magnético concentra un gran número de electrones, provenientes tanto del gas ionizado como del blanco, debido al impacto que sobre éste efectúan los iones (electrones secundarios). Estos electrones se ven sometidos a la fuerza de Lorentz ejercida por el campo eléctrico entre los electrodos y por los imanes permanentes. Los electrones describen trayectorias helicoidales a lo largo de las líneas de campo hacia el centro del blanco, y son repelidos por el potencial negativo y por la alta densidad de líneas de campo en esa región. Cuando los electrones viajan radialmente hacia el exterior, pueden rebasar el perímetro del blanco. Para recoger estas cargas y

evitar que lleguen al sustrato, existe un ánodo alrededor del blanco. La finalidad de todos estos movimientos es dotar a los electrones de un largo recorrido de forma que la densidad del plasma sea lo más alta posible en la zona cercana al blanco. Así se asegura un gran número de iones positivos en esa zona, que pueden ser acelerados hacia el blanco, logrando un ritmo de erosión mayor. En nuestro caso contamos con un sistema de sputtering modificado, pues éste se genera en una zona de alta presión (10^{-1} torr), aunque la configuración geométrica del sputtering se mantiene, como se puede observar en la figura 3, también se suma que no tenemos un depósito en un sustrato, sino que los átomos erosionados del blanco, crecen en una zona de agregación, generando las nanopartículas.[78]

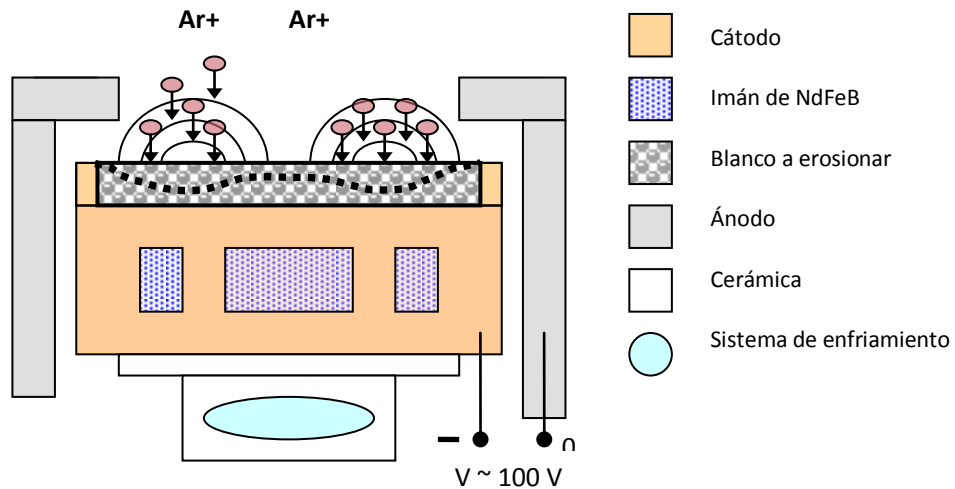


FIGURA 3. Diagrama esquemático del magnetrón sputtering (Vista lateral).

2.5.1 FUENTE DE NANOPARTÍCULAS

El sistema utilizado para el crecimiento de las nanopartículas se llama Nanosys500 de Mantis deposition Ltd. [79], en la figura 4 se describen las principales partes del sistema, el cual cuenta con una fuente de nanopartículas llamada Nanogen50, un analizador de masas cuadrupolar de R.F. y una cámara de depósito.

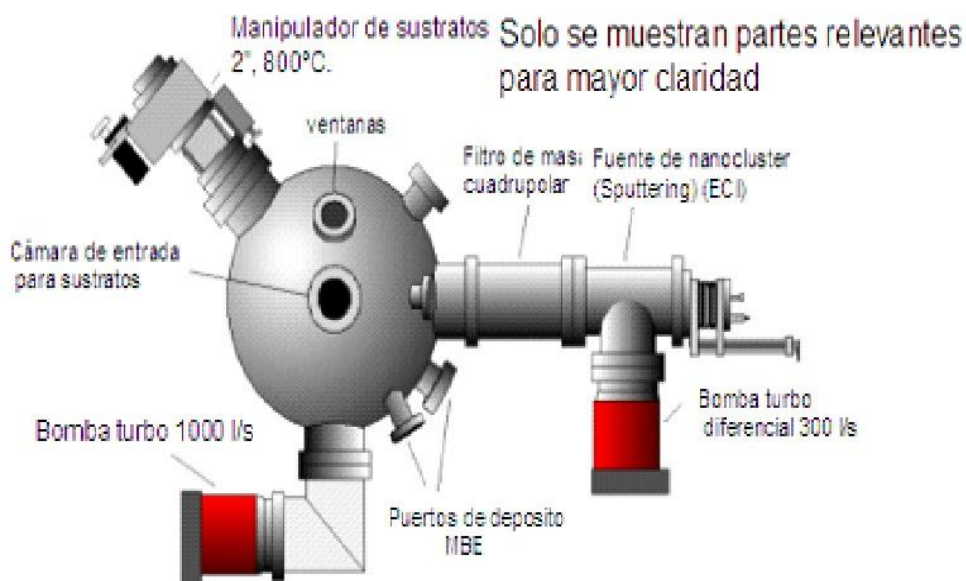


FIGURA 4. Descripción del sistema Nanosys 500.

En cuanto a la preparación de las nanopartículas hay gran diversidad de técnicas, específicamente la técnica que se usa en el sistema Nanogen50, en la de "Condensación en Gas Inerte (CGI, del inglés Inert Gas Condensation), [78-81], Nuestro sistema consta de un sistema de erosión iónica en alta presión con

magnetron DC (sputtering-dc en ingles), el cual se usa para generar un vapor atómico metálico supersaturado del blanco a erosionar.

El tamaño de las nanopartículas puede ser modificado por tres parámetros i) zona de agregación, ii) potencia de la erosión y iii) flujo de gases: i) La zona de condensación (Z.C) se define como la distancia entre la cabeza del magnetron y la primera apertura de expansión, esta Z.C. puede modificarse por medio de una manipulador o actuador, reduciendo o aumentando la distancia entre la cabeza del magnetron y la primera apertura de expansión, de esta manera, se reduce o aumenta el tiempo en el que ocurre la condensación de vapor atómico supersaturado y por lo tanto el tamaño promedio de la nanopartícula; ii) Otro parámetro que modifica el tamaño de las nanopartículas, es la potencia de erosión, a mayor potencia se aumenta la densidad de átomos erosionados del blanco, llevando a un aumento en el tamaño de la nanopartícula, de igual manera una disminución en la potencia da como resultado un menor tamaño. Finalmente iii) el ultimo parámetro para modificar el tamaño es el flujo de gases, (Ar y He), en el caso del Ar, este se usa como gas de ionización o erosión, por lo tanto al incrementar el flujo de Ar, se incrementa la cantidad de átomos erosionados (arrancados) del metal a erosionar; en el caso del He, se usa como gas de arrastre, al incrementar el flujo de He se reduce el tamaño de la nanopartícula, esta reducción está asociada a la energía cinética de las nanopartículas, pues estas chocan con átomos de He y disminuye su tamaño. No se puede establecer una jerarquía de parámetros, pues, el tamaño de las nanopartículas se controla con los tres parámetros antes mencionados.

En la figura 5 se muestra un esquema del sistema en donde se generan las nanopartículas por la técnica de CGI, también se describen de manera general las principales partes del mismo.

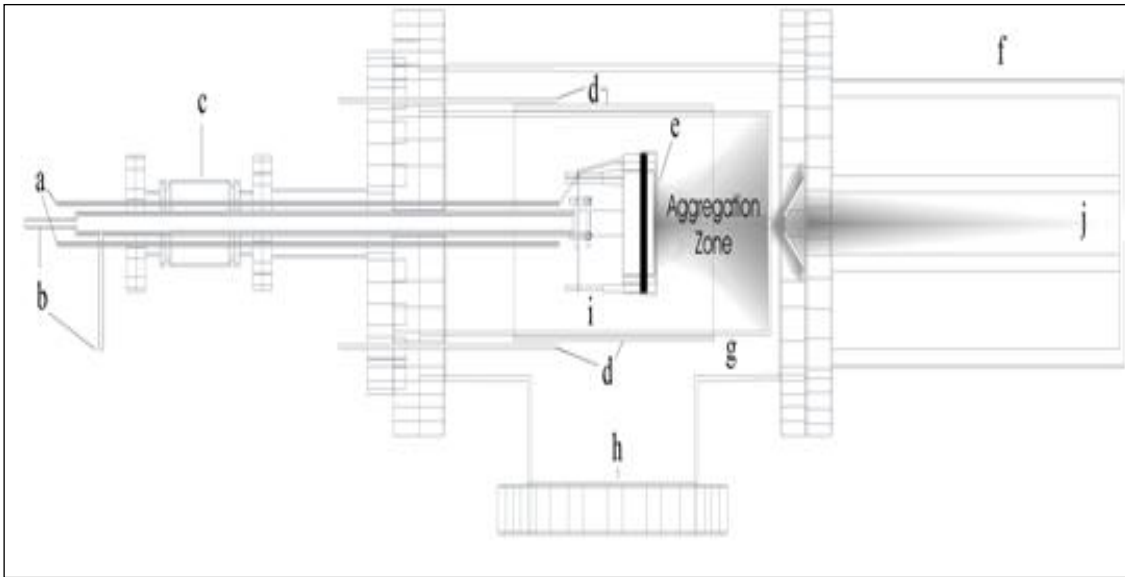


FIGURA 5. Esquema de generación de nanopartículas por CGI, a) línea de gases, b) líneas de enfriamiento, c) manipulador lineal, d) líneas de enfriamiento, e) Blanco del material a erosionar, f) Analizador de masas cuadrupolar, g) Zona de Condensación, h) Vacío diferencial, i) presión de trabajo de 10^{-1} torr, j) presión de trabajo de 10^{-4} torr.

En cuanto a los mecanismos de formación de nanopartículas por la técnica de CGI, son tres principalmente: i) adjunción de átomos, ii) coalescencia y iii) maduración de Oswald. En todos los experimentos se tiene una competencia de los tres mecanismos antes mencionados, sin embargo dependiendo de los parámetros de síntesis se puede sugerir que uno de los mecanismos predomine sobre los otros y de esta manera lograr un control óptimo en la formación de las nanopartículas, llegando incluso a un control en la geometría de las nanopartículas [82-86]

Previo al experimento, la presión en la cámara de formación de las nanopartículas es de 5×10^{-4} torr y en la cámara de depósito de 1×10^{-9} torr. En el experimento, la presión en la zona de agregación es alrededor de 1×10^{-1} torr. En esta presión el camino libre medio de los átomos erosionados es muy pequeño y la formación de los clusters y nanopartículas es muy rápida, en este momento entran en competencia los tres mecanismos mencionados anteriormente. Una vez generados los clusters y nanopartículas migran a la primera zona de expansión. Después de la primera apertura de expansión las nanopartículas entran en una zona de bombeo diferencial, donde la mayoría del material evaporado y los gases de arrastre salen y hay una expansión supersónica de las nanopartículas permitiendo que una distribución pequeña de masas pase a través de la apertura de expansión y finalmente pasen por el analizador de masas cuadrupolar en donde se toma el espectro del haz de nanopartículas para escoger un tamaño a filtrar.

Recordemos que la técnica de CGI a través de sputtering-dc genera nanopartículas ionizadas y neutras, en particular se observa que las nanopartículas producidas por esta técnica poseen una carga adicional (negativa), debido al exceso de carga electrónica que poseen las nanopartículas estas pueden ser manipuladas electrostáticamente, asimismo, se puede obtener el espectro de masas de las nanopartículas generadas y filtrarlas de acuerdo a su masa. Esto se puede realizar a través de un espectrómetro de masas cuadrupolar [80-81].

Generalmente las nanopartículas generadas presentan diámetros dentro del rango de $\sim 0.7\text{nm}$ a 20nm , dependiendo de los parámetros de la síntesis, si no tenemos el analizador de masas cuadrupolar en línea, la distribución del diámetro de la nanopartículas está alrededor de $\pm 20\%$. Ahora, si tenemos el analizador de masas cuadrupolar en línea la distribución de masas es alrededor de $\pm 5\%$.

Si el sustrato es cargado positivamente las nanopartículas son aceleradas hacia éste, modificando su estructura original, si éste no es cargado o las nanopartículas se aceleran con un voltaje no mayor a $0.1\text{eV}/\text{átomo}$, las nanopartículas se depositaran por impacto suave (en ingles soft landing) reteniendo sus propiedades estructurales, eléctricas y ópticas.

Al acelerar las nanopartículas, su adherencia a la superficie es mucho más fuerte, esto debido a que la energía cinética de las nanopartículas aumenta, estas empiezan a coalescer ó desaglomerarse en la superficie hasta llegar a obtener una película delgada con una superficie totalmente homogénea. Esta adherencia y densidad de las películas delgadas nanopartículadas es controlada por un voltaje de aceleración el cual se encuentra en un rango de 0V a 6KV .

Las nanopartículas depositadas por impacto suave forman capas de baja adherencia, de tal forma que pueden ser recolectadas en un solvente generando una suspensión y de esta manera se pueden tener nanopartículas que mantengan las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales que se establecieron en el

crecimiento Este punto es muy importante de recalcar, pues estudios recientes [82-84, 87] han demostrado que por medio de la técnica de CGI – Sputtering DC, se posibilita además de un óptimo control en el tamaño, el control de la geometría o forma de las nanopartículas y de esta manera se pueden conocer de antemano las propiedades de estas crecidas por este sistema.

2.6 ANALIZADORES DE MASA

Una de las principales características de los haces de nanopartículas sin importar el tipo de fuente es la baja tasa de depósito, lo que lleva a buscar analizadores de masa con una alta resolución, incluso algunos sistemas presentan dos filtros de masa para obtener mayor resolución. Podemos distinguir dos instrumentos: los de alta resolución como los analizadores de masa por tiempo de vuelo; y los de baja resolución donde hay una pequeña distribución *a priori* al filtrado de las nanopartículas.

En cuanto al tipo de analizadores de masa existe una gran variedad, entre los cuales podemos enumerar: i) analizador de masas cuadrupolar de radiofrecuencia., ii) filtro de Wien, iii) espectrómetro de masa de tiempo de vuelo y iv) selector de masa de campo pulsado.

A continuación se explicará con mayor detalle el funcionamiento básico del espectrómetro de masas cuadrupolar de radiofrecuencia, que es con el que cuenta

el sistema de crecimiento de nanopartículas Nanosys500, con el cual se prepararon las nanopartículas de este trabajo.

Físicamente consiste en cuatro barras equidistantes y una rejilla detector de la corriente de los cluster ionizados.

Este instrumento está ilustrado en la figura 6, opera usando solamente campos eléctricos y se compone de cuatro barras cilíndricas, que funcionan como polos, a un par de estas barras opuestas se les aplica un voltaje DC y AC, con un potencial $(U+V\cos(\omega t))$, donde U es el voltaje DC y V es el voltaje AC, y al otro par de barras se les aplica el mismo potencial pero negativo $-(U+V\cos(\omega t))$.

Una de las ventajas de estos filtros son: i) que opera en línea con la fuente de nanopartículas, ii) si la relación U-V es menor a 0.168, el movimiento oscilatorio de los iones que se mueven a través de los polos, deben tener una amplitud estable, en este caso su funcionamiento correspondería al de un analizador de masas, operando como espectrómetro de masas iii) en el caso que opere como filtro de masas, se fija un valor absoluto de V y el instrumento sólo deja pasar masas específicas.

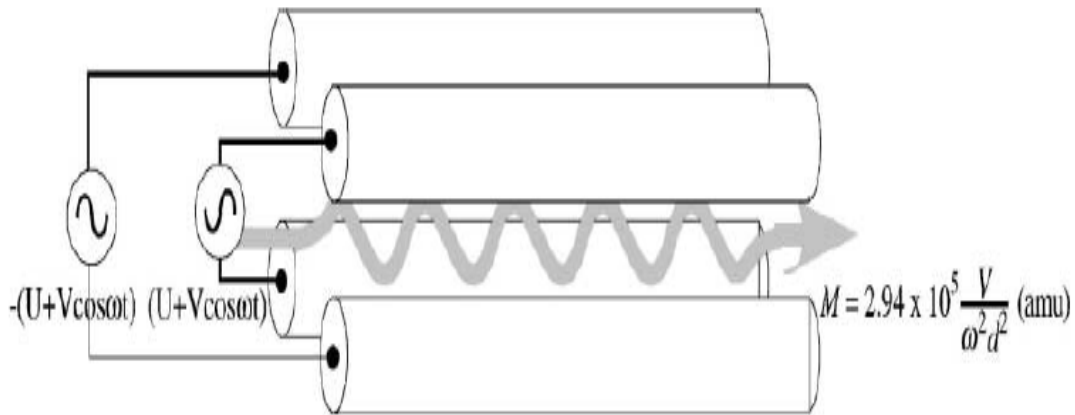


FIGURA 6. Ilustración de filtro de masas cuadrupolar de radiofrecuencia .

El rango de masas de los dispositivos comerciales está limitado usualmente a 4000 uma. Sin embargo este valor se puede modificar al incrementar el voltaje y reduciendo la frecuencia. Los parámetros que se pueden variar para permitir el paso de un cluster con una masa particular son U, V, y F, donde U es el voltaje DC, V es el voltaje AC y F es la frecuencia q es igual a $w/2\pi$.

La masa es directamente proporcional a la amplitud del voltaje AC (V) e inversamente proporcional al cuadrado de la frecuencia f (Khz) aplicada a los polos[29]. Y se puede describir según la ecuación (1),

$$M = 7 \times 10^7 \left(\frac{\kappa V}{f^2 d^2} \right), \quad (1)$$

Donde d es el diámetro de los polos y k es el factor de correlación.

Haciendo un barrido en el voltaje AC, mientras se monitorea la corriente de los clusters a la salida del filtro, se adquiere el espectro de masas, donde la relación

U/V (Resolución) debe mantenerse constante. La frecuencia que se aplica a los polos determina el rango de masas sobre el que se hace el barrido. Esta relación puede ser probada solucionando la ecuación de Mathieu para la trayectoria de la partícula a lo largo del cuádrupolo, entonces la resolución teórica puede expresarse como[78]:

$$\frac{\Delta M}{M} = 7.936 \left(0.16784 \left(\frac{U}{V} \right) \right), \quad (2)$$

2.7 DEPOSICIÓN DE CAPAS ATÓMICAS (ALD)

La deposición de capas atómicas (ALD, del inglés atomic layer deposition) es una técnica de deposición de vapor química donde las moléculas precursoras son pulsadas en un reactor y reaccionan para cubrir el sustrato. El precursor es seleccionado de manera que no reaccione consigo mismo, debido a esto solamente una monocapa puede reaccionar con el sustrato. Un gas de purga es introducido a la cámara para remover todo el precursor que quedó sin reaccionar. El pulso de un oxidante deposita oxígeno y remueve los ligandos del precursor y otro paso de purga es repetido. Estas series son repetidas para el crecimiento de una película (figura 7).

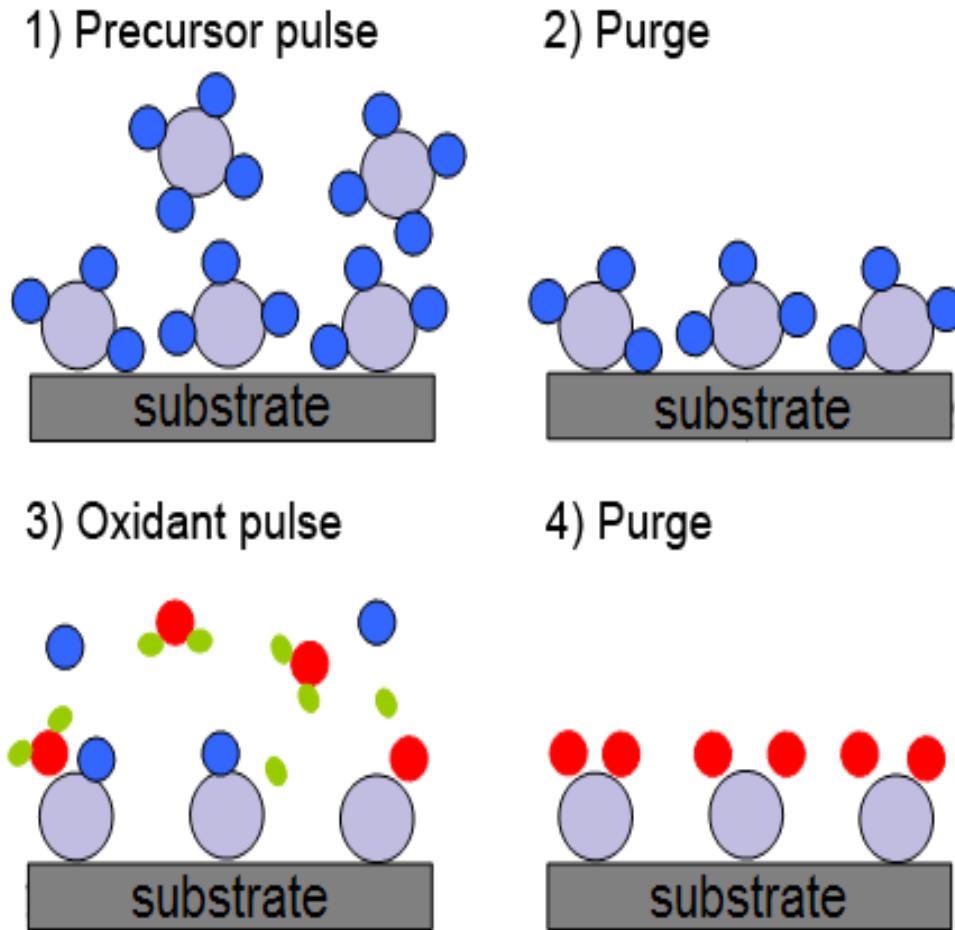


FIGURA 7. Esquema de crecimiento de capas atómicas por ALD.

El ALD una técnica útil para producir películas uniformes con un control preciso de su espesor.

La calidad de la película es influenciada por la reactividad del precursor y el oxidante, presión y tiempo de depósito, y la temperatura del sustrato. Idealmente, el espesor de la película aumenta con el número de ciclos de crecimiento.

El ALD tiene muchas ventajas sobre otras técnicas debido al mecanismo usado para depositar películas. El ALD es especialmente ventajoso cuando la

calidad o espesor de la película es crítica. El ALD es también altamente efectivo al recubrir substratos que serían difíciles de recubrir con otras técnicas [88].

Películas perfectas:

- Provee control digital del espesor a un nivel atómico desde que al substrato se le deposita una capa atómica a la vez.
- Películas libres de huecos, inclusive en áreas grandes.
- Excelente repetitividad.
- Bajos defectos de densidad.
- Insensible al polvo.
- Se posibilita la síntesis de óxidos, nitratos, metales y semiconductores son posibles.
- 100% de densidad de la película.

Recubrimientos:

- Recubrimiento uniforme en superficies planas, dentro de poros y alrededor de partículas.
- Recubrimientos atómicamente planos, copia la superficie del substrato perfectamente.
- Uniformidad de espesor en grandes áreas.
- Fácil escalabilidad a lotes.

Sustratos difíciles:

- Proceso de deposición suave para sustratos sensibles, no requiere plasma.
- Deposición a baja temperatura es posible.
- Excelente adhesión en la primera capa debido a los enlaces químicos.
- Bajo estrés debido al auto ensamblaje molecular.

2.8 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM-por sus siglas en inglés) es parte de una gama de microscopios llamados "Scanning Probe Microscopy". Las imágenes de AFM muestran información importante sobre las características de la superficie con una claridad sin precedentes. El AFM puede examinar cualquier superficie lo suficientemente rígida en el aire o con la muestra sumergida en un líquido. Recientemente se han desarrollado instrumentos que pueden permitir el control de temperatura de la muestra, se puede equipar con una cámara cerrada para el control ambiental, y puede ser montado en un microscopio invertido en busca de imágenes simultáneas a través de avanzadas técnicas ópticas.

El campo de visión puede variar desde la escala atómica y molecular hasta tamaños mayores de 125 μm para que los datos se puedan comparar con información obtenida con otras técnicas de resolución más baja. El AFM también puede examinar superficies rugosas debido a que su rango vertical puede ser de hasta 8 - 10 μm . Se pueden montar muestras grandes directamente en el

microscopio sin cortarlas. Con instrumentos independientes, cualquier área en muestras planas o casi planas puede ser investigada. Además de su resolución superior con respecto a los microscopios ópticos, el AFM tiene estas ventajas con respecto a los microscopios electrónicos. En comparación con el microscopio electrónico de barrido (SEM), el AFM proporciona un contraste topográfico superior, además de las mediciones directas superficiales proporciona información cuantitativa de la altura.

Debido a que la muestra no tiene por qué ser conductora de electricidad, no se requiere de recubrimiento metálico. Por lo tanto, no es necesaria la deshidratación de la muestra como con el SEM, y las muestras pueden ser observadas en su estado hidratado.

En comparación con los microscopios electrónicos de transmisión, las imágenes en 3D del AFM son obtenidas sin preparaciones costosas y la información es complementaria a las 2D disponibles a partir de muestras de sección transversal.

En la figura 8 se muestra un diagrama esquemático de un AFM. En principio, el AFM puede traer a la mente un tocadiscos, pero incorpora una serie de mejoras que le permiten conseguir una resolución a escala atómica, tales como puntas muy afiladas, cantilévers flexibles, un sensor sensible a la deflexión y un posicionamiento de alta resolución de la punta-muestra.

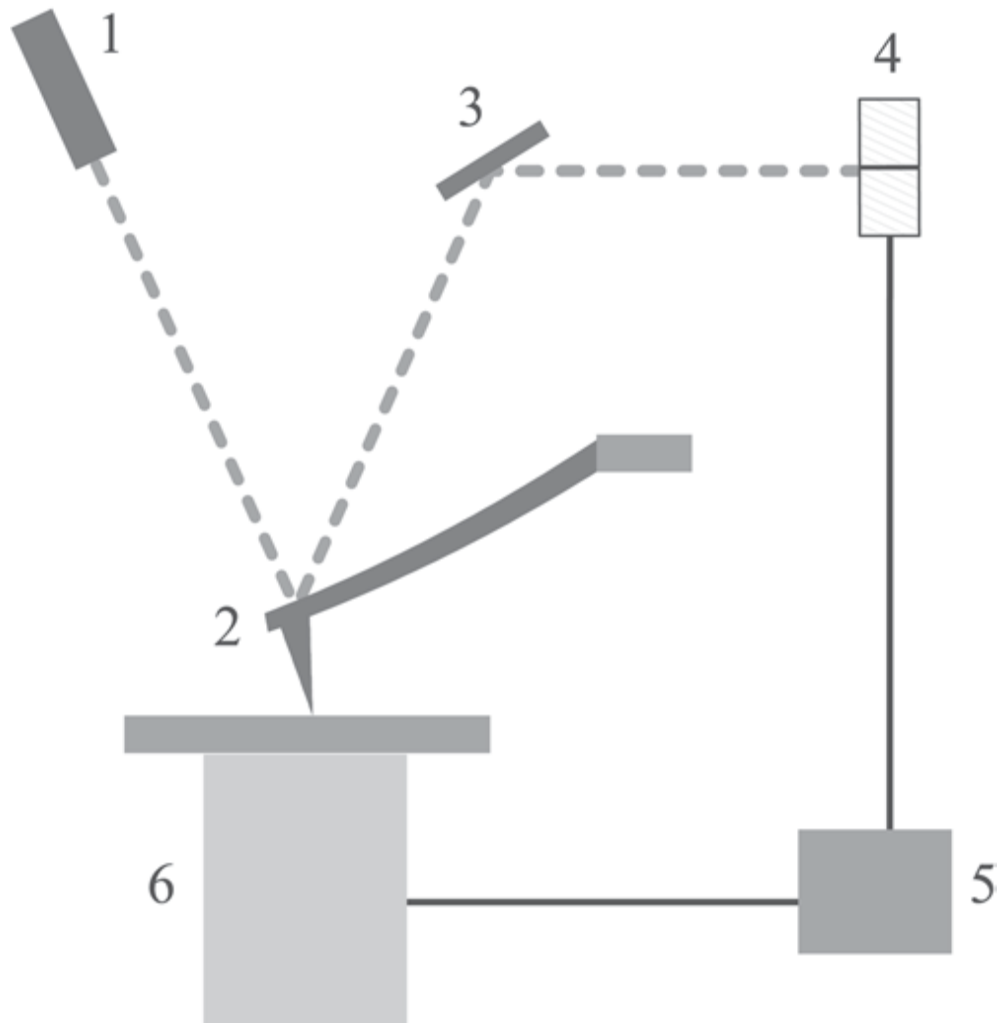


FIGURA 8. Diagrama esquemático de un AFM. 1 diodo láser; 2 cantiléver; 3 espejo; 4 fotodetector; 5 electrónica; 6 porta muestra

Se pueden distinguir dos modos generales de funcionamiento del AFM en función de la ausencia o presencia en la instrumentación de un dispositivo adicional que induce las oscilaciones de un cantiléver en la proximidad de su frecuencia de resonancia. El primer caso se suele denominar modo estático, o modo DC, debido a que registra la desviación estática del cantiléver, mientras que el segundo es el modo resonante o modo CA. En este caso, el bucle de retroalimentación tratará de mantener en un valor establecido no la deflexión, sino

la amplitud de la oscilación del cantiléver durante la exploración de la superficie. Para ello, es necesaria electrónica adicional en el circuito de detección. Desde el punto de vista físico, se puede hacer una distinción entre las dos modalidades dependiendo de la señal de las fuerzas implicadas en la interacción entre la punta y la muestra, es decir, si las fuerzas son atractivas o repulsivas.

En la figura 9 se muestra una gráfica idealizada de las fuerzas entre la punta y la muestra [89]

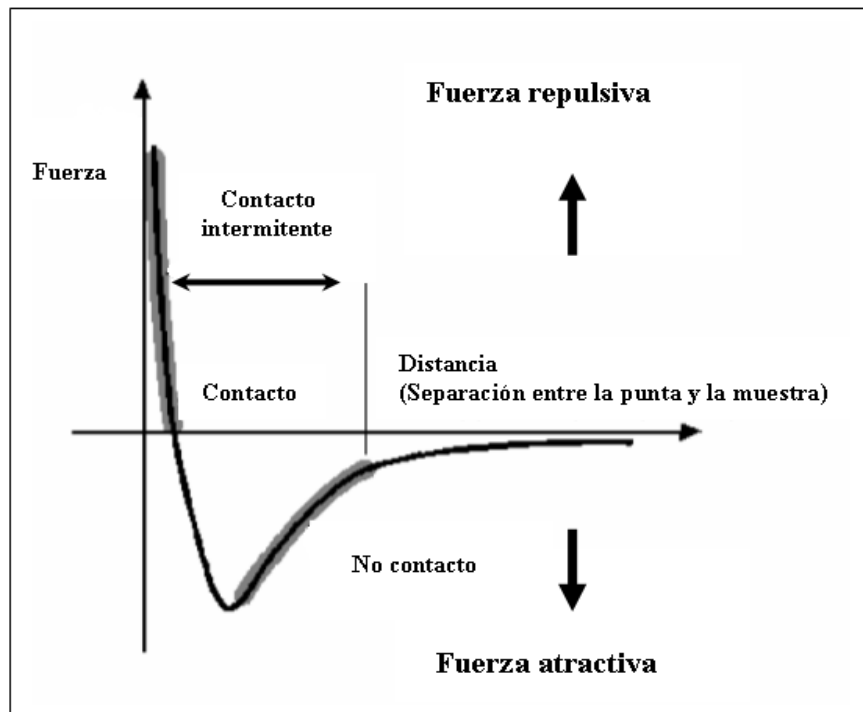


FIGURA 9. Fuerzas atractivas y repulsivas en microscopía de fuerza atómica.

2.8.1. MODO DE CONTACTO

También llamado modo de fuerza constante, el modo de contacto es el modo de AFM más directo donde la punta se pone en contacto con la superficie y la deflexión del cantiléver se mantiene constante durante la exploración. El contraste de la imagen depende de la fuerza aplicada, que a su vez depende de la constante de elasticidad del cantiléver.

2.8.2. MODO DE NO CONTACTO

Una sonda de oscilación se pone en la proximidad de (pero sin tocar) la superficie de la muestra y mide las fuerzas de atracción de van der Waals que inducen un cambio de la frecuencia de resonancia de un cantiléver rígido. Las imágenes son tomadas manteniendo un cambio de frecuencia constante durante la exploración, y por lo general esto se realiza mediante el control de la amplitud de la oscilación del cantiléver a una frecuencia fija y alimentando el valor correspondiente a la retroalimentación del bucle exactamente como para las modalidades DC. Las interacciones muestra-punta son muy pequeñas en el modo de no contacto, y puede obtenerse buena resolución vertical, mientras que la resolución lateral es menor que en otros modos de operación. El mayor inconveniente es que no se puede utilizar en medio líquido, sólo en muestras secas.

2.9 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés scanning electron microscopy) es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para el examen y el análisis de la microestructura morfológica y la caracterización de la composición química. Es necesario conocer los principios básicos de la óptica de la luz para comprender los fundamentos de la microscopía electrónica. A simple vista se puede discriminar objetos de aproximadamente $1 / 60^\circ$ ángulo visual, lo que corresponde a una resolución de $\sim 0,1$ mm (a la distancia óptima de visión de 25 cm). La microscopía óptica tiene un límite de resolución de $\sim 2000 \text{ \AA}$ mediante la ampliación del ángulo visual a través de la lente óptica. La microscopía óptica ha sido, y sigue siendo, de gran importancia para la investigación científica. Desde el descubrimiento de que los electrones pueden ser desviados por el campo magnético en numerosos experimentos en la década de 1890 [90], la microscopía electrónica se ha desarrollado mediante la sustitución de la fuente de luz con un haz de electrones de alta energía.

La formación de imágenes en el SEM depende de la adquisición de las señales producidas del haz de electrones y las interacciones de la muestra. Estas interacciones pueden ser divididas en dos grandes categorías: las interacciones elásticas e interacciones inelásticas.

La dispersión elástica resultada de la deflexión del electrón incidente por el núcleo atómico de la muestra o por electrones de la capa externa de energía similar. Este tipo de interacción se caracteriza por la pérdida de energía

insignificante durante la colisión y por un cambio angular direccional de los electrones dispersos. Los electrones incidentes que son dispersados elásticamente con un ángulo de más de 90° se llaman electrones retrodispersados (BSE), y resultan en una señal útil para obtener imágenes de la muestra. La dispersión inelástica se produce a través de una variedad de interacciones entre los electrones incidentes y los electrones y los átomos de la muestra, y resulta en el haz de electrones primario transfiriendo energía sustancial a ese átomo. La cantidad de pérdida de energía depende de si los electrones de la muestra son excitados por separado o en conjunto y sobre la energía de enlace del electrón de ese átomo. Como resultado, la excitación de los electrones de la muestra durante la ionización de los átomos de la muestra conduce a la generación de electrones secundarios (SE), que convencionalmente se definen como poseedores de energías de menos de 50 eV y se puede utilizar para la imagen o analizar la muestra. Además de las señales que se utilizan para formar una imagen, otras series de señales se producen cuando un haz de electrones choca contra una muestra, incluyendo la emisión de rayos X característicos, electrones Auger, y catodoluminiscencia. La figura 10 muestra las regiones de diferentes señales que se detectan.

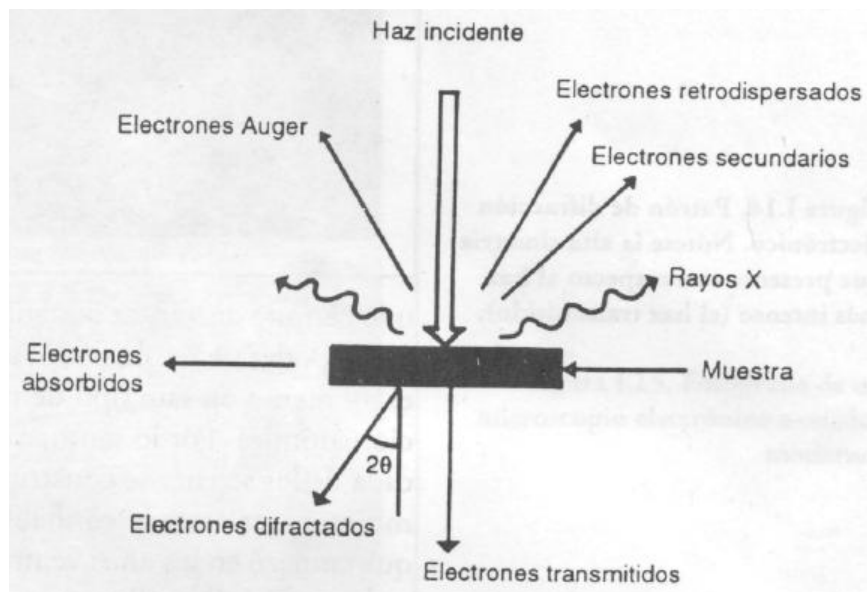
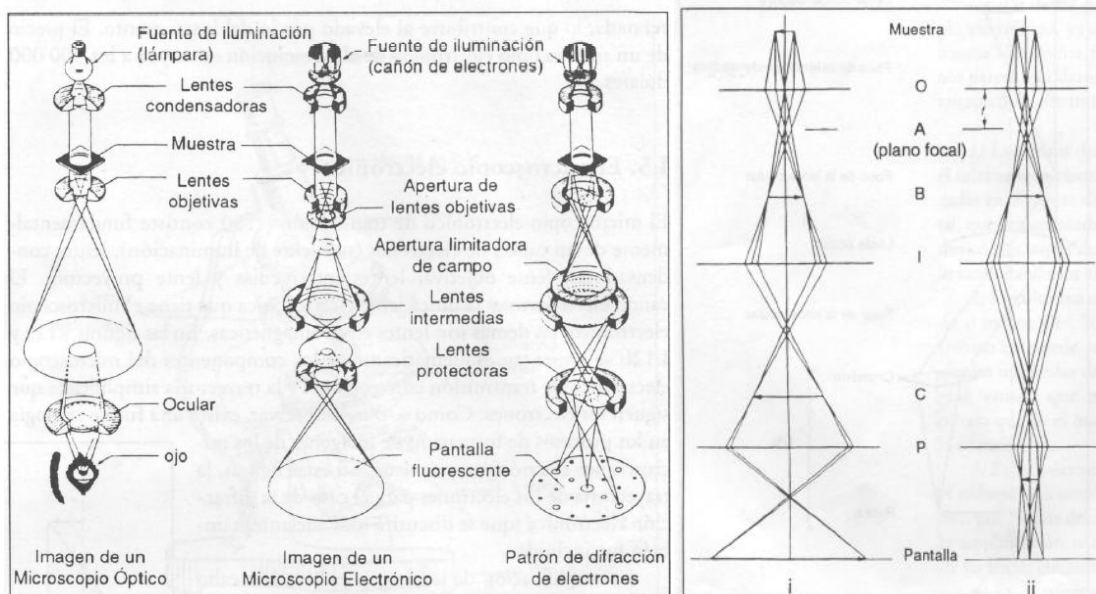


FIGURA 10. Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra

El cañón de electrones, que se encuentra en la parte superior de la columna, produce los electrones y los acelera a un nivel de energía de 0,1 a 30 keV. El diámetro del haz de electrones producido por el cañón a través de un filamento de tungsteno es demasiado grande para formar una imagen de alta resolución. Entonces, las lentes electromagnéticas y las aperturas se utilizan para enfocar y definir el haz de electrones y para formar un pequeño punto focal de electrones sobre la muestra. Este proceso desmagnifica el tamaño de la fuente de electrones (~ 50 μm para un filamento de tungsteno) para el tamaño del punto final requerido (1-100 nm). Un ambiente de alto vacío, el cual permite a los electrones viajar sin dispersarse por el aire, es necesario. El porta muestras, las bobinas del haz de electrones de barrido, detección de la señal y sistema de procesamiento, proveen la observación en tiempo real y grabación de imágenes de la superficie de la muestra. [91]

2.10 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que se utiliza para estudiar la estructura cristalina de los materiales. Consiste fundamentalmente de un cañón de electrones, lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene en microscopio electrónico, las demás son lentes electromagnéticas. En las figura 11 se muestran esquemáticamente los componentes de un microscopio electrónico de transmisión convencional y la trayectoria simplificada que siguen los electrones [92].



a)

b)

FIGURA 11. Esquema del TEM(a) Comparación del proceso de formación de la imagen entre un microscopio óptico y un microscopio electrónico de transmisión, b) trayectoria seguida por los electrones para formar una imagen (i) y un patrón de difracción (ii). Para obtener el patrón de difracción, la corriente de la lente intermedia, (I), es reducida para hacer que el plano A, en donde se forma el patrón de difracción, sea el plano conjugado C, donde las lentes intermedias normalmente forman la imagen de la muestra, las lentes

proyectoras (P) solamente amplifican la imagen o el patrón de difracción, la lente objetiva se ha presentado por la letra O.

La amplificación de la imagen es llevada a cabo de la siguiente manera (figura 11 b): la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la imagen intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o placa fotográfica.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos. La figura 10 muestra esquemáticamente la interacción haz electrónico-muestra y las señales que se originan. Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos obtener de este modo una imagen topográfica de ella. Los electrones Auger y los rayos x característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer un análisis químico, los electrones que atraviesan la muestra los podemos clasificar en dos tipos: transmitidos, es decir aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados, que son aquellos que sí son desviados de su dirección de incidencia, los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Como ellos pasan a través de la muestra, portan información sobre las características estructurales de esta. Si en lugar de enfocar el plano imagen de la lente objetiva para observar la

imagen de la muestra, enfocamos el plano focal de esta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos, que no son más que el arreglo de los haces difractados y transmitidos (figura 11). Este arreglo recibe el nombre de patrón de difracción, el patrón de difracción presenta un punto muy intenso (el haz transmitido) rodeado de varios puntos (los haces difractados), presentando un arreglo geométrico, que es característico de la muestra.

Los patrones de difracción, que constan de un arreglo de puntos luminosos mostrado en la figura 12, son típicos de monocristales. Esto significa que sólo un cristal difracta el haz, si el haz electrónico es bastante ancho o la muestra está formada por varios cristales pequeños, orientados aleatoriamente es decir una muestra policristalina, el patrón de difracción estará formado por anillos concéntricos cuyos diámetros corresponden al espaciado existente entre los planos atómicos del cristal.

Dado el caso de que no se cuente con el patrón de difracción puede usarse la imagen resultante de aplicar la transformada rápida de Fourier a la imagen obtenida por la microscopia electrónica de alta resolución. Así pues un patrón de difracción contiene básicamente dos tipos de información:

- i) El arreglo espacial, definido en función de la simetría que presenta el patrón, de los valores de las distancias que existan entre los puntos de difracción y el punto central, y los ángulos que se forman entre las líneas que van del centro a cada uno de los puntos.

- ii) La cristalografía, a partir de un conjunto de patrones de difracción obtenidos en diferentes orientaciones de la muestra, es mostrado en la figura 12. Así, al hacer una comparación entre las intensidades de diferentes puntos difractados, y los patrones de difracción, es posible obtener el tipo de la celda unitaria que presenta el cristal en estudio.

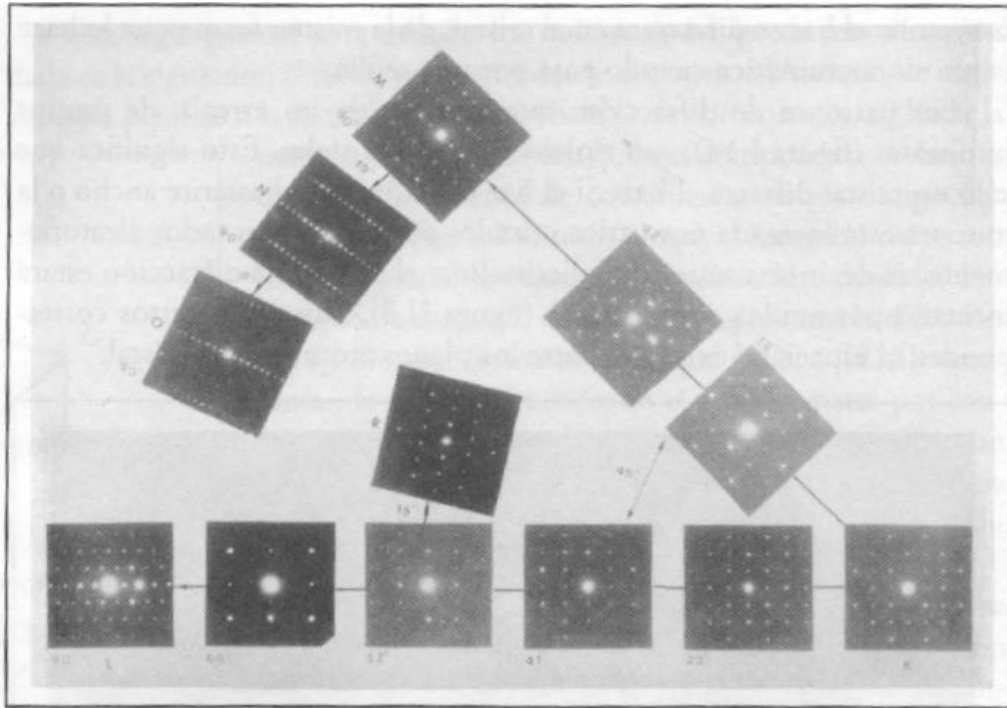


FIGURA 12. Estereograma de los patrones de difracción presentados por la muestra.

2.11 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Una de las maneras principales para determinar el parámetro de red de una estructura cristalina es a través de análisis de los patrones de difracción de rayos X. Los efectos de difracción se observan cuando la radiación electromagnética incide en estructuras periódicas con variaciones geométricas en la escala de longitud de la longitud de onda de la radiación. Las distancias interatómicas en los cristales y las moléculas ascienden de 0.15 a 0.4 nm, que corresponden al espectro electromagnético de la longitud de onda de los rayos X con energías de fotones entre 3 y 8 keV. En consecuencia, los fenómenos como interferencia constructiva y destructiva se vuelven observables cuando las estructuras cristalinas y moleculares están expuestas a los rayos X.

Un haz monocromático de rayos X se dirige hacia el material de muestra. El haz incidente se refleja parcialmente en cada uno de los planos cristalinos del material, que hacen las veces de espejos. Los rayos reflejados interfieren entre sí y se dirigen a un detector.

De esta manera, la relación de la longitud de onda de los rayos X, el ángulo de difracción y la distancia entre planos atómicos del material (que producen la difracción del haz), está dada por la relación de Bragg:

$$2d_{hkl}\text{Sen}\theta=n\lambda \quad (3)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo en el cual se difractan los rayos, n es el orden de la difracción y d es la distancia entre cada grupo de planos atómicos de la red del cristal, donde (hkl) son los índices de Miller que especifican el plano de la difracción. En la figura 13 se incluye una representación esquemática de un experimento de difracción.

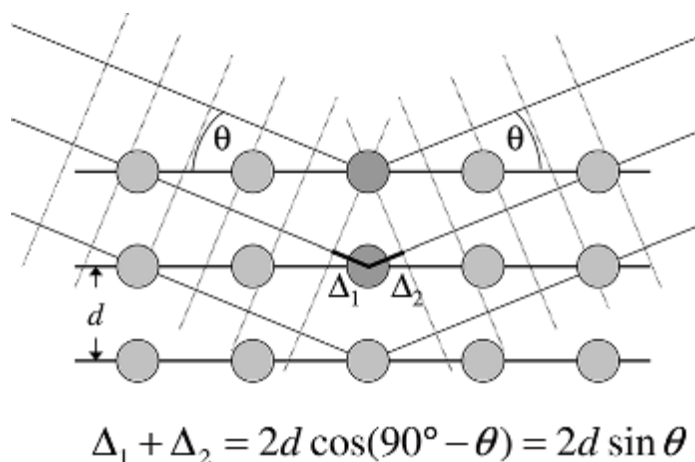


FIGURA 13. Visualización de la ecuación de Bragg

La geometría básica más utilizada de instrumentos para medir la difracción de rayos X se representa en la figura 14.

El patrón de difracción se obtiene variando el ángulo de incidencia del haz de rayos X de entrada θ y el ángulo de dispersión 2θ , mientras que se mide la intensidad dispersada, $I(2\theta)$, en función de este último. Para un conjunto de instrumentos de rayos X la fuente permanece fija mientras que la muestra se hace girar alrededor de θ y el detector se mueve por 2θ .

Para otros sistemas la muestra es fija, mientras que tanto la fuente de rayos X como el detector gira por θ simultáneamente, pero en sentido horario y antihorario, respectivamente.[93]

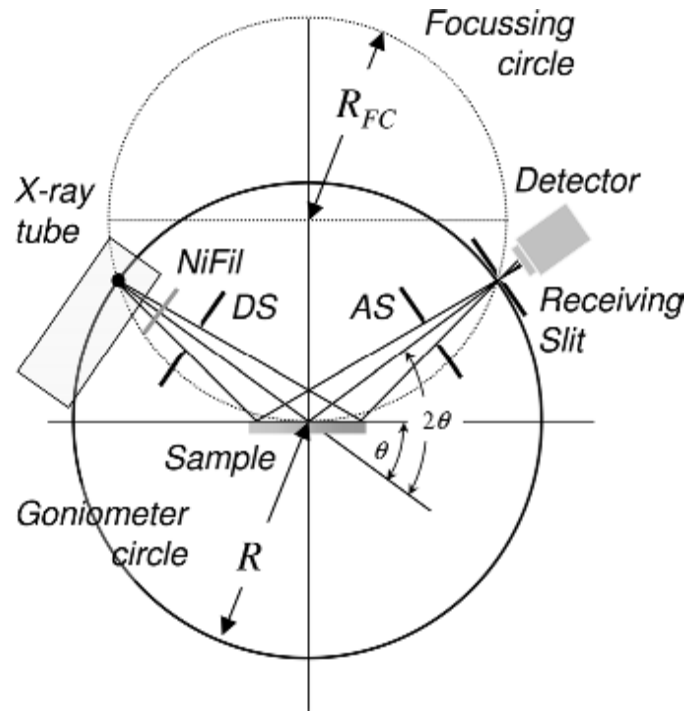


FIGURA 14. Representación esquemática de la difracción $\theta/2\theta$ en la geometría Bragg-Brentano

OBJETIVOS

- Sintetizar nanoestructuras en 1D dimensión de óxido de zinc
- Crecer nanocables de ZnO por medio de la técnica de deposición química en fase de vapor por el mecanismo vapor-liquido-solido usando nanopartículas bimetálicas de Au/Pd de tamaño controlado
- Crecer nanovarillas de ZnO por el método hidrotermal sobre películas delgadas de ZnO de diferentes espesores depositadas por la técnica de deposición de capas atómicas (ALD)

3. METODOLOGÍA

3.1 CRECIMIENTO DE NANOCABLES USANDO NANOPARTICULAS DE Au/Pd POR MEDIO DE CVD

El proceso de síntesis de nanocables de ZnO se llevó a cabo en dos partes:

i) Síntesis de nanopartículas de oro/paladio [(Au / Pd)-NP] por CGI y ii) el crecimiento de nanocables de ZnO por CVD-VLS.

i) Síntesis de [(Au / Pd)-NP]: Las nanopartículas se depositaron con un sistema de pulverización catódica Nanosys 500 de Mantis deposición Ltd, (figura 15) que permite un control de tamaño con una dispersión de tamaño del 5% [88]. En la síntesis, los átomos de los metales son bombardeados desde un blanco constituido por una aleación de Au_{50%}-Pd_{50%} con una pureza del 99.99% y fue fabricado por Aci Alloys. El blanco se colocó en la cámara de condensación que se mantiene en una atmósfera controlada de Ar y He en ultra alto vacío. Las partículas producidas en la cámara de condensación son seleccionadas por un filtro de masas cuadrupolar, después de que una presión diferencial y un sesgo de potencial hacen que las partículas lleguen a la cámara de deposición. Mayor detalle de los procesos de pulverización y la condensación se puede encontrar en otros trabajos [83, 94].



FIGURA 15. Nanosys 500 de Mantis deposición Ltd

ii) Crecimiento de nanocables de ZnO: los nanocables de ZnO fueron crecidos en un tubo de cuarzo de 60 cm de largo y 4 cm de ancho. El equipo de CVD y el esquema utilizado para el mecanismo de síntesis y el crecimiento de los nanocables por VLS se muestran en la figura 16. La síntesis se llevó a cabo utilizando polvo de óxido de zinc y grafito en una relación 1:1, estos compuestos se mezclan y se colocan en un recipiente de alúmina en el centro de un tubo de cuarzo y el substrato de silicio con las nanopartículas de Au/Pd se puso a diferentes distancias (5 cm y 10 cm) de la fuente material precursor (ZnO + grafito). Después de eso, el tubo se lleva a un horno y se evacúa a 1×10^{-3} torr y un flujo de Ar de 25 sccm se introduce en el sistema. La rampa de calentamiento del horno se ajustó a $50 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ hasta alcanzar $950 \text{ }^\circ\text{C}$, la temperatura de reacción se mantuvo a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un determinado tiempo y después se dejó enfriar a temperatura ambiente con un flujo de Ar.

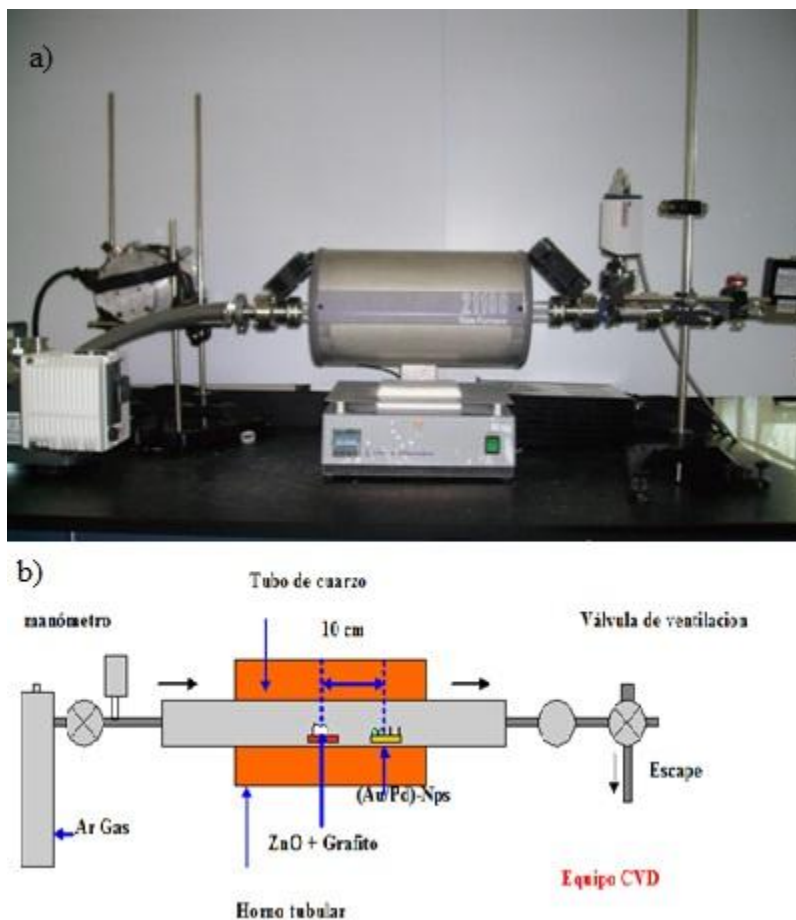


FIGURA 16. a) Equipo CVD b) Esquema del equipo.

Las nanopartículas de Au/Pd se caracterizaron utilizando un microscopio de fuerza atómica Digital Instrumentos CP-II (figura 17). Los nanocables se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido, SEM Nova 200 NanoSEM FEI (figura 18) con detector de energía dispersa de rayos X (EDX), microscopía electrónica de transmisión TEM, Jeol 200 CX (figura 19) y difracción de rayos X con un difractómetro con radiación $\text{Cu } \alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ DRX, X'Pert Philips PW3040 (figura 20).

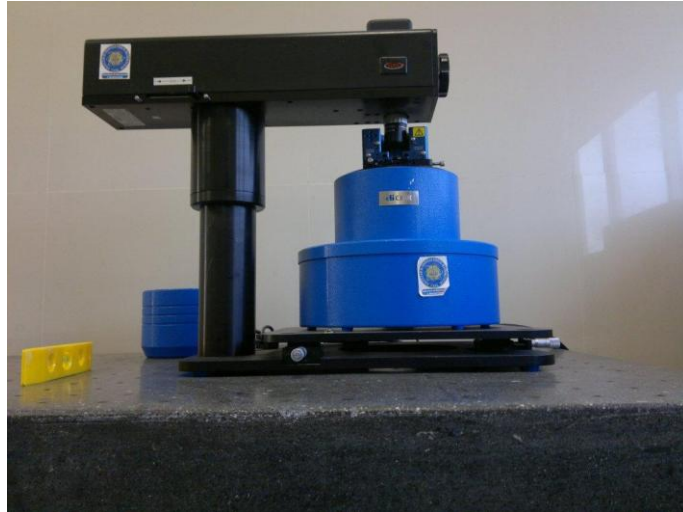


FIGURA 17. Microscopio de fuerza atómica Digital Instrumentos CP-II.



FIGURA 18. Microscopio electrónico de barrido, SEM Nova 200 NanoSEM FEI.



FIGURA 19. Microscopio electrónico de transmisión TEM, Jeol 200 CX.



FIGURA 20. Difractómetro DRX, X'Pert Philips PW3040.

3.2 CRECIMIENTO DE NANOVARILLAS SOBRE PELÍCULAS DE ZnO

El procedimiento de fabricación para el crecimiento de las nanovarillas consta de dos pasos: (i) preparación de una capa de ZnO de semillas de textura fina por ALD y (ii) el crecimiento de nanovarillas por hidrotérmal.

i) Síntesis de las películas de ZnO por ALD

Películas de ZnO con diferentes espesores de 40, 120 y 180 nm fueron depositadas sobre sustratos de Si (100) por ALD utilizando un sistema Savannah 100 ALD de Cambridge nanotech (figura 21). Dietilzinc (DEZn) fue utilizado como el precursor de zinc y agua desionizada como fuente de oxidación. El ciclo de crecimiento consiste en la exposición de los precursores y N₂ (99.9999%) de purga siguiendo la secuencia DEZn/N₂/H₂O/N₂ con una duración correspondiente de 0.1s/5s/0.1s/5s. Después de cada purga con N₂, el reactor fue evacuado hasta 0,1 Torr. DEZn y H₂O se introdujeron en la cámara a través de diferentes líneas de entrada y boquillas. En el método de ALD los reactivos (precursores) se introducen secuencialmente en la cámara de crecimiento y cuando los precursores llegan al sustrato son intercalados con los ciclos de purga con gas inerte (N₂). Las secuencias de apertura y cierre de las válvulas fueron controladas por una computadora. La introducción de los precursores se hace abriendo la válvula de entrada entre la cámara de depósito y el reactor, mientras que la válvula de salida estaba cerrada. Las presiones de la DEZn y H₂O en la cámara del reactor fueron

de aproximadamente 1 y 2 Torr, respectivamente, controladas por un manómetro de vacío. La temperatura del sustrato se mantuvo a 177 ° C durante el depósito. La reacción se repitió con 400, 1200 y 1800 ciclos para obtener las películas de ZnO con diferentes espesores y características cristalográficas.



FIGURA 21. Savannah 100 ALD de Cambridge nanotech

ii) Crecimiento de nanovarillas ZnO a través del proceso hidrotermal

En este proceso, se utilizaron $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (ZNT) y hexamina (HMT) obtenidos de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO) como reactivos. Las nanovarillas de ZnO fueron crecidas en soluciones acuosas de nitrato de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0,01 M y hexamina ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) en agua desionizada, la relación molar ZNT:HMT fue siempre 1:1. Las películas de ZnO por ALD se colocaron en posición boca arriba en un reactor de vidrio con tapón de rosca y a continuación se agregaron cantidades iguales de soluciones ZNT y HMT. El reactor fue inmerso en un baño de agua a 90 ° C con agitación suave durante 4 horas. Por último, las muestras se

lavaron con agua desionizada varias veces y se secaron a 90 ° C durante varias horas antes de la caracterización. Las muestras fueron caracterizadas estructural y morfológicamente por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro X'Pert Philips PW3040 con radiación Cu- α , microscopía electrónica de barrido, SEM Nova 200 NanoSEM FEI con detector de energía dispersa de rayos X (EDX), y microscopía de fuerza atómica (AFM).

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Nanocables de ZnO usando nanopartículas de Au/Pd como catalizador

El espectro de masas característico de las nanopartículas de Au/Pd centradas en 5 nm se muestra en la figura 22.

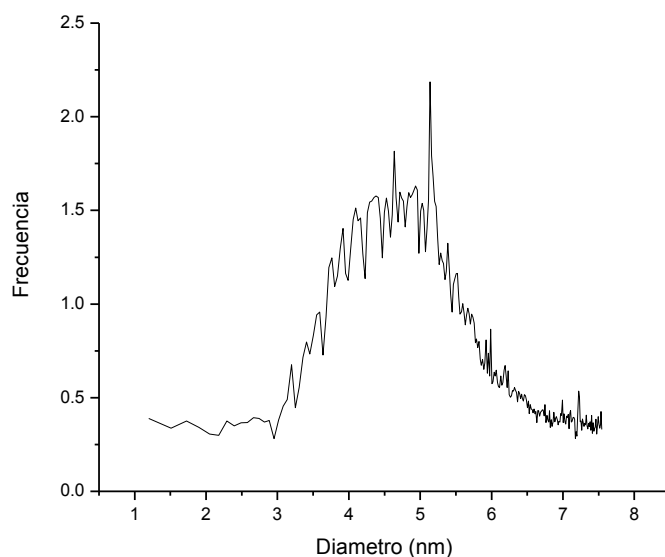


FIGURA 22. Espectro de masas característico de las nanopartículas de Au/Pd centradas en 5 nm

La figura 23a muestra las imágenes de AFM de las nanopartículas de Au/Pd depositados por CGI sobre Si (100) y el histograma de frecuencias respectivas que muestra la distribución de tamaño de las partículas. La micrografía de AFM de las nanopartículas calentadas a 950 ° C por 30 minutos se observa en la figura 23b. En estas imágenes se puede ver que el tamaño de las nanopartículas bimetálicas obtenidas por CGI fue de aproximadamente 5 nm, después de

calentarlas a 950 ° C coalescieron y su tamaño aumento a 40 nm. El tamaño de partícula tiene una clara dependencia con el punto de fusión. De acuerdo con la literatura, el punto de fusión de partículas de Au de 5 nm es de aproximadamente 750 a 850 ° C, mientras que una partícula de 30 nm se funde a la temperatura del bulto de 1064 ° C [95].

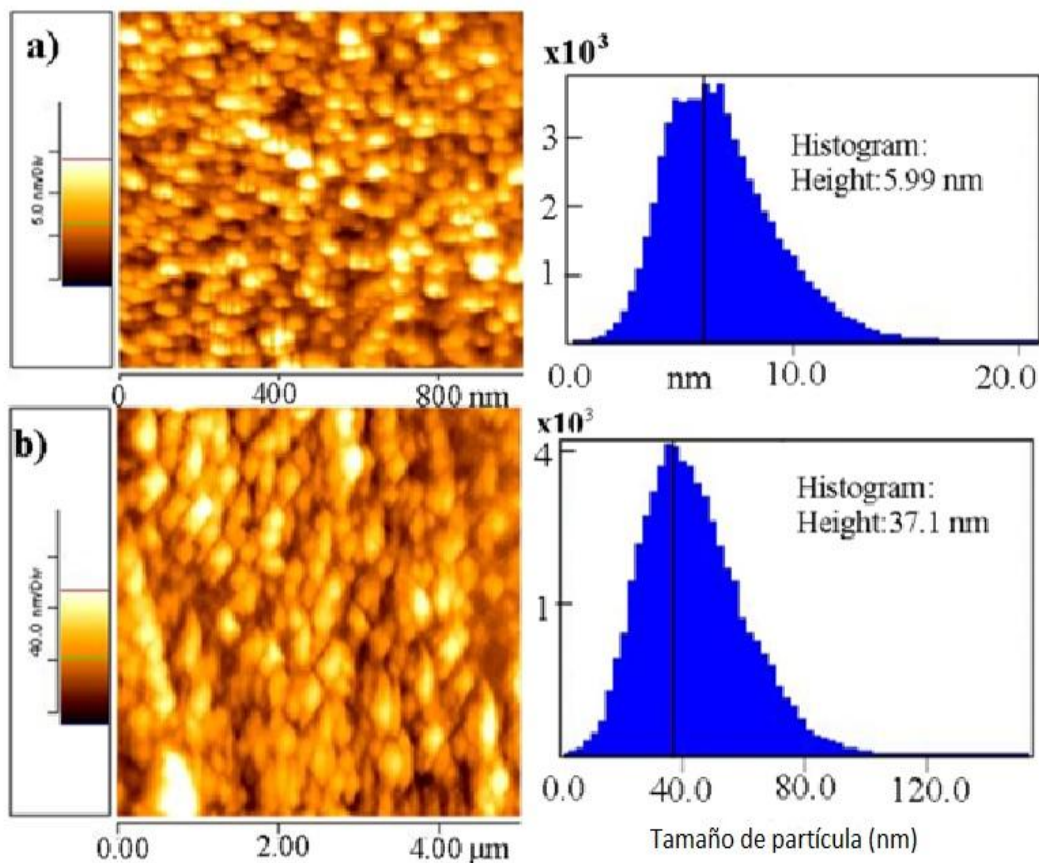


FIGURA 23. Micrografía de AFM de nanopartículas de Au/Pd a) Filtradas a 5nm b) Partículas calentadas a 950 ° C

Las partículas tienen una cierta movilidad en el sustrato cuando: se funden, no interactúan con el sustrato y hay poca separación entre ellas. Todo esto facilita el proceso de coalescencia que conduce a un aumento en el tamaño de las semillas de catalizador (Au / Pd) cuando la temperatura aumenta. En trabajos

previos se ha demostrado que puede haber coalescencia, incluso con una amplia separación entre las partículas, lo que puede ser evitado por la funcionalización de la superficie de interacción de las partículas con la capa activa del sustrato previamente tratados con un tiol especial. En este trabajo, la interacción entre el sustrato con las semillas de (Au / Pd) usadas como catalizador en el crecimiento de los nanocables de ZnO lo cual no se ha visto antes. El sistema utilizado es diferente al del realizado con Au-NPS como catalizador, aunque las (Au / Pd)-NP se encuentran en una solución sólida, se comportan como nanopartículas de oro cuando se trata de catalizar el crecimiento de los nanocables y por esta razón, son susceptibles a coalescer con el aumento de la temperatura. Estos resultados son consistentes para los reportados por Paterson *et al* [96] e Ito *et al* [97], que utilizan las semillas de Au para el crecimiento de de los nanocables. Chung *et al*, sin embargo, utiliza una película delgada de 15 nm de (Au / Pd) fina sobre un sustrato de Si [98], aunque el tipo de nanocables es diferente, también concluyeron que el diámetro de los nanocables dependía del tamaño de las partículas del catalizador después del proceso de coalescencia. A diferencia de lo expuesto por ellos, en este trabajo se utiliza un proceso de deposición de semillas que es más controlado, en el que (Au / Pd)-NP con una estrecha distribución de tamaños se deposita sobre el sustrato. Sin embargo, el diámetro de los nanocables de ZnO era el mismo que las partículas del catalizador según lo informado por Chung *et al*. En los trabajos mencionados anteriormente se utilizaron diferentes sustratos, con nanopartículas metálicas y bimetálicas como catalizador; también se crecieron diferentes tipos de materiales usando sobre el mismo rango de temperatura, obteniendo así el mismo efecto de coalescencia de las semillas. Por lo tanto,

siempre que no haya interacción entre el sustrato y las semillas, se puede decir que el diámetro de los nanocables obtenidos a través del crecimiento por VLS no depende del sustrato, la temperatura ó la estructura de las semillas. Entonces, el diámetro de los nanocables sólo puede depender de la coalescencia de las semillas utilizadas como catalizador que se puede evitar con: el anclaje a la superficie del sustrato, aumentando la separación entre ellas, ó con una plantilla. La técnica CGI tiene la ventaja de controlar la densidad de las partículas depositadas en el sustrato de silicio con el tiempo de deposición. Esto nos permite llevar a cabo otros experimentos con tiempos de deposición más bajo, pero obteniendo los mismos resultados. Es decir, las partículas bimetálicas se unen de nuevo y por lo tanto su tamaño es siempre mayor. Si el tiempo de proceso de calentamiento aumenta entonces el tamaño de las partículas sigue aumentando, explicando los diferentes diámetros de los nanocables como se muestra en las figuras 24 y 25. Las micrografías corresponden a los nanocables obtenidos con un tiempo de crecimiento de 60 minutos. Se encontró que los nanocables de ZnO pueden alcanzar espesores hasta de 115 nm.

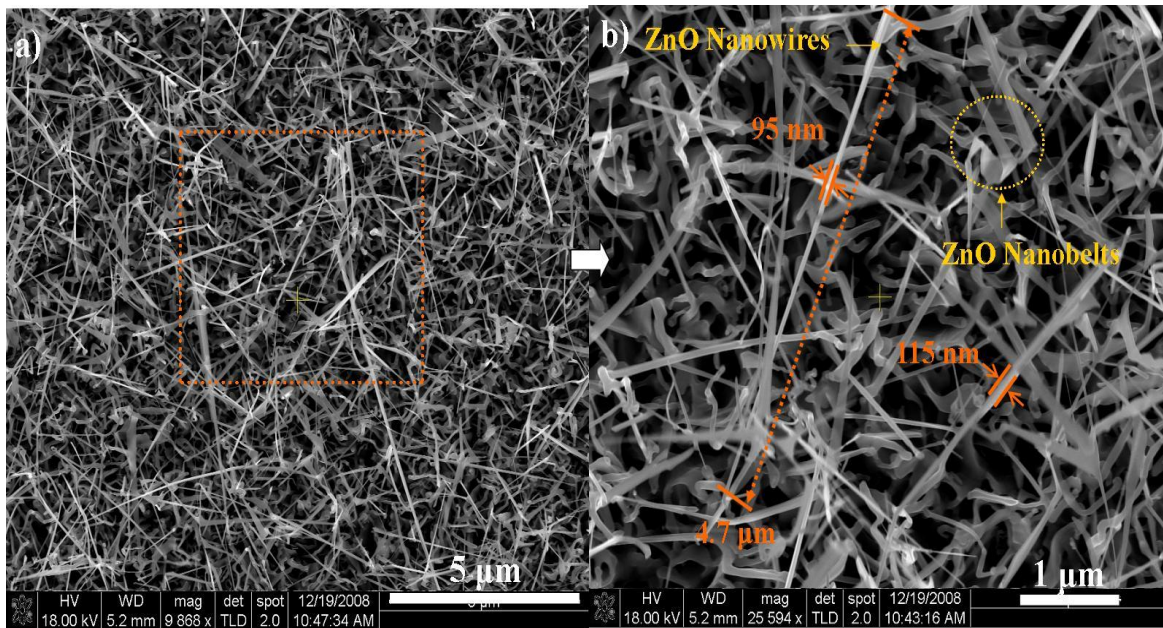


FIGURA 24. a) Imagen de SEM de los nanocables de ZnO crecidos sobre Si (100) usando nanopartículas de Au/Pd a 950 ° C durante 1 hr b) Acercamiento de la zona punteada

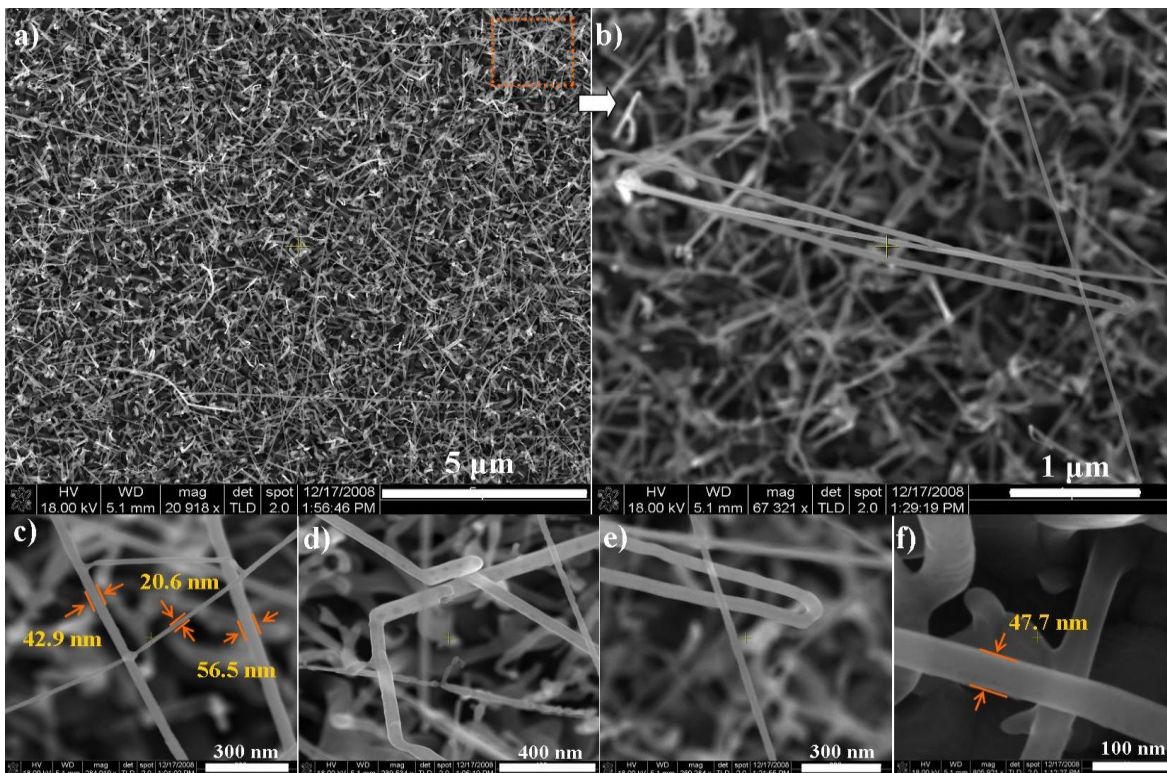


FIGURA 25. Imagen de SEM de los nanocables de ZnO crecidos sobre Si (100) usando nanopartículas de Au/Pd a) a 950 ° C durante 1 hr b) ampliación zona punteada c)-f) diferentes tamaños de nanocables

En el histograma de frecuencias en la figura 23b, se ve que el inicio de la curva de distribución de tamaño es inferior a 20 nm, por esta razón en la figura 25 se observa que los nanocables son de un espesor de alrededor de 20 a 60 nm. La longitud de los nanocables obtenidos por esta técnica es superior a 5 micras y también es posible la formación de nanocintas de ZnO como se muestra en la figura 24b. Por otra parte, los sustratos de silicio mostraron una coloración grisácea en la superficie después de la reacción, lo que indica la presencia del material (figura 26).

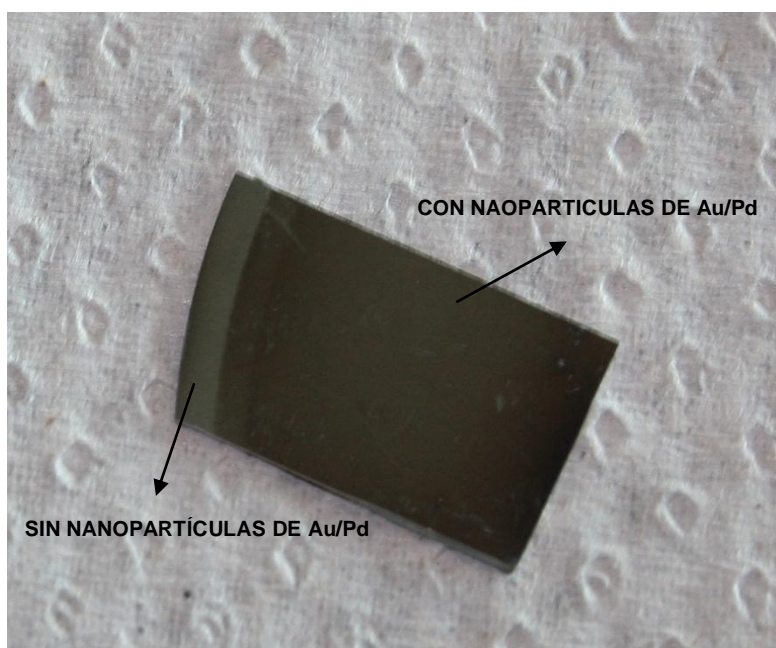


FIGURA 26. Sustrato de Si después del depósito.

Por difracción de rayos X y análisis EDX fue posible determinar la estructura y la composición de los nanocables de ZnO, respectivamente. El espectro EDX se muestra en la figura 27, aquí las señales de alrededor de 8.7, 9.6 y 1.2 keV son características de las señales de Zn y en el 0.3 y el 1.8 keV son característicos del

O y Si, respectivamente, la señal de silicio corresponde al sustrato, y la del oxígeno y el zinc al ZnO.

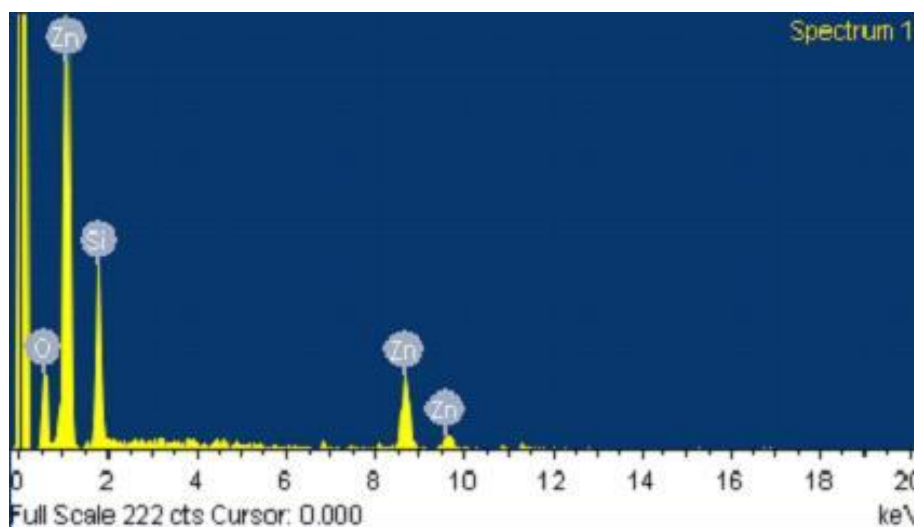


FIGURA 27. Espectro EDX de los nanocables de ZnO.

La estructura de los nanocables se determinó a partir del espectro de DRX de la figura 28. En el espectro se observa que el ZnO en la superficie del sustrato tiene una estructura hexagonal tipo wurtzita (JCPDS 36-1451) ($a = 0.3249$ nm, $c = 0.5205$ nm) [99], además, se observa que la intensidad máxima correspondiente al plano (002) 34.4 es mayor en comparación con los otros picos. La mayor intensidad del pico de difracción (002) es una prueba más de que los nanocables de ZnO se orientaron preferentemente en el eje c [100, 101]. Los picos de difracción de rayos X que corresponden a las reflexiones (100), (101), (102), (103) y (201) señalan que no existe crecimiento epitaxial de los nanocables. No se observaron picos característicos de Zn u otras impurezas.

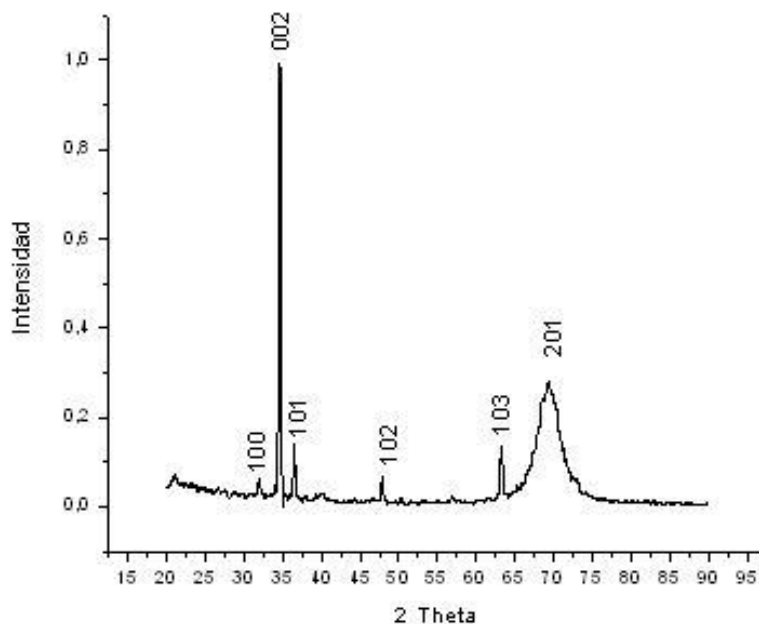
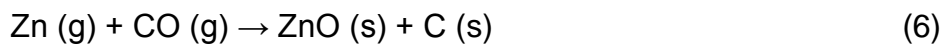
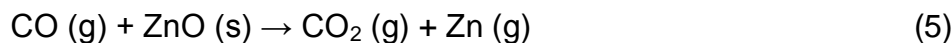
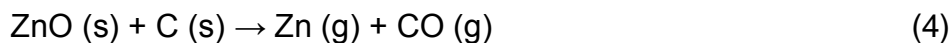


FIGURA 28. Espectro de DRX de los nanocables de ZnO

Las reacciones involucradas en la síntesis de los nanocables de ZnO por el mecanismo de crecimiento VLS son los siguientes [102]:



Los productos gaseosos producidos por las reacciones 4 y 5 son absorbidos y se condensan en las (Au / Pd)-NP fundidas, que se utilizan como catalizador. Posteriormente, en la reacción 6 los productos gaseosos son catalizados por las (Au / Pd)-NP en la interfaz sólido-líquido. Hay tres pasos a seguir en la cinética de

crecimiento que se combinan para establecer la tasa de crecimiento de los nanocables como se muestra en la figura. 29b.

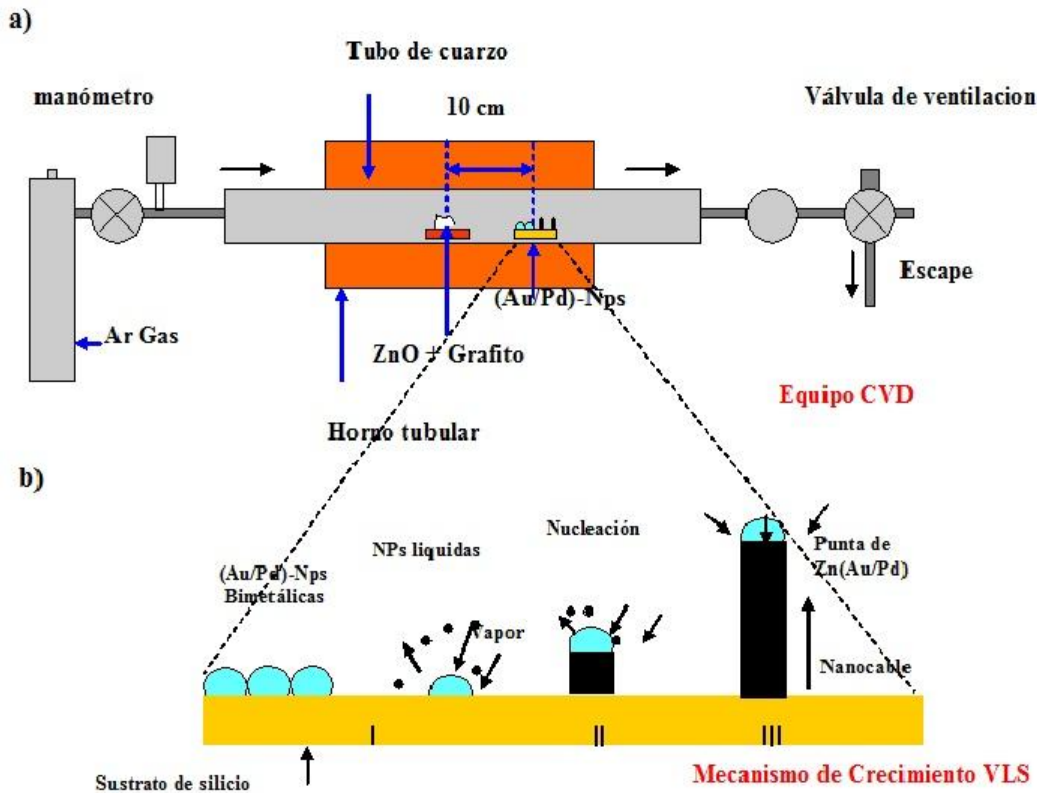


FIGURA 29. a) Esquema del equipo CVD b) Mecanismo de crecimiento VLS

El paso (I), es la reacción descomposición / evaporación del ZnO, el paso (II) corresponde a la difusión del ZnO a través del metal líquido en la interfase sólido-líquido y el paso (III) es la cristalización del ZnO en la interfase líquido-sólido que añade átomos a la superficie de los nanocables. En esta síntesis las moléculas precursoras o vapor que contienen las especies de crecimiento se pusieron en un horno longitudinal. Las nanopartículas del catalizador se colocan sobre una superficie reactiva como nuestro caso, el Si (100) se utilizó como sustrato para el crecimiento de los nanocables de ZnO. Entonces el metal cataliza

el crecimiento de los nanocables a través del vapor por la formación de una gota de metal líquido a través de la cual los átomos de crecimiento son transportados a la interfaz de cristalización (fig. 29b). El catalizador (Au / Pd)-NP se encuentra en la parte superior de los nanocables de ZnO a medida que crecen y definen el espesor del nanocable, tanto el tiempo de crecimiento como tasa de crecimiento definen su longitud [103]. En general, el tamaño de la semilla catalítica aumenta por el hecho de que coalescen con la temperatura de reacción. La coalescencia se facilita por la proximidad entre las semillas (catalizador) y también por una elección inadecuada del catalizador con un diagrama de fase diferente [104]. Por esta razón, el nanocable obtenido por este mecanismo de crecimiento tiene espesores en torno a 20-60 nm y longitudes de varias micras.

Otros experimentos consistieron en variar la temperatura y tiempo de crecimiento en el proceso de CVD, los resultados de estos tratamientos se muestran en la figura 30. Aquí se puede ver que el aumento de la temperatura facilita el crecimiento de los nanocables, los que fueron crecidos a 850 ° C eran más cortos que los obtenidos a 950 ° C (Figura 36a y 36d). Sin embargo, hay que destacar que el tiempo de crecimiento a 950 ° C y 850 ° C fue de 5 y 30 minutos, respectivamente. El diámetro de los nanocables obtenidos en 850 y 950 ° C no varió significativamente, por el contrario, su longitud varía considerablemente. El diámetro de los nanocables dependía del diámetro de las semillas de (Au / Pd) después de que coalescían. Sin embargo, como se muestra en las imágenes es evidente que el aumento de la temperatura y tiempo de crecimiento sólo afecta a la longitud los nanocables, por ejemplo, a 850 ° C y un tiempo de 30 min de

crecimiento, la longitud osciló de 0.5 a 1.0 micras, a 950 ° C con el mismo tiempo de crecimiento su longitud es mayor que 5 micras. Por otro lado, el diámetro varía con la distancia relativa del sustrato con la posición del material precursor (polvo de ZnO, grafito), por lo tanto, la distribución del diámetro de los nanocables varió entre 20 y 60 nm para distancias más cortas (5 cm) y entre 60 y 100 nm para 10 cm. El aumento del diámetro de los nanocables con la distancia podría deberse a la saturación de vapor de Zn y la temperatura de condensación, debido a que mientras más alejado se esté del centro del horno, la temperatura es más baja.

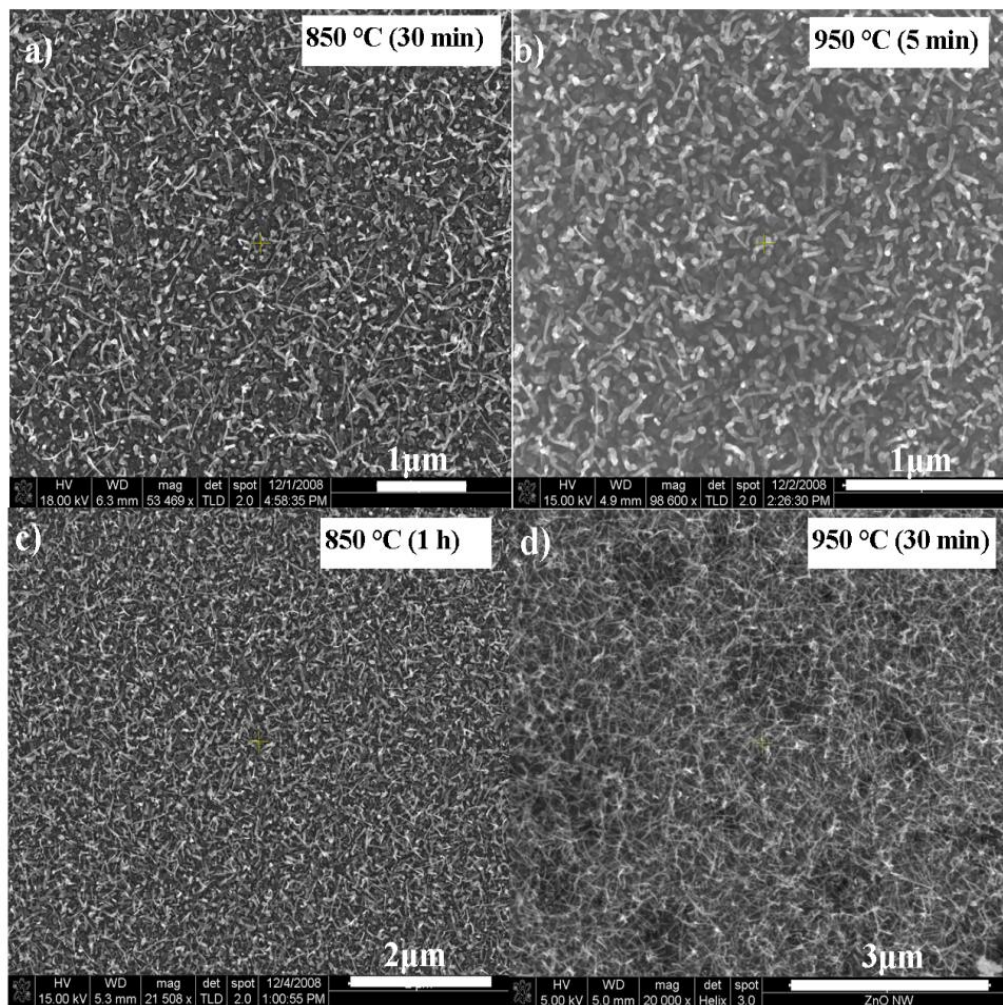


FIGURA 30. Nanocables bajo diferentes condiciones. a) 850 °C 30 min, b) 950° 5min, c) 850°c 1 hr, d) 950 °C 30 min

La figura 31 muestra las micrografías de TEM donde se puede observar que las (Au / Pd)-NP utilizadas como catalizador se encuentran en la punta de los nanocables confirmando de esta manera un mecanismo de crecimiento VLS. Se encontró que el crecimiento del diámetro de las (Au / Pd)-NP fue alrededor de 50 y 65 nm. Una vez más se observa el efecto de coalescencia de las partículas del catalizador en el espesor de los nanocables. De acuerdo con el mecanismo de síntesis de VLS que se describe en la figura 29b, el control del diámetro de las nanoestructuras sintetizadas por esta técnica depende en gran medida de este parámetro.

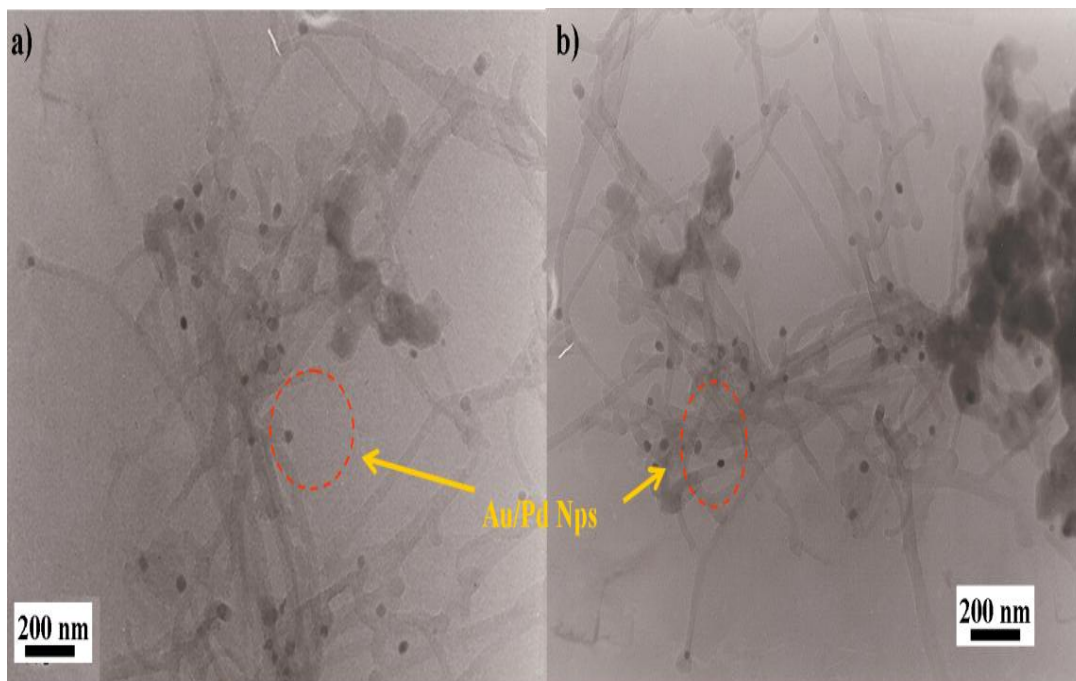
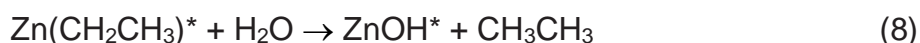


FIGURA 31. Micrografías de TEM de los nanocables

4.2 Nanovarillas de ZnO usando películas de ZnO crecidas por ALD

Las reacciones químicas que ocurren alternadamente en la superficie, por la exposición de los precursores, están descritas a través Lee Suk *et al.* y George S.M. *et al.* [105, 106], y definen un ciclo completo en ALD:



En la figura 32 se muestra un esquema que detalla el proceso de formación y la jerarquía de las reacciones descritas en (7) y (8). Las reacciones representadas, que se muestran en la figura 38, se determinan por la presencia de grupos radicales OH. Estos grupos de hidroxilo distribuidos en toda la superficie del sustrato determinan el crecimiento subsecuente de la película (paso 1 en la figura 32). Para hidroxilar la superficie, varios pulsos de agua se liberan hacia la superficie de crecimiento, antes de la secuencia de cuatro pasos descrita previamente. Tras la liberación del precursor dietilzinc $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, llamado (DEZ), ocurre la reacción descrita en (7), en la que las moléculas de DEZ reaccionan con los grupos hidroxilo, liberan parte de sus ligandos y ocasionan los productos de la reacción (paso 2). La reacción debe sostenerse el tiempo necesario para que “humedezcan” toda la superficie y las moléculas sean así quimisorbidas. Al completarse la quimisorción de las especies en toda la superficie, se limita el crecimiento, en este punto la superficie se satura y la

reacción se autorregula. Los productos excedentes de la reacción se evacúan en el paso 2, a través de un gas inerte de arrastre, en este caso nitrógeno. Este tiempo de evacuación debe ser suficiente para remover todos los excedentes de reacción y dejar con ello una monocapa de material depositado. Subsecuentemente, el precursor H_2O se libera para oxidar la superficie (paso 3), y da lugar a la reacción descrita en (8). Esto ocasiona nuevos productos que son removidos en el paso 4, con un flujo de gas inerte, y se completa con ello el primer ciclo de ALD. El número de ciclos utilizados condiciona el espesor de la película obtenida. Una película de ZnO de 1 nm de espesor requeriría, aproximadamente, diez ciclos secuenciados.[107]

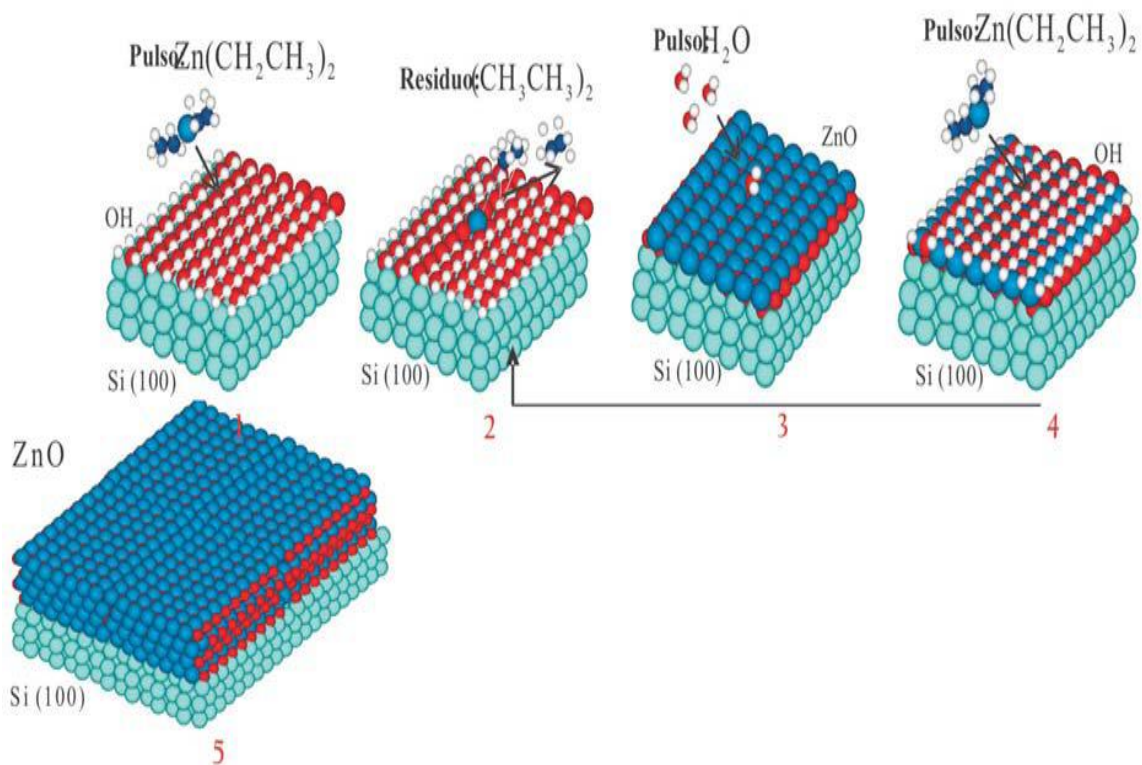


FIGURA 32. Esquema de crecimiento de películas delgadas de ZnO por ALD.

Se realizó difracción de rayos X en ambos sustratos antes y después del crecimiento de las nanovarillas. La cristalinidad de las películas de ZnO obtenidas por ALD muestran un patrón típico de difracción en la figura 33.

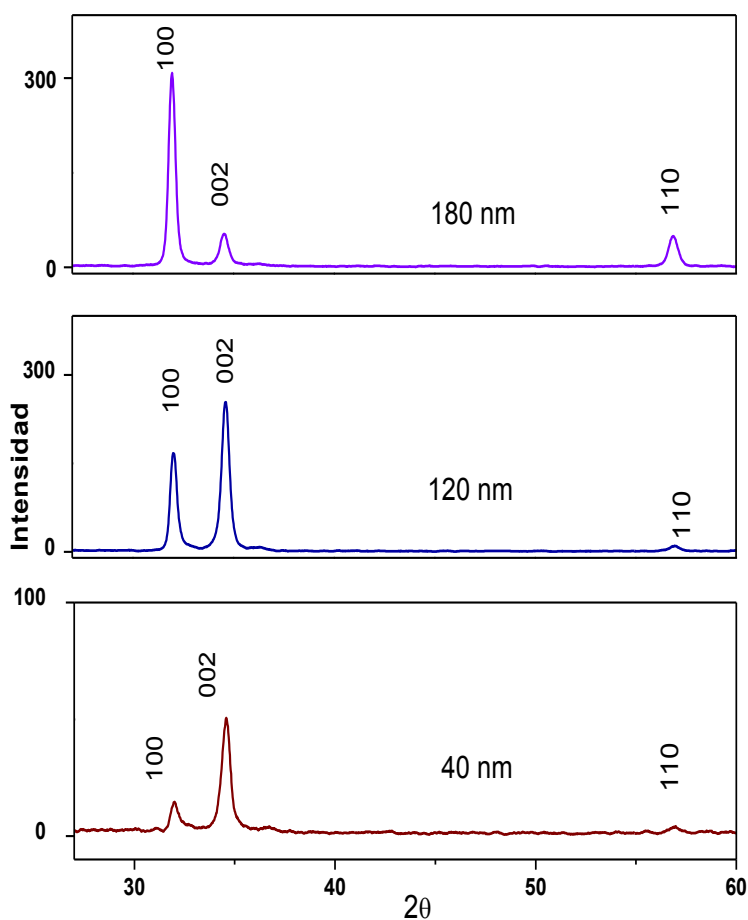


FIGURA 33. Patrones de difracción de rayos X de las películas de ZnO obtenidas por ALD

Los espectros de rayos X muestran los picos de Bragg bien definidos para las películas de ZnO correspondientes a los planos (100), (002) y (110), los cuales también confirman la estructura cristalina wurtzita del conjunto de muestras (estructura wurtzita, $a = 3.249\text{\AA}$ y $c = 5.201\text{\AA}$) lo cual es consistente con los datos del ZnO JCPDS N^o 36-1451. Todas las películas fueron policristalinas a

temperatura ambiente y la fuerte señal centrada a 34.5 indica el crecimiento preferencial en la dirección (002), ya que el eje c perpendicular al sustrato es el plano más densamente empacado y favorable termodinámicamente en la estructura wurtzita. Esta condición cristalográfica induce algún tipo de texturas en el eje c que dependen del espesor. El grado de la orientación en función del espesor puede ser ilustrado por el coeficiente de textura relativa, que viene dado por la ecuación (9):

$$TC_{002} = (I_{002}/I_{002}^0)/(I_{002}/I_{002}^0 + I_{100}/I_{100}^0) \quad (9)$$

Donde TC_{002} , es el coeficiente de textura relativa de los picos de difracción (002) sobre (100), I_{002} y I_{100} son las intensidades de difracción medidas debido a los planos (002) y (100) respectivamente, y I_{002}^0 y I_{100}^0 son los valores correspondientes de la norma PDF (36 -1451) medida a partir de muestras de polvo orientadas al azar, por lo que en esta base se puede decir que para los materiales con orientaciones cristalográficas aleatorias, por ejemplo, polvos, el coeficiente de textura es de 0.5. Ahora, sobre las películas de ZnO por ALD en las que el pico más alto es el (002), como ocurre con las películas de 40 y 120 nm, el TC_{002} correspondiente se incrementó, lo que confirma la evidencia de un crecimiento preferencial en esa dirección. El coeficiente de textura fue de 0.81, 0.60 y 0.14 para 40 nm, 120 nm y 180, respectivamente. También se observó que el crecimiento preferencial se interrumpe con el aumento del espesor, dado que el pico (100) a 31.7 se hace más intenso para las películas de 180 nm, se ha

considerado que la orientación $\langle 100 \rangle$ se ve favorecida por el desorden atómico promovido con el tiempo de crecimiento del ALD. La textura depende aparentemente del tiempo de crecimiento, porque a tiempos largos se desarrolla un desorden cristalográfico que limita la orientación en el eje c de las semillas y el tamaño del dominio cristalino. La alta textura en la dirección $\langle 100 \rangle$ determinará la calidad de la alineación y el tamaño de las semillas, el diámetro de las nanovarillas.

En la figura 34 se muestran las imágenes de AFM de películas de ZnO crecidas por ALD con diferentes espesores para distinguir las características típicas de la superficie anteriores al proceso hidrotermal. Estas micrografías muestran que con el aumento del espesor, su rugosidad y los defectos de la superficie también aumentan, lo que permite la formación de sitios de nucleación para el crecimiento de las nanovarillas de ZnO. Las películas de ZnO se componen de pequeños granos (semillas) y estos tienen una altura promedio (AH), que depende del espesor de la película, si las películas de ZnO de 40 nm y 120 nm se observan uno puede ver los valores de AH de 18.2 y 31.4 nm, respectivamente. Las diferencias en las propiedades cristalográficas y microestructurales son significativamente influenciadas por los parámetros del ALD, tales como el tiempo de proceso y la tasa de flujo. El aumento de la rugosidad podría influir en el crecimiento de las nanovarillas de ZnO debido al hecho de que los defectos superficiales aumentan actuando como una barrera a los sitios de nucleación. Debe haber una competencia entre el número de sitios de

nucleación y la orientación cristalográfica interrumpidos por los defectos en la superficie de la película.

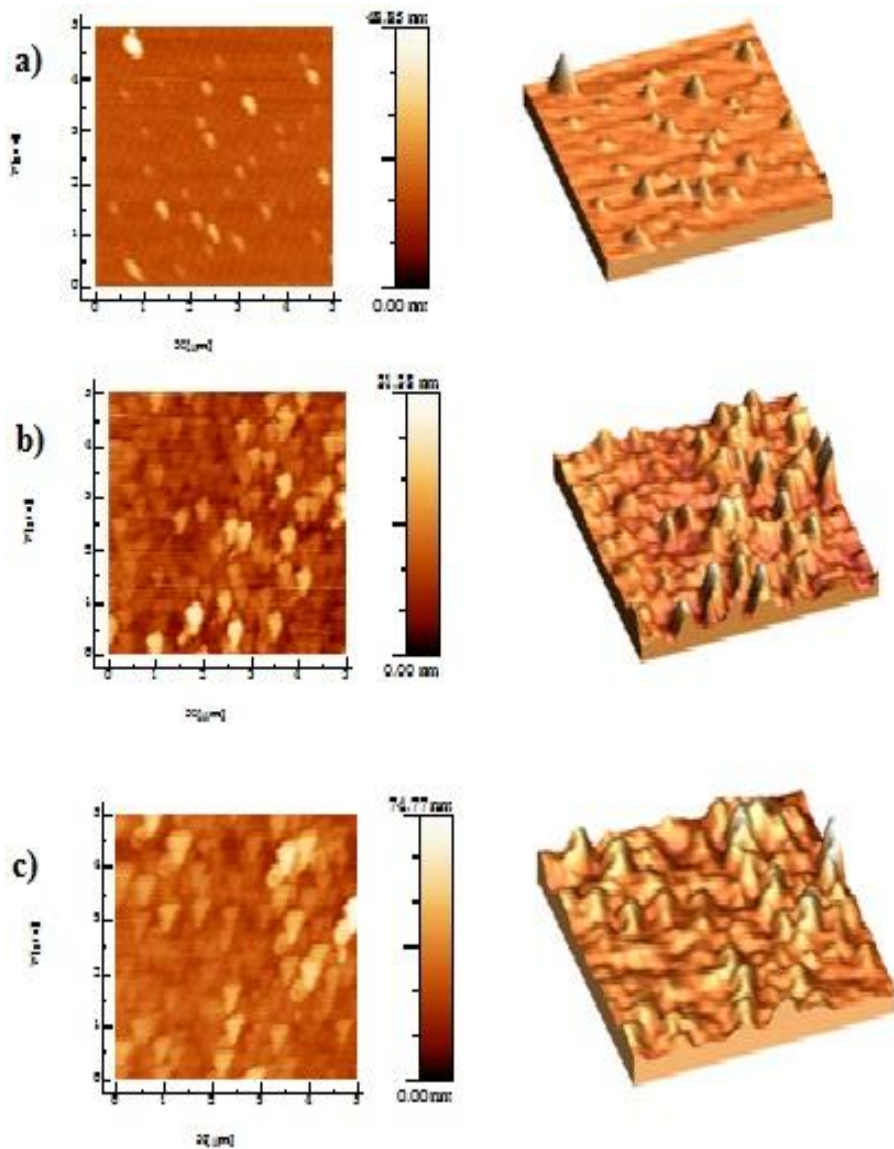


FIGURA 34. Imágenes de AFM de las películas de ZnO a diferentes espesores: a) 40 nm, b) 120 nm, c) 180 nm.

La tabla 1 muestra los datos medidos a través de las imágenes de AFM, como se muestra en la figura 34, aquí, es evidente que un depósito a largo plazo

por ALD conduce a crear mayores defectos en la superficie que deben tener una influencia para el crecimiento de las nanovarillas como se demuestra mediante microscopia electrónica. Para las películas con espesor de 40, 120 y 180 nm, la rugosidad fue de 3.2, 8.1 y 12 nm, respectivamente. A partir de estos resultados, es evidente que la rugosidad en la superficie es mayor cuando aumenta el espesor de la película. Los máximos en la superficie son sitios de alta energía, donde la nucleación de las nanovarillas será favorecida, mientras que sitios con depresiones podrían a ver regiones de no crecimiento debido a la ausencia de semillas orientadas que favorezcan el crecimiento de las nanovarillas de ZnO.

| Ciclos | Rugosidad media (nm) | Altura media (nm) |
|---------------|-----------------------------|--------------------------|
| 400 | 3 | 18.18 |
| 1200 | 8 | 20.73 |
| 1800 | 12 | 31.41 |

Después de que el crecimiento de nanovarillas en las películas de ZnO con diferentes texturas, se realizaron espectros de rayos X como se muestra en la figura 35.

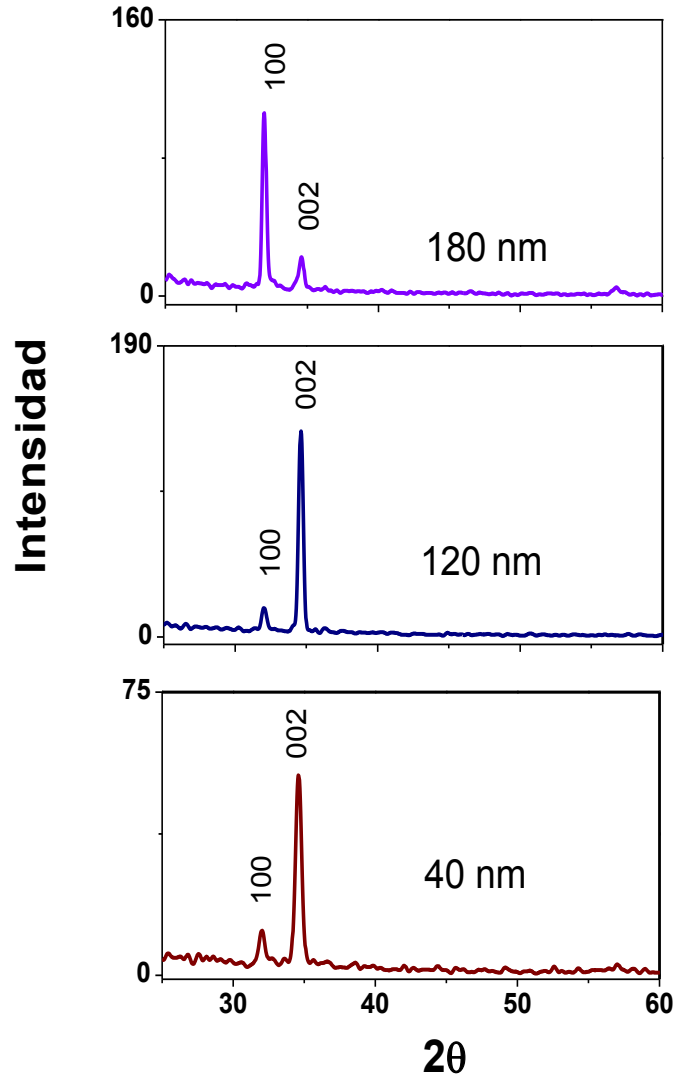


FIGURA 35. Patrones de difracción de rayos X de las nanovarillas de ZnO crecidas sobre películas de ZnO obtenidas por ALD.

Los patrones de DRX de las nanovarillas resultantes muestran que la orientación de las semillas en las películas de ZnO texturizadas determinan directamente la orientación de las nanovarillas crecidas en estas películas.

De estos espectros es evidente que el orden de importancia en la intensidad se mantiene, pero el cociente de la intensidad cambia en función del tipo de crecimiento de las nanovarillas. En aquellas películas de ZnO, en las que el pico

más alto fue (002) como ocurre en las películas de 40, 80 y 120 nm, el coeficiente de textura TC_{002} se incrementó comprobando la evidencia de crecimiento preferencial en esa dirección. Los resultados indican que los arreglos de nanovarillas de ZnO están altamente alineados sobre sustratos de Si (100) con dirección de crecimiento en el eje c, además, la intensidad en la difracción del pico (002) supera a otros, lo que ilustra la naturaleza orientada en c del crecimiento. Por otro lado, el TC_{002} de las muestras crecidas en las películas de ZnO texturizadas de 40, 120 y 180 nm es de 0.84, 0.9 y 0.16, respectivamente, por lo tanto los resultados de difracción de rayos X sugieren que las muestras son nanovarillas de ZnO tipo wurtzita con orientación preferencial es confirmada por el análisis de SEM.

La Figura 36 muestra las imágenes SEM de los arreglos de nanovarillas de ZnO crecidas por hidrotérmal en películas de ZnO por ALD con diferentes espesores. Las imágenes SEM muestran la vista de arriba del material depositado. Se puede observar que la densidad de las nanovarillas de ZnO depende del espesor de la película, mientras que la baja densidad es típica de las películas de 40 nm en la figura 36 (a), alta densidad se presenta cuando una película de 120 nm se utiliza figura 36 (b). Al parecer espesores por debajo de 120 nm relacionadas con depósitos cortos de ALD da a las superficies semillas altamente orientadas al eje c cuyo tamaño determina el diámetro de las nanovarillas. Menor espesor lleva a semillas más pequeñas y por lo tanto, diámetros pequeños y baja densidad de nanovarillas. Las mejores condiciones se dan para los depósitos de ALD a medio plazo en los que la orientación en el eje c se conserva y aumenta el tamaño de dominios para obtener diámetros más grandes.

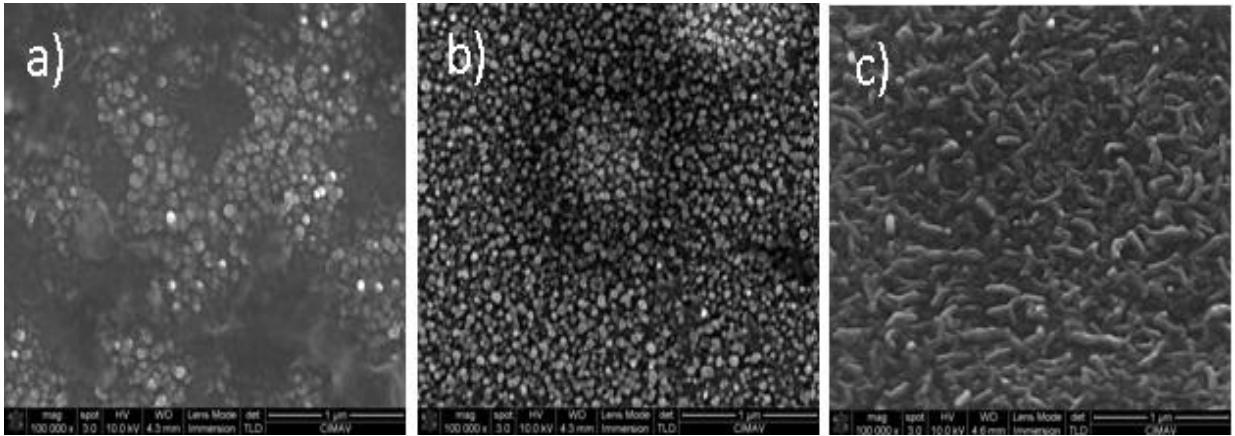


FIGURA 36. Imágenes de SEM de Nanovarillas de ZnO vistas desde arriba en películas Por ALD de a) 40, b) 120 y c) 180 nm.

La longitud de las nanovarillas parece ser más dependiente de la duración del proceso hidrotermal. Se obtuvieron también imágenes de SEM en sección transversal para determinar la longitud y el grosor de las nanovarillas como se muestra en la figura 37. La medida del tamaño, población, grosor y longitud fue elegida al azar y los datos obtenidos fueron representados para obtener los valores medios.

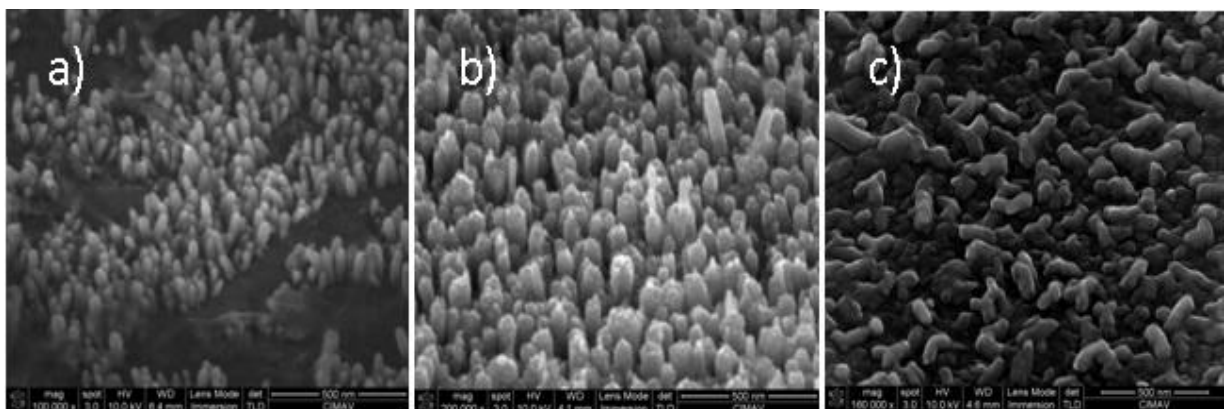


FIGURA 37. Imágenes de SEM de Nanovarillas de ZnO en sección transversal en películas Por ALD de a) 40, b) 120 y c) 180 nm.

Las nanovarillas tienen una distribución de tamaño estrecha centrada en alrededor de $34,5 \pm 3,9$ nm de diámetro para las películas de 40 nm y $51,5 \pm 5,2$ nm para las de 120 nm. La sección transversal en la figura 5 demuestra que las nanovarillas de ZnO crecieron verticalmente, con una longitud de 75.7 ± 14.3 nm para las películas de 40 nm y 344.1 ± 97.6 nm para las de 120 nm. Estos parámetros geométricos pueden variar cambiando el tiempo de crecimiento, la concentración de ZNT o la cristalografía de las películas. Estos resultados implican que este método es aplicable a la producción en masa de arreglos de nanovarillas de ZnO bien alineados. Todos estos resultados confirman que el método híbrido propuesto para soportar nanovarillas es efectivo debido a su distribución uniforme a lo largo y ancho de la superficie del sustrato.

Por otro lado, la figura 38 muestra la composición química de las nanovarillas determinada por EDS. Sólo el oxígeno, el zinc y el silicio son detectados lo que confirma que las nanovarillas son las únicas fases presentes.

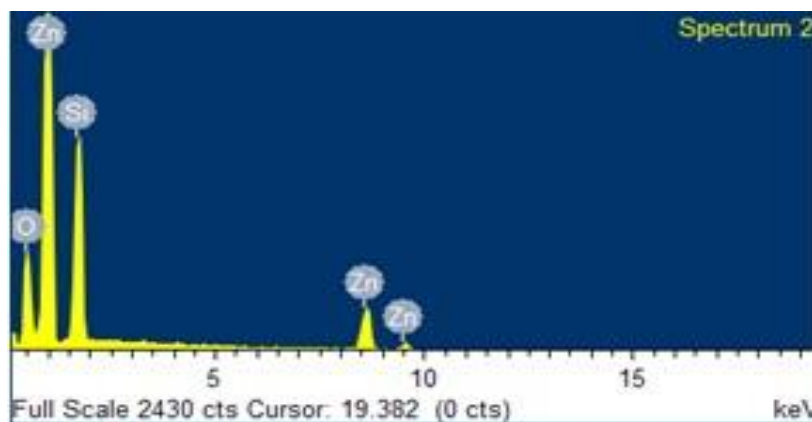
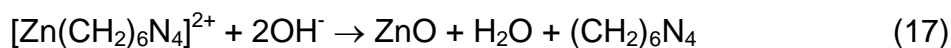
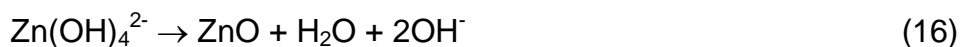
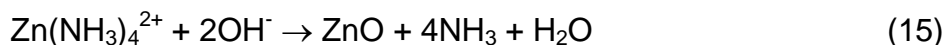
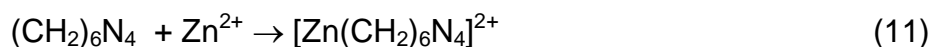
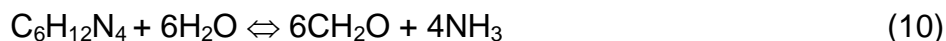


FIGURA 38. Espectro EDX de las nanovarillas de ZnO.

Como ha sido señalado por otros autores, se considera que las siguientes reacciones están involucradas en el crecimiento cristalino de nanovarillas de ZnO [108-113].



El $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ se desintegró en formaldehído (CH_2O) y amoníaco (NH_3), como se muestra en la ecuación (10). El amoníaco tiende a desintegrarse en el agua para producir aniones OH^- como se describe en la ecuación (12). Por último, los aniones OH^- reaccionan con los cationes zinc (II) para formar de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (Ecuación (14)). En el proceso de crecimiento de nanovarillas de ZnO, la concentración de aniones OH^- es el factor dominante. Por lo tanto, el $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$

que suministra los aniones OH^- juega un papel importante en el crecimiento de las nanovarillas. Bajo un cierto pH y temperatura, se cree que el zinc (II) existen principalmente como $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. El ZnO se forma por la deshidratación de estos productos intermedios. El método en solución utiliza un sistema cerrado que contiene cantidades limitadas de precursores. Junto con el crecimiento heterogéneo de las nanovarillas en la capa de semillas de ZnO, también hay nucleación homogénea de cristales de ZnO en la solución. Esta nucleación homogénea consume los precursores de ZnO rápidamente y provoca la terminación anticipada del crecimiento en el sustrato. Por lo tanto, el agotamiento del precursor es inevitable y la tasa de crecimiento disminuye a medida que el tiempo de reacción aumenta.

La razón de la que las nanovarillas estén alineadas en el eje c será examinada. Los detalles microscópicos de la formación de las semillas no han sido suficientemente comprendidos y aclarados para identificar el mecanismo que se encarga de la alineación de las nanovarillas. Algunos datos relacionados con mecanismos a altas temperaturas, procesos electrostáticos y la estabilidad eléctrica llevada a cabo por un intercambio de carga mediada por los estados de superficie han sido recientemente reportados [111]. Sin embargo, se puede proponer una explicación puede ser propuesta en cuanto a la textura de las películas de ZnO por ALD. Las películas texturizadas de ZnO proporcionan una superficie formada principalmente por semillas con una orientación preferencial en el eje c; estos planos basales expuestos de barras hexagonales son polares y tienen una energía superficial relativamente alta. Como resultado los planos polares de arriba atraen a más especies de iones promoviendo una tasa de

crecimiento más rápida y con esto, las nanovarillas de ZnO verticales emergen del sustrato. Con todo lo mencionado anteriormente, es razonable esperar que la orientación de las nanovarillas esté determinada por la nucleación y el crecimiento de las primeras capas de átomos de zinc y oxígeno en la capa de semillas del ALD a través de la dirección de crecimiento más rápida. Esto ocurre porque las caras polares {001} del ZnO wurzita son electrostáticamente inestables y no pueden existir sin un mecanismo para redistribuir su superficie de carga y reducir su energía libre. De acuerdo con modelos reportados, las superficies {001} optimizadas tienen aproximadamente un 60% más de brechas de energía que las caras no polares {100} y {110}. Las superficies polares son generalmente estabilizadas por la reconstrucción de la superficie o por el faceteado, la transferencia de carga entre las superficies o superficies no estequiométricas, incluyendo la neutralización de la carga superficial por adsorción de moléculas. Lo siguiente podría permitir las nanovarillas alineadas al eje c:

(i) Moléculas presentes bajo las condiciones hidrotermales se absorben en la superficie naciente {001} y las estabilizan en relación con las facetas de competencia. En la descomposición de nitrato de zinc a ZnO, estos adsorbatos serían principalmente los grupos hidroxilo. El crecimiento se ve favorecido debido al espacio de preferencia de las especies que reaccionan, como se ilustra en las figuras 39 y 40. Esto muestra la estructura de la cara (001), los puntos por encima de la estructura poliédrica corresponden a grupos OH de la superficie. El proceso de crecimiento se ve facilitado por la estructura tetraédrica de las especies de Zn

$[(\text{OH})_4]^{2-}$ que encajan bien con la superficie poliédrica (001), esta resonancia espacial aumenta el crecimiento en esta dirección más que en otras caras.

(ii) La energía superficial {001} depende del grosor del cristal de manera que cristales muy delgados de ZnO prefieren una orientación {001}.

(iii) Las primeras pocas capas atómicas de ZnO deben adoptar un baja configuración de consumo de energía diferente a la del bulto y luego convertir a la orientación (001) por una transformación estructural menor. A pesar de todo lo mencionado anteriormente, se considera que el análisis microscópico de formación de la semilla debe ser desarrollado para identificar el mecanismo adecuado responsable de la alineación de las nanovarillas.

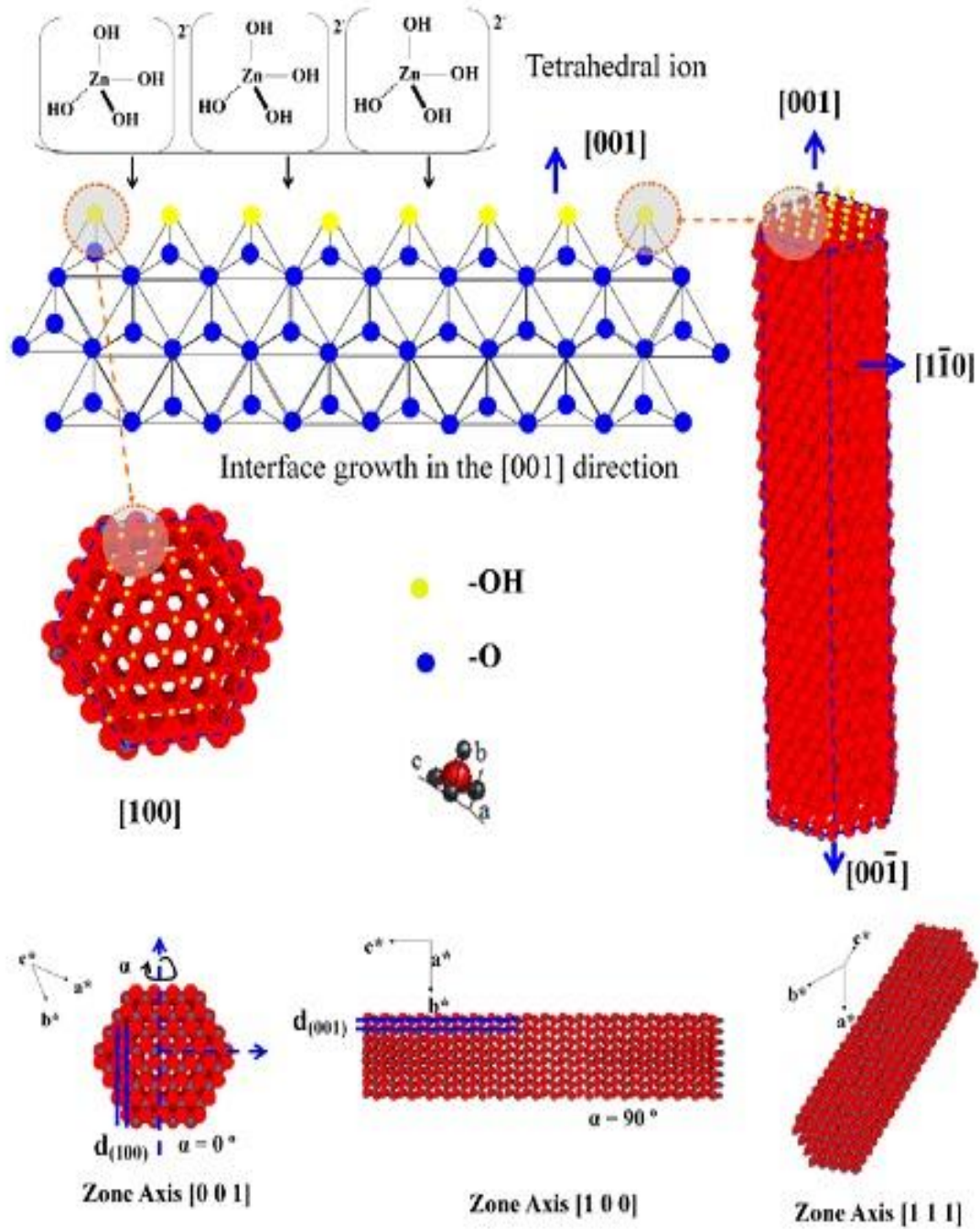


FIGURA 39. Mecanismo de crecimiento

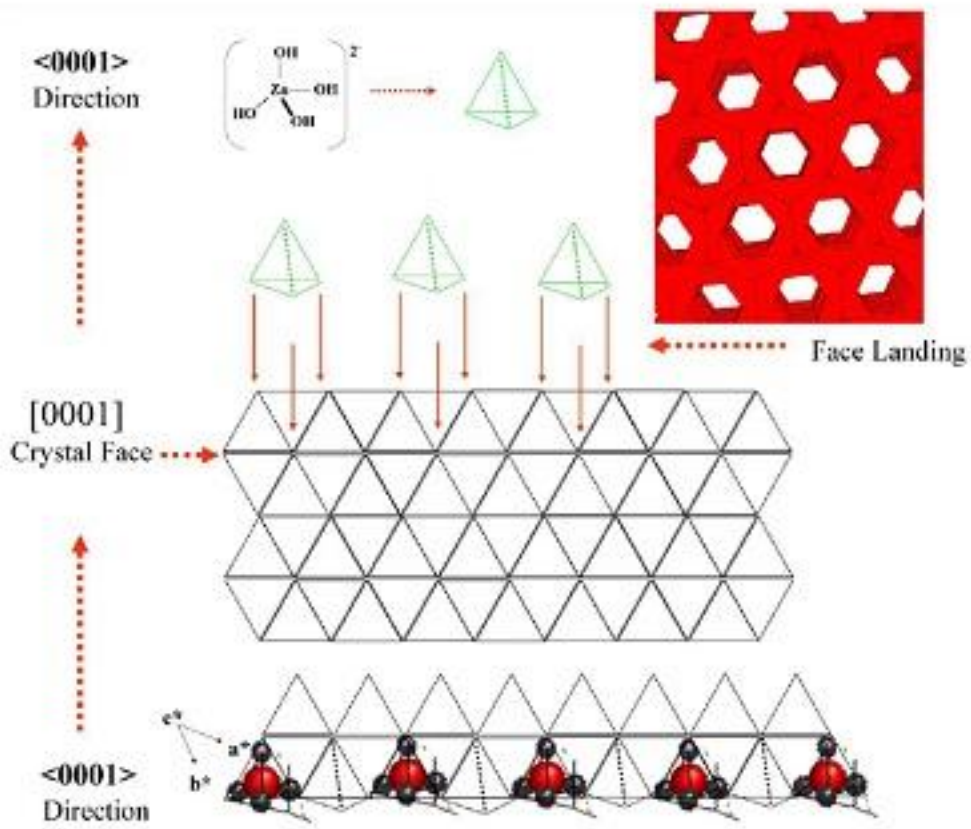


FIGURA 40. Proceso de crecimiento para las nanovarillas de ZnO en la dirección $[001]$

5. CONCLUSIONES

Se obtuvieron nanocables de ZnO utilizando nanopartículas de Au/Pd como catalizador en sustratos de silicio por el mecanismo vapor-líquido-sólido.

El diámetro y la longitud de los nanocables dependen en gran medida del tamaño de las nanopartículas y la distancia relativa del sustrato.

Los nanocables tienen la estructura característica tipo wurtzita del ZnO. Otras fases correspondientes a las impurezas o al Zn no se observaron.

La longitud del nanocable depende de la temperatura del tratamiento y el tiempo de reacción.

Las nanopartículas de Au/Pd obtenidas por CGI coalescen debido a la temperatura utilizada en la síntesis, este efecto aumenta el tamaño de las partículas del catalizador y determina el espesor de los nanocables de ZnO.

Mediante la formación de capas de ZnO con textura en el ALD sobre un sustrato, la superficie sembrada se puede utilizar para la fabricación de arreglos verticales de nanovarillas de alta densidad.

El grosor de las capas de ZnO depositadas por ALD influyen en la textura y, por lo tanto, en la naturaleza cristalina de la capa de semillas que determinan el tipo de crecimiento de las nanoestructuras.

Considerando que los depósitos a corto plazo por ALD llevan a crear una superficie con la mayoría de las semillas orientadas al eje c que favorecen la alineación, un depósito a largo plazo por ALD conduce a crear mayores defectos en la superficie con semillas policristalinas que promueven desórdenes en el crecimiento de las nanovarillas de ZnO.

Los parámetros geométricos son optimizables cambiando el tiempo de crecimiento y composición de la solución, lo que también es posible a través del cambio de la densidad de semillas por el control de la textura.

Espesores pequeños relacionados con un pequeño depósito por ALD produce superficies sembradas con pequeños dominios altamente orientados en el eje c que promuevan diámetros pequeños con una densidad baja de nanovarillas.

Las mejores condiciones ocurren para depósitos por ALD a mediano plazo, en los que la orientación del eje c se conserva y aumenta el tamaño de los dominios para obtener mayores diámetros de nanovarillas.

Los arreglos crecidos de una solución acuosa presentan un diámetro, longitud, densidad y orientación de nanovarillas que los hace altamente posibles para su incorporación en celdas solares.

6. REFERENCIAS

- [1] Zhengquan Li, Yujie Xiong, and Yi Xie, *Inorg. Chem.* Vol. 42 (2003), p. 8105-8109
- [2] Juan Wang, Xipo A, and Quan Li, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 86 (2005), p. 201911
- [3] Li-li Yang, Jing-hai Yang, Dan-dan Wang, Yong-jun Zhang Ya-xin Wang, Hui-lian Liu, Hou-gang Fan and Ji-hui Lang, *Physica E.* Vol. 40 (2008), p. 920-923
- [4] Sepideh Shafiei, Amirhasan Nourbakhsh, Bahram Ganjipour¹, Mostafa Zahedifar and Gholamreza Vakili Nezhad, *Nanotechnology*, Vol. 18 (2007), p. 35708
- [5] I.C. Robin, B. Gauron, P. Ferret, C. Tavares, G. Feuillet, Le Si Dang, B. Gayral and J.M. Gérard, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 91 (2007), p. 143120
- [6] Hyo Jeong Son, Kyung Ah Jeon, Chang Eun Kim, Jong Hoon Kim, Kyung Hwa Yoo, and Sang Yeol Lee, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 253 (2007), p. 7848-7850
- [7] L.C. Tien, S.J. Pearton, D.P. Norton and F. Ren, *J. Mater. Sci.* Vol. 43 (2008), p. 6925-6932
- [8] Baomei Wen, Yizhong Huang and J.J. Boland, *J. Phys. Chem. C.* Vol. 112 (2008), p. 106-111
- [9] Min Guo, Peng Diao, Xindong Wang and Shengmin Cai, *J. Solid State Chem.* Vol. 178 (2005), p. 3210-3215
- [10] Matt Law, Joshua Goldberger, and Peidong Yang, *Annu. Rev. Mater. Res.* Vol. 34 (2004), p. 83-132
- [11] C. N. R. Rao, F. L. Deepak, Gautam Gundiah, A. Govindaraj, *Progress in Solid State Chemistry.* Vol. 31 (2003), p. 5-147
- [12]. Guo M, Diao P, Cai S, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol 178 (2005), p.1864-1873.
- [13]. Park WI, Yi GC, Kim M, Pennycook SJ, *Adv Mater*, Vol.14 (2002), p.1841-1843.
- [14]. Wu JJ, Liu, SC, *Adv Mater*, Vol 14 (2002), p. 215-218.
- [15]. Yuan H, Zhang Y, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 263 (2004), p. 119-124.
- [16]. Sun Y, Fuge GM, Ashfold MNR, *Chemical Physics Letters*, Vol.396 (2004), p. 21-26.

- [17]. Zhang HZ, Sun XC, Wang RM, Yu DP, *Journal of Crysta Growth*, Vol. 269 (2004), p. 464-471.
- [18]. Huang MH, Mao S, Feick H, Yan H, Wu Y, Kind H, Weber E, Russo R, Yang P, *Science*, Vol. 292 (2001), p. 1897-1899.
- [19]. Park WI, Kim DH, Jung SW, Yi GC, *Appl Phys Lett*, Vol 80(2002), p.4232-4234.
- [20]. Yan M, Zhang HT, Widjaja EJ, Chang RPH, *J Appl Phys*, Vol. 94 (2003), p. 5240-5246.
- [21]. Henley SJ, Ashfold MNR, Nicholls DP, Wheatley P, Cherns D, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Vol. 79 (2004), p. 1169-1173.
- [22]. Peterson RB, Fields CL, Gregg BA, *Langmuir*, Vol. 20 (2004), p. 5114-5118.
- [23]. Hung CH, Whang WT, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 268 (2004), p. 242-248.
- [24]. Wang L, Zhang X, Zhao S, Zhou G, Zhou Y, Qi J, *Appl Phys Lett*, Vol. 86 (2005), p. 024108-024110.
- [25]. Li Q, Kumar V, Li Y, Zhang H, Marks TJ, Chang RPH, *Chemistry of Materials* Vol. 17, (2005), p. 1001-1006.
- [26] Y.W. Wang, L.D. Zhang, G.Z. Wang, X.S. Peng, Z.Q. Chu and C.H. Liang, *J. Cryst. Growth*: Vol. 234 (2002), p. 171-175
- [27] Michael H. Huang, Yiyang Wu, Henning Feick, Ngan Tran, Eicke Weber, and Peidong Yang, *Adv. Mater.* Vol. 13 (2001), p. 113-116
- [28] Seu Yi Li, Pang Lin, Chia Ying Lee and Tseung Yuen Tseng, *J. Appl. Phys.* Vol. 95 (2004), p.3711-3716
- [29] Z. Zhang, S. J. Wang, T. Yu and T. Wu, *J. Phys. Chem. C*. Vol. 111 (2007), p. 17500-17505
- [30] X.H. Zhang, S.J. Chua, A.M. Yong, H.Y. Yang, S.P. Lau, S.F. Yu, X.W. Sun, L. Miao, M. Tanemura, S. Tanemura, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 90 (2007), p. 013107.
- [31] Z. Wang, X.F. Qian, J. Yin, Z.K. Zhu, *Langmuir*, Vol. 20 (2004), p. 3441.
- [32] J.J. Wu, S.C. Liu, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106 (2002), p. 9546.
- [33] Y.W. Heo, V. Varadarajan, M. Kaufman, K. Kim, D.P. Norton, F. Ren, P.H. Fleming, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 81 (2002), p. 3046.

- [34] W.I. Park, Y.H. Jun, S.W. Jung, G.C. Yi, Appl. Phys. Lett. Vol. 82 (2003), p. 964.
- [35] M.H. Huang, Y.Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P.D. Yang, Adv. Mater. Vol. 13 (2001), p. 113.
- [36] J. Grabowska, K.K. Nanda, E. McGlynn, J.P. Mosnier, M.O. Henry, Surf. Coat. Technol. Vol. 200 (2005), p. 1093.
- [37] A.J. Mieszawska, R. Jalilian, G.U. Sumanaskera, F.P. Zamborini, Small, Vol. 3 (2007), P. 722.
- [38] Sadullah Öztürk , Necmettin Kılinc, Nevin Tasaltın, Zafer Ziya Öztürk, Physica E (2011).
- [39] Iijima S. Nature, Vol. 354 (1991), p. 56–58.
- [40] (a) Wagner RS. Whisker Technology (Ed: Levitt AP) 1970, Wiley-Interscience, New York;
- [41] Wu Y, Yang P. J Am Chem Soc. Vol.123 (2001), p.3165–3166.
- [42] Lee ST, Wang N, Zhang YF, Tang YH. MRS Bull 1999, p. 36–42.
- [43] Wang N, Tang YH, Zhang YF, Lee CS, Lee ST. Phys Rev B, Vol. 58 (1998), p.16024–16026.
- [44] Stejny JJ, Trinder RW, Dlugosz J. J Mater Sci. Vol. 16 (1981;), p.3161–3170.
- [45] Stejny JJ, Dlugosz RW, Keller A. J Mater Sci. Vol. 14 (1979), p. 1291–1300.
- [46] Kruyt HR, Arkel AEV. Colloid & Polymer Science, Vol.32 (1928), p. 29-36
- [47] Gates B, Mayers B, Cattle B, Xia Y. Adv Funct Mater; Vol. 12 (2002), p. 219–227.
- [48] Mayers B, Xia Y. J Mater Chem. Vol. 12 (2002), p. 1875–1881.
- [49] Messer B, Song JH, Huang M, Wu Y, Kim F, Yang P. Adv. Mater. Vol. 12 (2000), p. 1526–1528.
- [50] Martin C.R., Science. Vol. 266 (1994), p.1961-1966.
- [51] Trentler TJ, Hickman KM, Geol SC, Viano AM, Gibbons PC, Buhro WE. Science. Vol. 270 (1995), p.1791–1794.

- [52] Ibbons PC, Buhro WE. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 119 (1997), p.2172–2182.
- [53] Holmes JD, Johnston KP, Doty RC, Korgel BA. *Science*. Vol. 287 (2000), p. 1471–1473.
- [54] Manna L, Scher EC, Alivisatos AP. *J. Am. Chem. Soc.* Vol.122 (2000), p. 12700–12706
- [55] C.N.R. Rao, F.L. Deepak, Gautam Gundiah, A. Govindaraj. *Progress in Solid State Chemistry*. Vol. 31 (2003), p. 5–147
- [56] Norbert H. Nickel, Evgenii Terukov, *Zinc Oxide - A Material for Micro and Optoelectronic Applications*, Springer, 2005
- [57] O. Dulub, L. A. Boatner, U. Diebold, *Surf. Sci.* Vol. 519 (2002), p. 201.
- [58] J. C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic, New York, 1973.
- [59] D. R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd Edition, CRC Press, New York, 1992.
- [60] Chennupati Jagadish, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications*, Elsevier, 2006.
- [61] Powell, C. F., “*Chemical Vapor Deposition*,” John Wiley & Sons, New York (1966)
- [62] Sawyer, W. E., and Man, A., U.S. Pat. 229335 (June 29, 1880) on pyrolytic carbon; Aylsworth, J. W., U.S. Pat. 553296 (Jan. 21, 1896) on metal deposition; deLodyguine, A., U.S. Pat. 575002 (Jan. 12, 1897) and 575668 (Jan. 19, 1897) on metal deposition; Mond, L., U.S. Pat. 455230 (June 30, 1891) on nickel deposition
- [63] Hugh O. Pierson, *HANDBOOK OF CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD) Principles, Technology, and Applications*, NOYES PUBLICATIONS 1992
- [64]. Sir Roderick Murchison (1840s), (cited by S. Somiya)
- [65]. Morey, G. W. and Niggli, P., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 35 (1913), p. 1086–1130
- [66]. Laudise, R. A., *The Growth of Single Crystals*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1970)
- [67]. Rabenau, A., *Angew. Chem.*, Vol. 24 (1985), p. 1026–1040

- [68]. Lobachev, A. N., *Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions*, Consultants Bureau, New York (1973)
- [69]. Roy, R., *J. Solid State Chem.*, Vol. 111 (1994), p.11–17
- [70]. Byrappa, K., *Hydrothermal Growth of Crystals*, Pergamon Press, Oxford, UK (1992)
- [71]. Yoshimura, M. and Suda, H., Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future, in: *Hydroxyapatite and Related Materials* p. 45–72, CRC Press, Inc (1994)
- [72] K. Byrappa, Masahiro Yoshimura, handbook of hydrothermal technology a technology for crystal growth and materials processing, Noyes publications 2001
- [73] Raul A. Baragiola, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, Vol. 362, (2004), p. 29–53.
- [74] Jhon S. Colligon, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, Vol. 362, (2004), p. 103–116.
- [75] Mario M. Jakas. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, Vol. 362 (2004), p. 139–156.
- [76] K. Wegner, P. Piseri, H. Vahedi Tafreshi and P. Milani. *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol. 39 (2006), p. 439–459.
- [77] Grove W.R. *Philosophical Transactions*, Vol. 142 (1852), p. 87-101
- [78] Miguel Gracia, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS, tesis doctoral uanl 2008
- [79] Mantis deposition Ltd. Oxford, England. www.mantisdeposition.com
- [80] Barker, S.H.; Thorton, S.C.; Keen, A.M.; Preston, T.I.; Norris, C.; Edmonds, K.W.; Binns, C. *Rev. Sci. Instrum*, Vol. 68 (1997), p. 1853-1857.
- [81] Goldby, I.M.; Von Issendorff, B.; Kuipers, L.; Palmer, R.E. *Rev. Sci. Instrum*, Vol. 68 (1997), p. 3327-3334.
- [82] E. Pérez-Tijerina, M. Gracia-Pinilla, S. Mejía-Rosales, U. Ortiz-Mendez, A. Torres and M. Jose-Yacaman, *Faraday Discuss*, Vol. 138 (2008), p. 353-362
- [83] Gracia-Pinilla M.A., Pérez-Tijerina E, Antunez García J., Fernández-Navarro C, Tlahuice-Flores A, Mejía-Rosales S, Montejano-Carrizales J.M, and José-Yacaman M, *J. Phys. Chem*, Vol.112 (2008), p. 13492-13498.
- [84] Xing, Xiaopeng; Danell, Ryan M.; Garzón, Ignacio L.; Michaelian, Karo; Blom, Martine N.; Burns, Michael M.; Parks, Joel H. *Phys. Rev. B*, Vol. 72 (2005), 081405.

- [85] Martine N. Blom, Detlef Schooss, and M. Kappes, *J. Chem. Phys.* Vol. 124, (2006), 244308 .
- [86] T. Vystavel, S. A. Koch, G. Palasantzas, and J. Th. M. De Hosson, *applied physics letters*, Vol. 86 (2005), 113113 .
- [87] Z. Y. Li, N. P. Young, M. Di Vece, S. Palomba, R. E. Palmer, A. L. Bleloch, B. C. Curley, R. L. Johnston, J. Jiang and J. Yuan, *Nature*, Vol. 451 (2008), p. 46-48.
- [88] Cambridge nanotech, <http://www.cambridgenanotech.com/ald>
- [89] Pier Carlo Braga, Davide Ricci, *Atomic Force Microscopy: Biomedical Methods and Applications*, humana press (2003)
- [90]. O. C. Wells, *Scanning Electron Microscopy*, McGraw-Hill, New York (1974).
- [91] Weillie Zhou, Zhong Lin Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications*, springer (2006)
- [92] Microscopía Electrónica. Una Visión del microcosmos. Miguel José Yacamán/José Reyes. Fondo de Cultura Económica. 1995. México. D.F.
- [93] Mario Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, wiley-vch (2006)
- [94] M. Gracia-Pinilla, E. Martinez, G. Silva-Vidaurre, E. Perez-Tijerina. *Nanoscale Res. Lett*: Vol. 5 (2010), p. 180.
- [95] P. Buffat and J.P. Borel, *Phys. Rev. A*. Vol. 13 (1976), p. 2287-2298.
- [96] E.W. Petersen, E.M. Likovich, K.J. Russell and V. Narayanamurti, *Nanotechnology*. Vol. 20 (2009), p. 405603
- [97] D. Ito, M. L. Jespersen and J.E. Hutchison, *ACSNANO*. Vol. 2 (2008), p. 2001-2006
- [98] H.S. Chung, Y. Jung, T.J. Zimmerman, S.H. Lee, J.Kim, S. H. Lee, S.C. Kim, K.H. Oh and R. Agarwal, *Nano Lett.* Vol. 8 (2008), p.1328-1334
- [99] X.M. Sun, X. Chen, Z.X. Deng and Y.D. Li, *Mater. Chem. Phys.* Vol. 78 (2003), p. 99-104
- [100] Y. Li, X. Dong, C. Cheng, X. Zhou, P. Zhang, J. Gao and H. Zhang, *Physica B*. Vol. 404 (2009), p. 4282-4285
- [101] L.E. Greene, M. Law, D.H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai and P. Yang, *Nano Lett.* Vol. 5 (2005), p.1231-1236
- [102] C. N. R. Rao, Gautam Gundiah, F. L. Deepak, A. Govindaraj, A. K. Cheetham, *J. Mater.Chem* Vol. 14 (2004), p. 440-450

- [103] R.S. Wagner and W.C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 4 (1964), p. 89-90
- [104] S.T. Picraux, S.A. Dayeh, P. Manandhar, D.E. Perea, and S.G. Choi, *JOM-US*. Vol. 62 (2010), p. 35
- [105] Suk Lee, Yong Hwan Im and Yoon-Bong Hahn, *Korean J. Chem. Eng.* Vol.22 (2005), p. 334-338.
- [106] J. W Elam and S. M. George *Chem. Mater.* Vol. 15 (2003), p. 1020-1028.
- [107] Eduardo Martínez g., José A. Flores, Eduardo Pérez Tijerina, Depósito de películas ultradelgadas de óxido de zinc (ZnO) por ALD, *ciencia UANL / VOL. XIII*, No. 3, JULIO - SEPTIEMBRE 2010
- [108]. Meulenkamp EA, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol.102, (1998), p. 5566-5572.
- [109]. Sakohara S, Ishida M, Anderson MA, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 102, (1998), p. 10169-10175.
- [110]. McBride RA, Kelly J, McCormack DE, *J Mater Chem*, Vol. 13, (2003), p. 1196-1201.
- [111]. Greene LE, Law M, Tan DH, Montano M, Goldberger J, Somorjai G, Yang P, *Nano Letters*, Vol. 5, (2005), p, 1231-1236.
- [112]. Weintraub B, Deng Y, Wang ZL, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, (2007), p. 10162-10165.
- [113]. Zhang J, Sun L, Yin J, Su H, Liao C, Yan C, *Chemistry of Materials*, Vol. 14, (2002), p. 4172-4177.

APENDICE

ARTICULOS PUBLICADOS

Francisco Solís-Pomar, Eduardo Martínez-Guerra, Manuel Meléndrez-Castro and Eduardo Pérez-Tijerina, **Growth of ZnO Nanowires Using Au/Pd Nanoparticles as Catalyst**, Journal of Nano Research Vol. 14 (2011) p. 145-154

Francisco Solís-Pomar, Eduardo Martínez, Manuel F Meléndrez and Eduardo Pérez-Tijerina, **Growth of vertically aligned ZnO nanorods using textured ZnO films**, Nanoscale Research Letters 2011, 6:524

F Solis-Pomar, MF Meléndrez, R Esparza and E Pérez-Tijerina, **Pb(core)/ZnO(shell) nanowires obtained by microwave-assisted method**, Nanoscale Research Letters 2011, 6:553

M. F. Meléndrez, K. Hanks, Francis Leonard-Deepak, F. Solis-Pomar, E. Martinez-Guerra, E. Pérez-Tijerina and M. José-Yacaman, **Growth of aligned ZnO nanorods on transparent electrodes by hybrid methods**, J Mater Sci Vol 47 (2012), p. 2025–2032