

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**



**TESIS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOVARILLAS DE ZnO  
VERTICALMENTE ALINEADAS CON ALTA RAZÓN-ASPECTO PARA USO  
EN CELDAS SOLARES UTILIZANDO MÉTODOS HÍBRIDOS**

**PRESENTA**

**JORGE LUIS LÓPEZ VILLARREAL**

***COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL***

**NOVIEMBRE, 2017**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**  
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**



**TESIS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOVARILLAS DE ZnO  
VERTICALMENTE ALINEADAS CON ALTA RAZÓN-ASPECTO PARA  
USO EN CELDAS SOLARES UTILIZANDO MÉTODOS HÍBRIDOS**

**PRESENTA  
JORGE LUIS LÓPEZ VILLARREAL**

***COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL***

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO    NOVIEMBRE, 2017**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**  
**Facultad de Ciencias Físico Matemáticas**  
**Subdirección de Estudios de Postgrado**

**Síntesis y Caracterización de Nanovarillas de ZnO  
verticalmente alineadas con alta Razón-Aspecto para uso  
en Celdas Solares utilizando métodos Híbridos**

**El Comité de Tesis**

**Dr. Eduardo Pérez Tijerina**

**Asesor  
UANL**

**Dr. Francisco Solís Pomar**

**Revisor  
UANL**

**Dr. Abel Fundora Cruz**

**Revisor Exterior  
Universidad de la Habana CUBA**

**Dr. Manuel García Méndez**

**Revisor  
UANL**

**Dr. Claudio Davet Gutiérrez**

**Revisor  
UANL**

# Dedicatoria

## A Mi Familia y Seres Queridos

Por todo su apoyo incondicional en todas las etapas de mi vida, ellos han sido el motor de mi vida, han dado color y sentido a mi existencia, sin ellos todo pierde valor.

## Al Dr. Eduardo Pérez Tijerina

Por su Ayuda y apoyo, por creer en mí, aun después de todos mis tropiezos de salud, por siempre estar al pendiente de mis avances y mi bienestar personal. Por su valiosa aportación en el desarrollo de esta investigación. Le estaré eternamente agradecido.

## Al Dr. Abel Fundora Cruz

Investigador visitante de la Universidad de la Habana, por su apoyo, su amistad, su paciencia y por su valiosa ayuda en la estructuración de esta tesis, sus invaluable consejos y cometarios.

## Al Dr. Eduardo Martínez Guerra

Por su apoyo desinteresado, su paciencia e invaluable aportación a mi conocimiento. Por su valiosa amistad y afecto, demostrado infinitamente con sus actos y palabras de aliento.

## Al Dr. Francisco Solís Pomar

Por su desinteresada amistad y valiosa aportación a mi investigación. Con quien sostuve extensas charlas constructivas sobre la ciencia y que fue un factor importante en esta investigación.

## A todos mis profesores

Entre ellos destacan, el **Dr. Edgar Martínez Guerra** y el **Dr. Manuel García Méndez** que, gracias a ellos, logre superar todos los retos, en adición a su invaluable amistad que siempre me brindaron. Gracias a todos, de los cuales recibí una catedra, la cual sirvió de alguna manera, a la consecución de esta Meta.

## A Mis Amigos y Compañeros del Laboratorio

Por su paciencia y su amistad que siempre me sirvieron de apoyo para lograr esta nueva meta en mi vida. Al **Dr. Claudio Davet Gutiérrez**, a **Mitchell** y **Marychuy** y los que emigraron a otras partes pero que también aportaron con su amistad, mucho de mi conocimiento, entre ellos a **Gerardo Silva**, **Carito**, **Adriana** y todos los demás que de una u otra forma se integraron como una "Familia" a lo largo de mi estancia en el Laboratorio de Nanociencias y Nanotecnología. GRACIAS A TODOS



**Hipótesis:** Es posible aumentar la Razón-Aspecto de las Nanovarillas de ZnO sobre diferentes sustratos, con métodos Híbridos, con la Técnica de CapaSemilla-SolvoTermal (CS-ST)

# Contenido

## Capítulo 1.- Introducción

### 1.1.- Antecedentes

### 1.2.-Radiación Solar

### 1.3.- Breve Historia de las Celdas Solares

### 1.4.-Justificación:

#### 1.4.1.- Justificación para la Síntesis de Nanovarillas de Alta Relación

#### Aspecto en Celdas Solares

#### .1.5.-Objetivo:

##### *1.5.1.-Objetivos Particulares:*

## Capítulo 2.- Fundamentos

### 2.0 Generalidades

¿Qué es un Método Híbrido?:

El Uso del PET/ITO y el ITO/Vidrio en Celdas Solares

### 2.1.- Estructura de Bandas y las Celdas Solares

### 2.2.- Deposito por Capas Atómicas (ALD)

#### 2.2.1.-Historia del ALD

##### 2.2.1.1.- Mecanismo de Depósito

##### 2.2.1.2.- Esquema Básico del ALD

### 2.3.- Deposito por Erosión Iónica

## **2.4.- Producción de Nanovarillas, por método de Solvotérmico**

### **2.4.1.- APLICACIONES DEL ZnO**

#### **2.4.1.1.-Estructura cristalina y parámetros de red del ZnO**

#### **2.4.1 Crecimiento de Nanovarillas de ZnO sobre la capa semilla de ZnO**

**(Método Solvotérmico)**

##### **2.4.1.1.-Mecanismo de Reacción**

#### **2.4.2 Síntesis de Nanovarillas de ZnO, por Descomposición Térmica Asistida por Microondas (DTAM)**

## **2.5.- Caracterización**

### **2.5.1.- Espectroscopia UV-VIS**

#### **2.5.1.1.-Transmitancia**

### **2.5.2.-Difracción de Rayos X (DRx)**

### **2.5.3.- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)**

### **2.5.4.- Microscopia Electrónica de Trasmisión (TEM)**

## **Capítulo 3.- Descripción experimental del proceso**

### **3.1.- Síntesis de la capa semilla de ZnO, con ALD**

#### **3.1.1.- Deposito de la capa semilla**

#### **3.1.2.- Caracterización capa semilla**

### **3.2.- Síntesis de la capa semilla con Erosión Iónica**

#### **3.2.1.- Deposito de la capa semilla**

#### **3.2.2.- Caracterización capa semilla**

### **3.3.- Síntesis de Nanovarillas de ZnO, con el proceso de SolvoTermal**

**3.3.1.- Síntesis de Nanovarillas de ZnO verticalmente alineadas**

**3.3.2.- Caracterización de las Nanovarillas**

**3.4.- Crecimiento de Nanovarillas de ZnO, a gran escala, por Descomposición Térmica Asistida por Microondas (DTAM)**

## **Capítulo 4.- Resultados y Discusión**

**4.1.-Resultados y Discusión de la síntesis con método Híbrido de Capa semilla por ALD y SolvoTermal de ZnO**

**4.1.1.- Resultados y discusión de la Caracterización de la capa semilla de ZnO, con método de ALD (Deposito en capas atómicas)**

**4.1.1.1.- Depósito de capa semilla de ZnO /ITO /vidrio: Resultados de la Caracterización de la capa semilla de ZnO/ITO/vidrio sin Tratamiento Térmico:**

**4.1.1.2.- Resultados de la Caracterización de capa semilla de ZnO/ITO/Vidrio con Tratamiento Térmico**

**4.1.1.3.- Resultados de la Caracterización de capa semilla de ZnO/ITO/Vidrio con Tratamiento Térmico (T.T.)**

**4.1.2.- Resultados y discusión de la Síntesis de Nanovarillas de ZnO/ Capa Semilla con ALD**

**4.1.2.1.- Síntesis sobre sustrato de vidrio a 80 nm**

**4.1.2.2.- Síntesis sobre sustrato de ITO/Vidrio a 80nm**

**4.1.2.3.- Síntesis sobre sustrato de ITO/Vidrio a 80nm con T. T.**

**4.1.2.3.1.- 1 hora de Síntesis**

**4.1.2.3.2.- 4 horas de Síntesis**

**4.1.2.3.3.- 6 horas de Síntesis**

**4.1.2.4.- Discusión**

## **4.2.- Resultados y Discusión de la síntesis con método Híbrido de Capa semilla por Erosión Iónica y SolvoTermal**

### **4.2.1.- Síntesis de capa semilla de ZnO por Erosión Iónica tipo R.F.**

#### **4.2.1.1.- Sobre sustrato con ITO/vidrio**

##### **4.2.1.1.1.- Con diferentes mezclas de gases**

##### **4.2.1.1.1.1.- Con mezcla de Ar/O de 60/40 sccm**

##### **4.2.1.1.1.2.- Con mezcla de Ar/O de 80/20 sccm**

##### **4.2.1.1.1.3.- Con puro Ar a 100 sccm**

#### **4.2.1.2.- Sobre sustrato con ITO/PET**

##### **4.2.1.2.1.- Con diferentes mezclas de gases**

##### **4.2.1.2.1.1.- Con mezcla de Ar/O de 60/40 sccm**

##### **4.2.1.2.1.2.- Con mezcla de Ar/O de 80/20 sccm**

##### **4.2.1.2.1.3.- Con puro Ar a 100 sccm**

### **4.2.2.- Síntesis de Nanovarillas de ZnO/ Capa Semilla con Erosión Iónica**

#### **4.2.2.1.- Síntesis de Nanovarillas de ZnO sobre capa semilla sintetizada por Erosión Iónica tipo R.F. sobre ITO/vidrio**

##### **4.2.2.1.1.- Con diferentes mezclas de gases**

##### **4.2.2.1.1.1.- Con mezcla de Ar/O de 60/40 sccm**

##### **4.2.2.1.1.2.- Con mezcla de Ar/O de 80/20 sccm**

##### **4.2.2.1.1.3.- Con puro Ar a 100 sccm**

## **4.3.- Discusión General sobre los resultados de la Síntesis de Nanovarillas de ZnO verticalmente alineadas utilizando los dos métodos de Síntesis de Capa Semilla.**

**4.4.- Resultados y discusión de la Síntesis de Nanovarillas de ZnO, a gran escala, por Descomposición Térmica Asistida por Microondas DTAM.**

**Capítulo 5.- Conclusiones Generales**

**Referencias.**

# Capítulo 1

## Introducción

El uso de la Energía Solar es cada vez más necesario debido al incremento del costo de los combustibles fósiles, adicional al alto impacto en la contaminación del medio ambiente que estos últimos provocan. Adicionalmente, se vuelven más escasos y es indiscutible que son reservas finitas, cada vez más se agotan. Es por ello necesario desarrollar nuevas fuentes alternas de energía, por lo que se hace más atractiva la investigación en esa dirección. [1][2][3] Aunado a que cada vez más existe la tendencia a utilizar las fuentes renovables de energía y la eficientización del recurso energético. [4]

En adición, los costos de estas fuentes no-renovables de energía, no son estables, siendo impredecible su comportamiento en el mercado [5] [6]. En algunas ocasiones, se han incrementado considerablemente y mayor aun en relación con el ingreso promedio de la población mundial, lo cual hace más difícil para la sociedad el pago de este recurso. [7][8]

### 1.1.- Antecedentes

En esa dirección, se han desarrollado algunas tecnologías para elaborar celdas solares [8] entre ellas se encuentran las Celda Solares tipo Grätzel, las cuales se han caracterizado por su bajo costo de elaboración, en adición la facilidad de conseguir los materiales para su producción [7], pero presentan una desventaja contra las celdas convencionales de silicio, las cuales ya se encuentran en el mercado,[8] la baja

eficiencia del orden de 10% contra las de silicio, comerciales de aproximadamente el 20%, sin contar que ya existen celdas en el laboratorio y algunas para uso espacial, que alcanzan eficiencias hasta del 45% [9][10] de acuerdo al National Renewable Energy Lab (NREL) de EUA. (Figura 1.1)

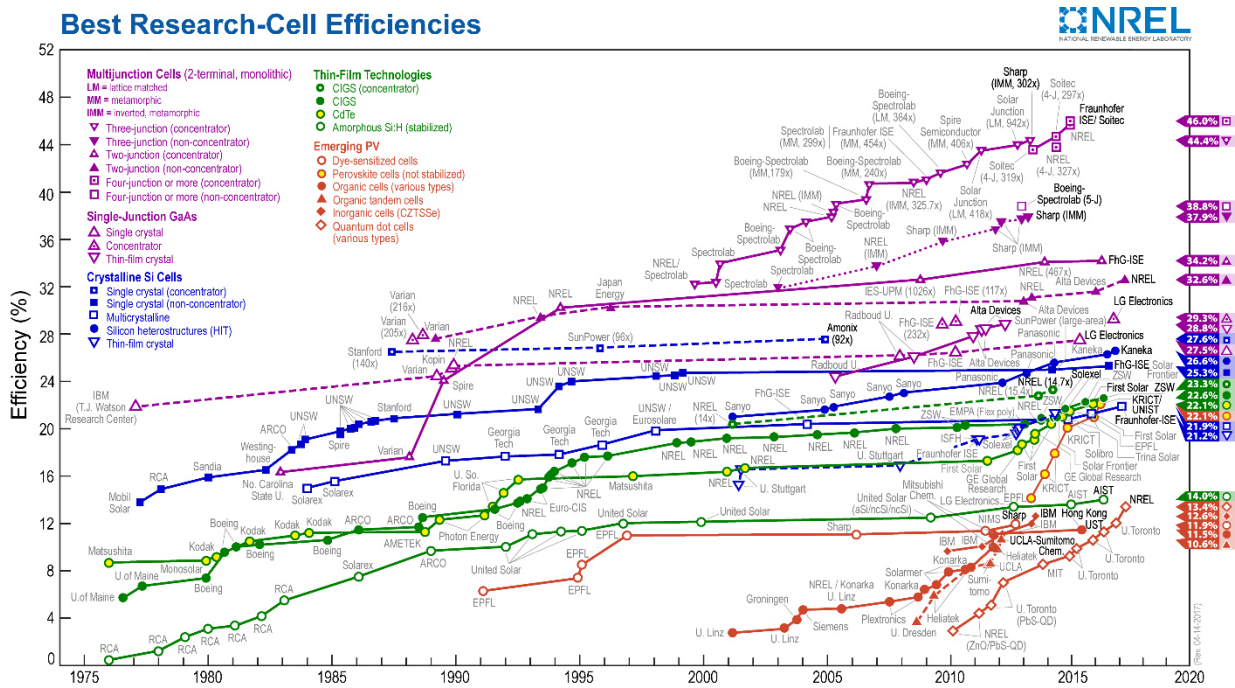


Figura 1.1.- **Tabla de Eficiencias de Celdas Solares por Tipo de Celda al 2017**  
**Según el National Renewable Energy Lab (NREL) de EUA**

Por otra parte, la generación de Energía con Fuentes renovables, aunque si bien, es cierto, no es contaminante, y se pudieran considerar, Fuentes inagotables, por su origen, como lo es el Sol, el Magma del núcleo de la tierra, este último, es muy pobre su utilización, como lo es la energía Geotérmica, entre otros, también es cierto que en el caso del Sol, los costos de la fabricación de Celdas Solares, es todavía elevado, pero promete su reducción, con nuevas tecnologías.

El Sol, representa la fuente más importante y más a la mano de utilización, a



continuación, se presenta un diagrama con todas las fuentes de energía con que cuenta nuestro planeta, para tener una visión más clara de las áreas en las cuales es más viable la investigación. Figura 1.2

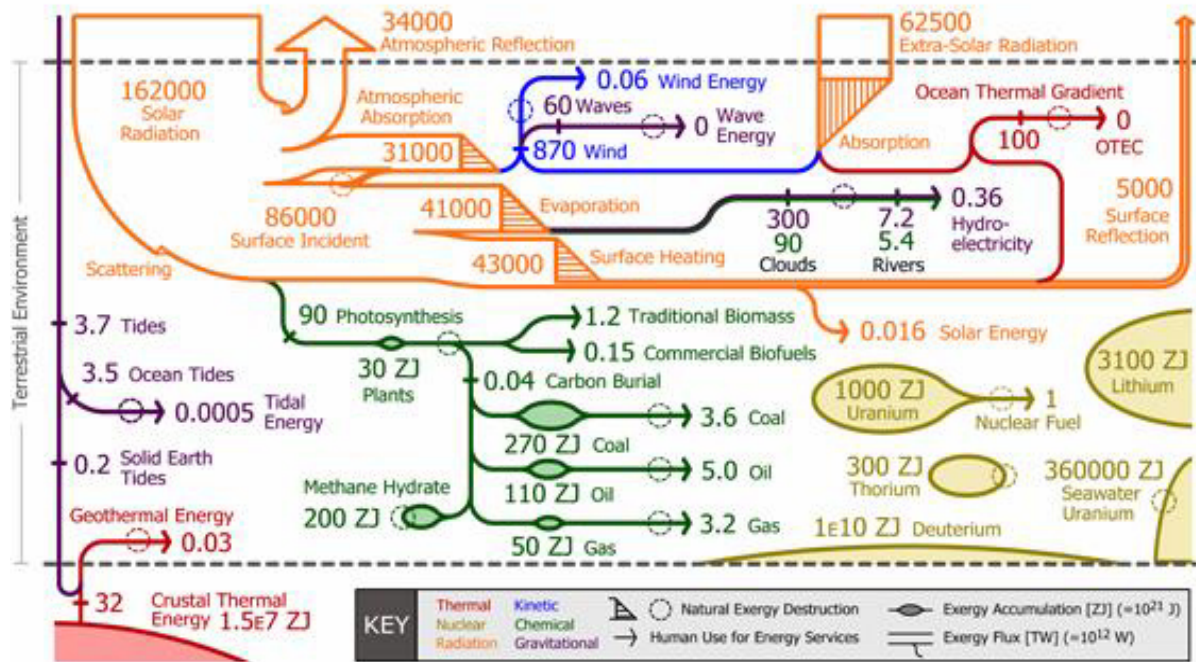


Figura 1.2.- Diagrama Sankey del Balance Energético Global, expresado en ZJoules ( $10^{21}$ Joules)

## 1.2.-Radiación Solar

Se puede observar en la Grafica anterior, que existen otras fuentes mayores de Energía con las que cuenta nuestro planeta, como la Energía térmica de su Núcleo, o, el Uranio contenido en el agua marina, o, la energía del Deuterio, pero hasta ahora, con la tecnología actual, no es posible su utilización a gran escala, por lo que la Energía Solar sigue representando la alternativa más viable, limpia y No-contaminante [11]. [12]

La naturaleza espectral de la luz solar es importante para el diseño de dispositivos fotovoltaicos o celdas solares, condicionando las características de los materiales aptos para estas aplicaciones [12] [13].

Es una buena aproximación, el considerar que el Sol actúa como un emisor perfecto de radiación (cuerpo negro), a una temperatura cercana a los 5800 grados Kelvin.

La constante solar, es la cantidad de energía recibida del Sol, por unidad de tiempo y unidad de superficie, medida fuera de la atmósfera terrestre, en un plano perpendicular a los rayos, a una distancia de 1UA (Unidad Astronómica) del Sol (que es la distancia promedio entre la tierra y el sol, aprox. 149.6 millones de km).[14]

Como la distancia Tierra–Sol va variando a lo largo del año, se utiliza en consecuencia como constante solar su valor medio que es de 1,366.1 Watt/m<sup>2</sup>

Se define, como “masa de aire cero” AM0 (air mass 0) a la ausencia de atenuación atmosférica de la irradiación solar, a 1 UA del Sol. [13]

Cuando la radiación pasa a través de la atmósfera de la Tierra, es atenuada en su intensidad por diversos procesos que se producen a lo largo de su recorrido a través de la misma. Estos procesos son: absorción selectiva por los gases y por el vapor de agua, dispersión molecular, o de Rayleigh, (el efecto azul del cielo) por los mismos componentes y dispersión por aerosoles (principio de Mie) y absorción por los mismos. El resultado de todos estos procesos es la descomposición de la radiación solar incidente en componentes diferenciadas. [14][15]

En condiciones atmosféricas claras el parámetro más importante, para la determinación de la potencia total, es la longitud del camino que recorre la luz a través de la atmósfera.

Esto hace que se pierda por Reflexión, dispersión o difusión, cerca del 30% de la Energía de radiación, por lo que de acuerdo a la “Agencia Internacional de Energía” se deberá considerar, para aplicaciones Terrestres el Valor de AM1.5 con un valor Estándar Mundial de 1.0 KW/mt<sup>2</sup> y para Aplicaciones Espaciales, un Valor de AM0 con valor Estándar de 1.36 KW/m<sup>2</sup>. [16]

### **1.3.- Breve Historia de las Celdas Solares**

Uno de los primeros en notar el efecto fotoeléctrico, fue el Físico **Francés Edmund Becquerel** en 1839, al observar que ciertos materiales producían pequeñas cantidades de corriente eléctrica al ser expuestos a la luz, a fines del siglo XIX , **W. Smith, W Adas y R. Day** descubren la fotoconductividad del selenio y construyen la primera celda experimental hecha de una pequeña oblea de selenio, hay otros que afirman que, la primera celda solar no se construyó hasta 1883 y su autor fue **Charles Fritz**, quien recubrió una muestra de selenio semiconductor con un pan de oro para formar el empalme. Sin embargo, fue hasta 1904 cuando **Einstein** describió el Efecto Fotoeléctrico en su primera publicación al respecto, principio básico de las Celdas Fotoeléctricas. [17][18]

En 1946 Russell **Ohl**, construye un dispositivo que pudiera ser llamado “Fotocelda”, y fue fabricada de selenio, con una eficiencia de apenas el 1 %, aunque **Sven Ason**

**Berglund** había patentado, con anterioridad, un método que trataba de incrementar la capacidad de las celdas fotosensibles.

Fue hasta 1954 cuando se construyó formalmente la Primera Focelda en los **Laboratorios Bell**, que accidentalmente descubrieron, que los semiconductores de silicio dopado con ciertas impurezas, eran muy sensibles a la luz

Sin embargo, Fue la compañía **Western Electric**, la primera en comercializarlas en 1955 con eficiencias del 4.5%.

Estos avances contribuyeron a la fabricación de la primera Focelda comercial con una eficiencia del 6% de la energía solar, aproximadamente. La **URSS** lanzó su primer satélite espacial en el año 1957, y los **EEUU** un año después. En el diseño de éste, se usaron celdas solares creadas por **Peter Iles** en un esfuerzo encabezado por la compañía **Hoffman Electronics**.

La primera nave espacial norteamericana, que usó paneles solares, fue el satélite **Vanguard I**, lanzado en marzo de 1958 alcanzando una eficiencia del 9% los paneles solares desarrollados por **U.S. Signal Corps**. Esto, generó un gran interés en la producción y lanzamiento de satélites geoestacionarios para el desarrollo de las comunicaciones, en los que la energía provendría de un dispositivo de captación de la luz solar. Fue un desarrollo crucial que estimuló la investigación por parte de algunos gobiernos y que impulsó la mejora de los paneles solares.

-En 1960 **Hoffman Electronics** logra fabricar una celda con un 14 % de eficiencia.

-En la Década de los 70's, con la primera crisis petrolera, la investigación en las Foceldas toma un nuevo impulso, haciendo experimentos con silicio poli cristalino, con celdas de película delgada, combinaciones CdS/Cu y Silicio amorfo, con el fin de abaratar los costos de producción.

-En la Década de los 80's, se inicia la producción masiva de Foceldas para uso doméstico, utilizándose en Edificios rurales, lugares de difícil acceso, o carreteras, lográndose en 1985 fabricar Foceldas con una eficiencia del 17% en AM0, en uniones simples con GaAs. Fue a Fines de los 80's (en 1989) cuando de "manera accidental" se puso GaAs sobre un sustrato de Ge (Germanio)

En la Década de los 90's, el "dopaje" accidental de germanio (Ge) con GaAs como capa amortiguadora creó circuitos de voltaje abiertos, demostrando el potencial del uso de los sustratos de Germanio como si fuera otra celda adicional. Una celda de uniones simples de GaAs llegó al 19% de eficiencia AM0 en 1993 y así se desarrolló la primera celda de doble unión para las naves espaciales usadas en los **EEUU**, con una eficiencia de un 20% aproximadamente. Aunque estas Celdas No utilizan, el Ge, como otra celda, si utilizan otros tipos de Dopaje, se hacen las primeras celdas de doble juntura, logrando a fines de la década eficiencias del 22 % en AM0.

En 1991, **Michael Grätzel y Brian O'Regan** [89], presentaron a la comunidad internacional, una Celda Solar simple, construida con materiales de bajo costo y con procedimiento de fabricación extremadamente sencillo, pero con eficiencia muy baja.

En el año 2000 se logran eficiencias del 24% con uniones triples, en el 2002 se obtuvieron eficiencias del 26% en el 2005 del 28% y de manera regular en el 2007 del

30%, llegando en la actualidad (2017), arriba del 44% de eficiencia. Todas ellas con tecnologías que van desde el Silicio mono cristalino, hasta las celdas multijuntura, con alto costo de producción, no así con la tecnología de **Michael Grätzel**, la cual promete mucho, pero es necesario la investigación a profundidad en este campo, motivo por el cual se desarrolló este trabajo. [19] [20]

## 1.4.-Justificación:

Con el avance de la Tecnología, se han ido desarrollando nuevos materiales con un ancho de banda más amplio y adecuado para el uso en dispositivos Optoelectrónicos como Semiconductores, como son, el Óxido de Zinc (ZnO), el Nitruro de Galio (GaN), etc., que se consideran de tercera Generación. Por ese motivo, el Óxido de Zinc, promete mucho su utilización en Celdas Solares.

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 [21] [22]. Las excelentes propiedades del ZnO incluyen ancho de banda directo (3.37 eV) y alta ganancia óptica de  $300 \text{ cm}^{-1}$  (contra  $100 \text{ cm}^{-1}$  para el GaN) a temperatura ambiente y alta velocidad de saturación ( $3,2 \times 10^7 \text{ cm} / \text{s}$ ), tensión de ruptura alta, y una energía del excitón de 60 MeV. Todas estas características, aunado, al bajo costo y su abundancia en la naturaleza, hacen del ZnO un material multifuncional que se puede utilizar, inclusive, para radiación ultravioleta (UV), como diodos emisores de luz (LED, Light Emitting Diodes), diodos laser, fotodetectores, transductores y actuadores piezoeléctricos,

almacenamiento de hidrógeno, biosensores, guías de onda acústica, celdas solares y fotocatalizadores, entre otros [29]

Para su aplicación en Celdas Solares, promete mucho, sobre todo al utilizarlo como semiconductor en forma de Nanovarillas verticalmente alineadas, ligadas a un electrodo colector, e impregnadas de una Tinta Sensibilizante, colectora de fotones los cuales provocaran un flujo de electrones a lo largo de las Nanovarillas de ZnO, como se muestran en las Fig.1.3 y Fig.1.4

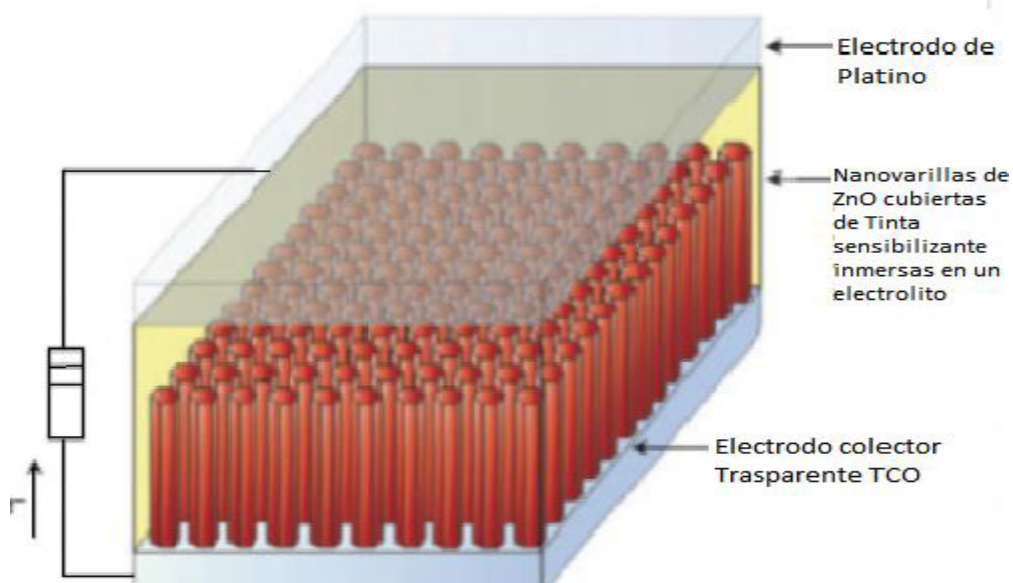


Figura No.1.3.- Esquema de una Celda Solar utilizando Nanovarillas de ZnO, sobre un Electrodo de un Oxido Transparente Conductor (TCO), cubiertas de una Tinta Sensibilizante, inmersas en un Electrolito.

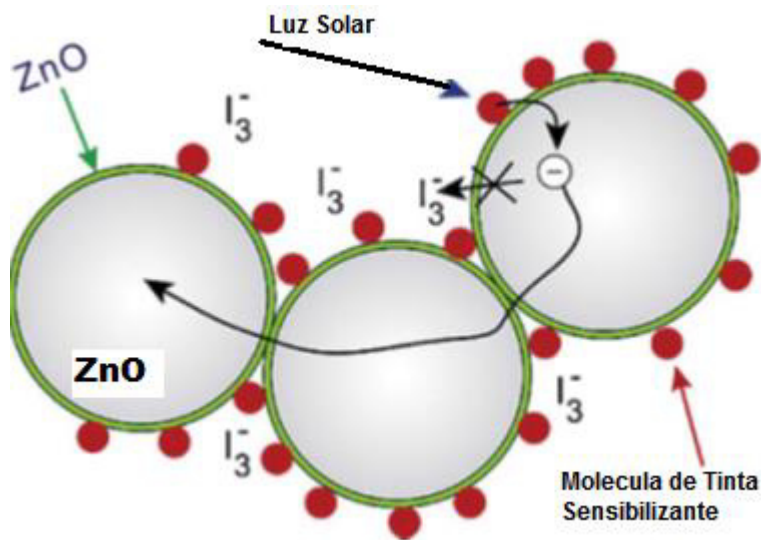


Figura No. 1.4.- Esquema de un corte Transversal de Nanovarillas de ZnO cubiertas de una Tinta Sensibilizante y el flujo de electrones y su recombinación con el electrolito en base a  $I_3^- / I_1^-$  para un proceso de Oxidación-Reducción.

Para esta aplicación, será necesario, aumentar el área de contacto con la Tinta Sensibilizante, para aumentar la recolección de fotones y aumentar el flujo electrónico y de esta manera aumentar la Eficiencia de la Celda Solar. Lo anterior se podrá lograr aumentando la relación-aspecto de las Nanovarillas de ZnO.

### 1.3.1.- Justificación para la Síntesis de Nanovarillas de Alta

#### Relación-Aspecto en Celdas Solares

El requisito más importante para un Foto-electrodo de una DSSC (Celda Solar Tipo Grätzel) es una gran área de superficie interna, de modo que las moléculas de colorante, o material con ese propósito, pueden ser adsorbidas suficientemente, para actuar como un "receptor" en la captura de fotones incidentes. Las nanoestructuras pueden satisfacer este requerimiento debido a la formación de una red interconectada porosa en la que el área superficial, específica, puede incrementarse en más de 1000



veces en comparación con los materiales a granel como el TiO<sub>2</sub>. Las formas abundantes de nanoestructuras de ZnO proporcionan una gran cantidad de oportunidades para obtener altas razones de superficie-superficie-a-volumen, que a su vez contribuyen a teñir el área de adsorción, así como la recolección de luz, en una DSSC.

Podemos considerar que al disminuir el Diámetro de las Nano-varillas, habrá mayor densidad de las mismas, ya que si tomamos la longitud constante **L**, y definimos el Diámetro **D<sub>1</sub>** del mismo ancho de un lado de un área determinada **A<sub>1</sub>**, el área útil de la Nanovarilla estará dada por:

$$A_{nv} = n^2(L) \left(2\pi \frac{r}{n}\right)$$

Donde **A<sub>nv</sub>** es el área útil de las nanovarillas, **r** es el radio, **n** es el número del divisor y **L** la longitud de la Nanovarilla.

Si disminuimos el diámetro dividiéndolo entre **n** podemos deducir que cabrán **n<sup>2</sup>** varillas en la misma área **A<sub>nv</sub>** y por ende el área útil de las nanovarillas, al disminuir el diámetro, será **n** veces mayor, en otras palabras, si disminuimos el diámetro de las Nanovarillas, aumentamos el área útil.

Por otra parte al aumentar la longitud, también aumentara el área útil, por lo tanto, ambas cosas contribuirán a aumentar el Área Colectora de Fotones.

## **1.4.-Objetivo:**

**Sintetizar, Caracterizar y estudiar el crecimiento cristalino de Nanovarillas verticalmente alineadas de ZnO sobre diferentes sustratos, con alta Razón-Aspecto variando las condiciones de depósito de la capa semilla y los parámetros de crecimiento en el proceso SolvoTermal para construir Celdas Solares.**

### ***Objetivos Particulares:***

**1.- Obtener y Estudiar las capas-semilla de alta calidad cristalina por las metodologías de ALD y Erosión Iónica por RF.**

**2.-Sintetizar, Caracterizar y estudiar las características de crecimiento de Nanovarillas verticalmente alineadas obtenido por el método Solvotérmico mediante el uso de capa-semilla obtenida por ALD.**

**3.-Sintetizar, Caracterizar y estudiar las características de crecimiento de Nanovarillas verticalmente alineadas mediante el uso de capa semilla obtenida por Erosión iónica por RF.**

**4.-Sintetizar, Caracterizar y estudiar el crecimiento de Nanovarillas mediante la variación de la Concentración de fases precursoras, el tiempo de síntesis y la temperatura de reacción del experimento Solvotérmico ST.**

# Capítulo 2

## 2. Fundamentos

### 2.0 Generalidades

#### ¿Qué es un Método Híbrido?:

Definimos como Método Híbrido, aquel que se compone de dos o más procesos, en serie, los cuales tienen un mismo propósito determinado, pero que el segundo depende del primero. En este caso en particular, los dos procesos son: El primero, el depósito de una película delgada, que funcionara como una capa semilla para la síntesis de Nanovarillas de ZnO y el segundo proceso será sintetizar Nanovarillas de ZnO sobre la capa semilla.

#### El Uso del PET/ITO y el ITO/Vidrio en Celdas Solares

Las Celdas Solares Tipo Grätzel [89] (Dye Sensitized Solar Cell, DSSC por su sigla en inglés), requiere de un Óxido Conductor Transparente TCO, que permita el paso de la Luz Solar, como Electrodo colector, para lo cual se utilizó ITO (Indium Tin Oxide) sobre Vidrio y sobre PET, este último, para el caso de Celdas Solares Flexibles.

## 2.1.- Estructura de Bandas y las Celdas Solares

El funcionamiento de las celdas solares, se basan en el comportamiento de los electrones en el átomo; estos, están distribuidos en diferentes niveles de energía. Existe una banda de energía, que está en el último nivel y es llamada Banda de Valencia y el siguiente nivel energético de los electrones es llamado Banda de Conducción, en la cual los electrones son capaces de conducirse y con ellos una corriente eléctrica. Entre dichas Bandas, existe un espacio, en donde no puede estar el electrón, denominada, Banda Prohibida, comúnmente llamada “Band Gap” y es única para cada elemento. Esta banda Prohibida, deberá tener el suficiente ancho de tal manera que el electrón no requiera mucha energía para brincar de la Banda de Valencia a La Banda de Conducción, pero también deberá de ser lo suficientemente espaciosa para que no se regrese el electrón, lo que se llama recombinación.

No todos los materiales, pueden ser utilizados para este fin, se han probado muchos tipos de materiales, con el objetivo de mejorar las eficiencias en la conducción de electrones, y se han hecho muchos avances, algunos planeados otros por “accidente”, pero no es suficiente, se sigue buscando mejorar el flujo electrónico y bajar costos de producción.

Las celdas solares base silicio se encuentran entre las más difundidas en la actualidad, constituyendo cerca del 82% del mercado fotovoltaico mundial [23]

Por otra parte, comercialmente, los paneles solares en base a silicio presentan eficiencia del orden del 18-22%, mientras que los basados en celdas de CdTe/CdS alcanzan eficiencias teóricas del orden de 25% [24]

Las celdas solares foto electroquímicas constituyen otra variante en la conversión fotovoltaica. Estas celdas basan su principio de funcionamiento en la unión de un semiconductor con un electrolito. La interfaz electrolito-semiconductor es muy fácil de formar (basta con ponerlos en contacto) lo que constituye una ventaja frente a otras uniones sólidas y supone un abaratamiento de los costos en el diseño de celdas solares [25]. De hecho, la primera celda solar, reportada por Becquerel, fue foto-electroquímica [17]. Los estudios relacionados con este tipo de celda tomaron un gran auge en la década del 70, ya que representaba una alternativa ante una crisis energética mundial. Utilizando celdas foto-electroquímicas se lograron alcanzar eficiencias de 15-17% en la conversión fotovoltaica [17]. Sin embargo, la aplicación a gran escala de esta interfaz como alternativa energética no fue posible, ya que los semiconductores idóneos para el aprovechamiento de la energía solar suelen degradarse con relativa rapidez en contacto con electrolitos. En electrolitos no acuosos resulta algo más estable, pero disminuye sensiblemente la eficiencia de las celdas. Los óxidos semiconductores resultan ser mucho más resistentes a la corrosión [26], pero, por presentar una banda prohibida (“Band gap”) relativamente ancha, solo aprovechan una parte muy pequeña del espectro solar. En el año 1991, el profesor M. Grätzel y colaboradores [89] utilizaron un electrodo poroso de  $TiO_2$  nano-cristalino que recubrieron con una mono-capa de un compuesto orgánico con Rutenio (Ru) que actúa como sensibilizador [19]. Esta mono-capa de Ru, a diferencia del  $TiO_2$ , es capaz de absorber un rango amplio del espectro solar y a partir del estado excitado transferir electrones hacia el  $TiO_2$ . El electrolito utilizado contiene el par redox  $I^-/I^{-3}$  (Yodo) en un solvente orgánico. Han logrado eficiencias de conversión alrededor del 15-17% en la conversión fotovoltaica [27] [28] a un costo muy inferior al de otros dispositivos

fotovoltaicos de similar eficiencia. Estas celdas, a diferencia de las más comunes, han sido una excelente alternativa por su bajo costo de producción, con respecto a las celdas de Silicio, pero tienen un problema, ya que es de vital importancia para su buen funcionamiento, que la estructura del foto-electrodo de  $TiO_2$  sea porosa y formada por nanopartículas interconectadas entre sí. Esta estructura dificulta el transporte de los portadores y requiere que una mayor área sea sensibilizada (decorada con Tinta Sensibilizante) para que tenga mayor absorción de la luz visible por parte de la monocapa de colorante. Para eso se requiere diseñar una geometría que tenga una mayor área posible de captación de fotones, para lo cual se ha propuesto la sustitución de  $TiO_2$  por Nanovarillas de ZnO. Estos resultados han despertado gran interés en la comunidad científica y en la industria de materiales fotovoltaicos.

Uno de los principales problemas que han mostrado las celdas sensibilizadas ha sido su estabilidad en el tiempo. Esto es debido fundamentalmente a que los materiales que son usados para el sellado de estas celdas, suelen ser corroídos por el electrolito y que en su mayoría son volátiles, lo que se agrava con el calentamiento propio del sistema durante el trabajo [29]. Debido a estas dificultades, los dispositivos comerciales tienen una vida útil de unos 5 años como promedio [30]. Otro de los problemas que puede presentar este tipo de celdas es que el electrolito, al penetrar en el interior del fotoelectrodo a través sus porosidades, puede llegar a contactar el substrato conductor que soporta la capa de ZnO. Por esta vía, pueden producirse fugas de corriente con la consecuente disminución de la eficiencia de estos prometedores sistemas. Una de las alternativas que proponemos, para la prevención de este fenómeno y al mismo tiempo mejorar el propio contacto entre el ZnO y el

substrato conductor, es la síntesis de nano-varillas verticalmente alineadas con alta razón aspecto que funcionen al mismo tiempo como área de captación de fotones, a través de la tinta Sensibilizante base Rutenio y como varillas semiconductoras de electrones hacia el electrodo colector [19].

## **2.2.- Deposito por Capas Atómicas (ALD)**

### **2.2.1.-Historia del ALD**

El principio de ALD fue publicado por primera vez bajo el nombre de "Capas Moleculares" a principios de 1960 por el Prof. S. I. Kol'tsov Del Instituto Tecnológico de Leningrado. Estos experimentos de ALD se realizaron bajo la supervisión científica de un miembro correspondiente de la Academia Rusa de Ciencias Prof. V.B. Aleskovskii. El concepto del proceso de ALD fue propuesto por primera vez por el profesor V.B. Aleskovskii en su tesis de Doctorado, publicada en 1952. [31] [32] [33] Fue el trabajo del Dr. Tuomo Suntola y algunos compañeros de trabajo en Finlandia a mediados de la década de 1970, que hizo de la idea científica, una verdadera tecnología de depósito de películas delgadas e hizo de ello una aplicación industrial y del conocimiento de todo el mundo [34]. Después de iniciar con precursores elementales (de ahí el nombre de 'atómica') se vieron obligados a cambiar, a precursores moleculares para ampliar la selección de materiales. Suntola y sus compañeros de trabajo también desarrollaron reactores que permitieron la aplicación de la tecnología de ALD (en ese momento llamada epitaxia de capas atómicas) (ALE) en un nivel industrial en la fabricación de películas delgadas electroluminiscentes

(TFEL) para pantallas planas. Estas pantallas sirvieron de motivación original para el desarrollo de la tecnología ALD, ya que requieren películas dieléctricas y luminiscentes de alta calidad, sobre sustratos de gran superficie, algo que no estaba disponible en ese momento. La fabricación de pantallas TFEL se inició a mediados de la década de 1980 y fue, por mucho tiempo, la única aplicación industrial de interés en la ALD y se incrementó su aplicación, a mediados de los años 1990 y 2000, con el interés centrado en la microelectrónica a base de silicio. El ALD se considera un método de depósito con un gran potencial para la producción de películas muy delgadas de algunos materiales, conformes con el control manométrico del espesor y la composición de las películas posibles, a nivel atómico. En 2004, el premio europeo SEMI se le dio al Dr. Tuomo Suntola por inventar la tecnología ALD e introducirlo en todo el mundo. Una revisión reciente sobre la Historia de la ALD se ha publicado en 2013 -. "La historia del Depósito por Capas Atómicas y su relación con la Sociedad Americana de vacío (AVS)". El artículo se centra en cómo el ALD se ha desarrollado dentro de los AVS y sigue evolucionando a través de interacciones posibles gracias a la AVS.

## **Mecanismo de Depósito**

El ALD es similar a otras técnicas, de depósitos comunes, tales como, depósitos por Vapor Químico (CVD) y epitaxia de haz molecular (MBE) en que, para las reacciones binarias, dos reactivos, A y B, están presentes y reaccionan para formar un producto



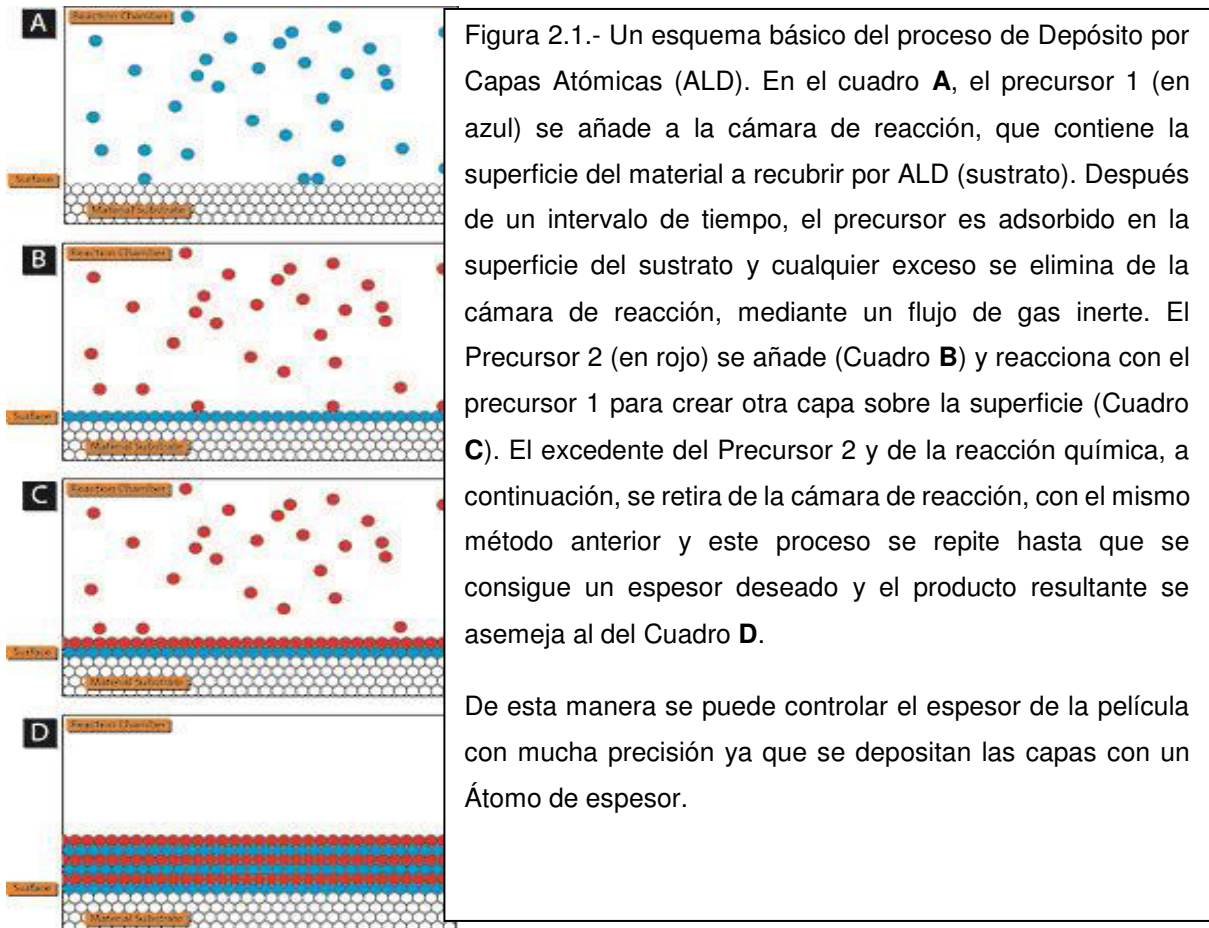
o productos. Esta reacción binaria parece simple, como  $A + B \rightarrow \text{Producto}$ . Cuando una superficie sólida se expone a una fase gaseosa, las moléculas de gas se adsorben a la superficie debido a diversas fuerzas intermoleculares. En el ALD, se debe permitir, tiempo suficiente, en cada etapa de la reacción, de manera que se puede lograr una densidad de adsorción completa. La tasa de adsorción se puede expresar como una función de la tasa de moléculas que llegan a la superficie y la fracción de las moléculas que se someten a la adsorción. Por lo tanto, la tasa de adsorción por unidad de área de superficie se puede expresar como:

$$R_{abs} = S * F$$

Donde **R** es la tasa de adsorción, **S** es la probabilidad de adherencia, y **F** es el flujo molar incidente.

Una diferencia fundamental entre ALD y otras técnicas de depósito, se encuentra en el método en el que los reactivos están expuestos al sustrato. En el ALD, figura 2.1, los reactivos A y B se exponen individualmente a la superficie, lo que permite que ocurra, un proceso de estratificación secuencial. Existen muchos mecanismos de reacción para depositar películas delgadas por ALD; el único requisito para que un mecanismo de reacción sea viable para el ALD, es que los reactivos A y B sean aplicados por separado en una reacción binaria. Entre los mecanismos de reacción más útiles o técnicas son, ALD térmico, ALD catalítico y ALD mediante eliminación química. Cada mecanismo de reacción es ventajoso para diversos conjuntos de precursores químicos.

# Esquema Básico del ALD



En el Caso específico de esta Tesis, el Depósito de ZnO, el mecanismo y la secuencia con sus reacciones químicas, son los siguientes:

La reacción, realizada en un reactor de ALD, usa por lo menos, dos reactivos químicos [35], llamados frecuentemente *precursores*. La síntesis de una película, por esta técnica, se realiza por un procedimiento cíclico de cuatros pasos, en un reactor a una temperatura de 177<sup>o</sup> C, aquí descritos: [36]

- (i) liberación de un precursor, con base en zinc, Diethylzinc, (DEZ)
- (ii) evacuación de las especies no adsorbidas con Nitrógeno ( $N_2$ )
- (iii) liberación del precursor oxidante ( $H_2O$ )
- (iv) evacuación de las especies no adsorbidas con Nitrógeno ( $N_2$ )

En este ciclo se obtiene una mono-capa, atómica de ZnO, es decir, aproximadamente.

1 Å, por cada ciclo, teniendo el control en las condiciones termodinámicas y se puede reproducir la cantidad de ciclos que se deseen, obteniendo con ello el número de capas necesarias. Las reacciones químicas que ocurren en la superficie, de forma alternada, por la exposición de los precursores en (i) y (iii), están descritas a través Lee Suk *et al.* y George S.M. *et al.* [35][36], y definen un ciclo AB completo en el ALD:



En la siguiente figura se muestra un esquema que detalla el proceso de formación y la importancia de las reacciones descritas en (A) y (B). Las reacciones representadas por las ecuaciones (A) y (B), que se muestran en la figura 2.2, se determinan por la presencia de grupos radicales OH.

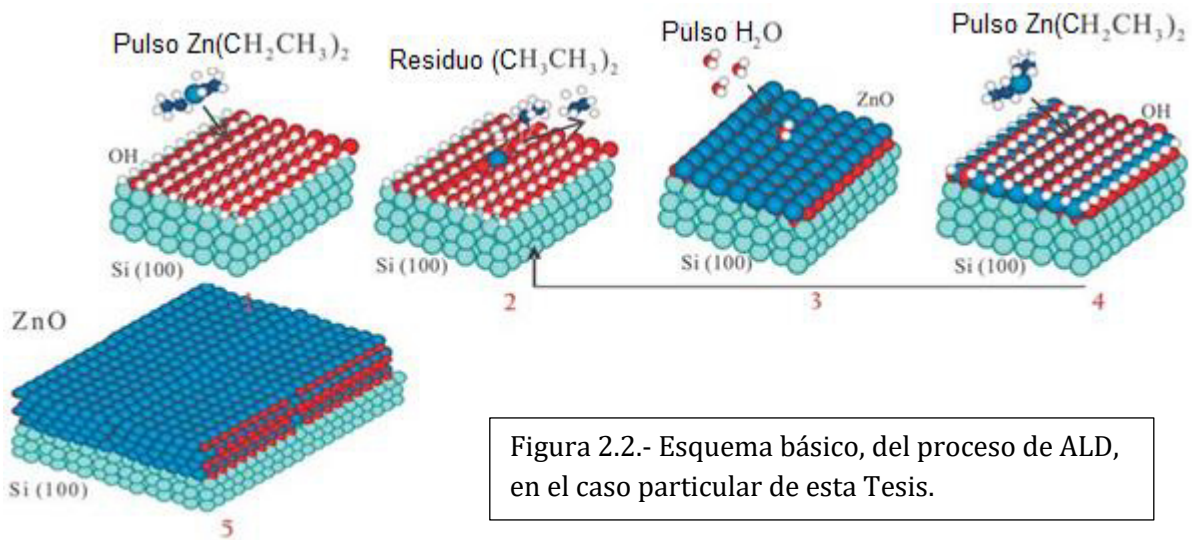


Figura 2.2.- Esquema básico, del proceso de ALD, en el caso particular de esta Tesis.

Estos grupos de hidroxilo distribuidos en toda la superficie del sustrato determinan el crecimiento subsecuente de la película (paso 1, en la figura). 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 Diethylzinc  $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ , llamado comúnmente (DEZ), ocurre la reacción que se describe en (A), en la cual las moléculas de DEZ, reaccionan con los grupos hidroxilo ( $\text{OH}$ ) y liberan parte de sus ligandos, con lo cual, ocasionan productos de reacción (paso 2 en la figura). La reacción debe sostenerse el tiempo necesario para que “humedezcan” toda la superficie y las moléculas sean de esa manera, quimisorbidas [37].

Al completarse el ciclo, se completa la quimisorción de las especies, en toda la superficie, el crecimiento se va a limitar, a saturar y a Autorregularse. 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 (B). Esto ocasiona nuevos productos que son removidos en el (paso 4), con 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, de pocos ciclos secuenciados.



Fotografía del Equipo de ALD utilizado para los experimentos de este trabajo, es un Sistema Savannah 100 ALD de Cambridge Nanotech.

Figura 2.3.- Equipo de ALD, Sistema Savannah 100 ALD de Cambridge Nanotech.

## 2.3.- Deposito por Erosión Iónica

El fenómeno de la erosión iónica, fue descubierto por W. R. Grove, en el siglo XIX [38], cuando observó la erosión que se producía en el cátodo de un tubo en el que se realizaban descargas eléctricas, en presencia de un gas con una concentración de iones cargados positivamente. Estos iones son atraídos por la fuerza de Coulomb hacia el cátodo para lo cual, el Voltaje aplicado, deberá de ser lo suficientemente grande, para que los iones incidan 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 iónica (Sputtering). En el caso de Sputtering 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 (vacío), y aplicar entre ellos un gran voltaje. Este sencillo sistema, conocido como Sputtering (Erosión Iónica), 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 conectados a tierra.

Para mantener el plasma en estos primeros sistemas era necesario mantener muy altas presiones ( $10^{-1}$ mbar) y altos voltajes (del orden de kV), lo que hacía que los ritmos de depósito fueran bajos y la calidad de las películas delgadas fuera mala. Para intentar resolver este problema se desarrolló un sistema conocido como "Sputtering

tríodo". En este sistema un filamento, produce térmicamente electrones. 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 el 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, por lo 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. Para efectuar el depósito de nano-partículas se coloca un sustrato a distancias razonables (que puedan ser alcanzadas por el haz del Plasma) logrando así obtener películas delgadas de buena calidad Figura 2.4.

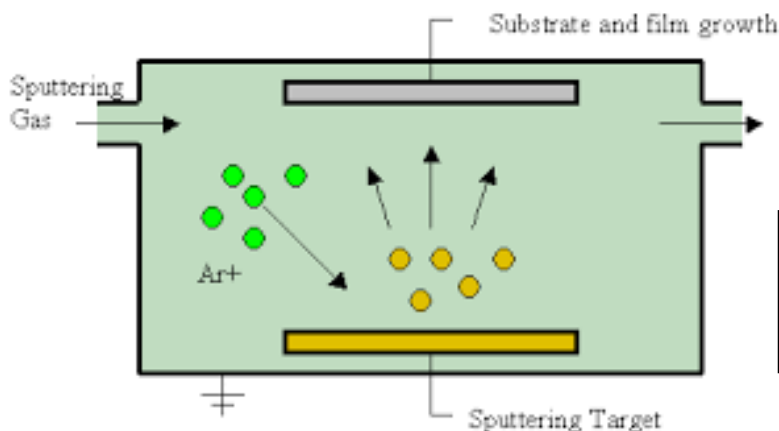


Figura 2.4.- Descripción básica de un Proceso de Erosión Iónica.



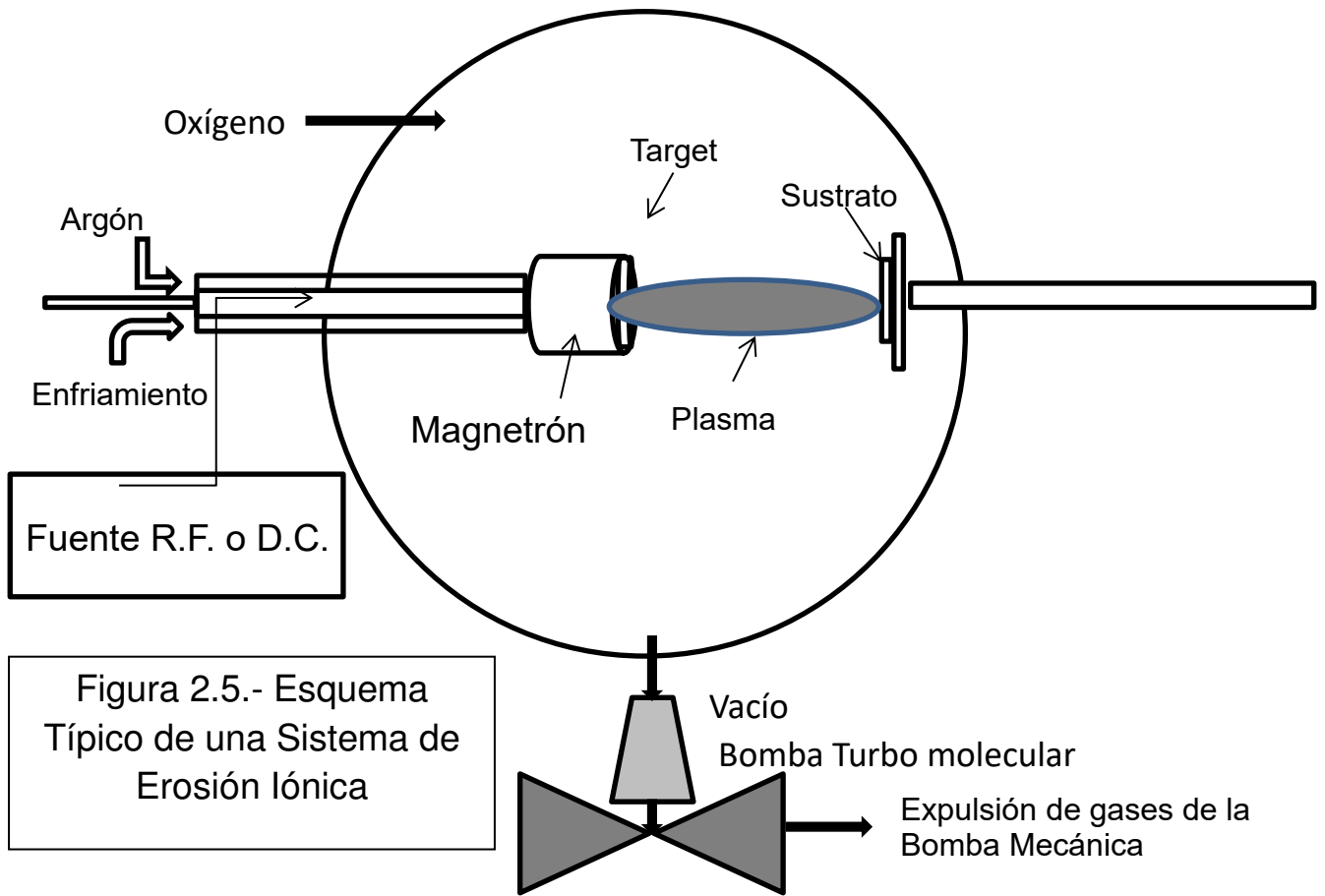


Figura 2.6.- Imagen del Plasma en la cámara esférica

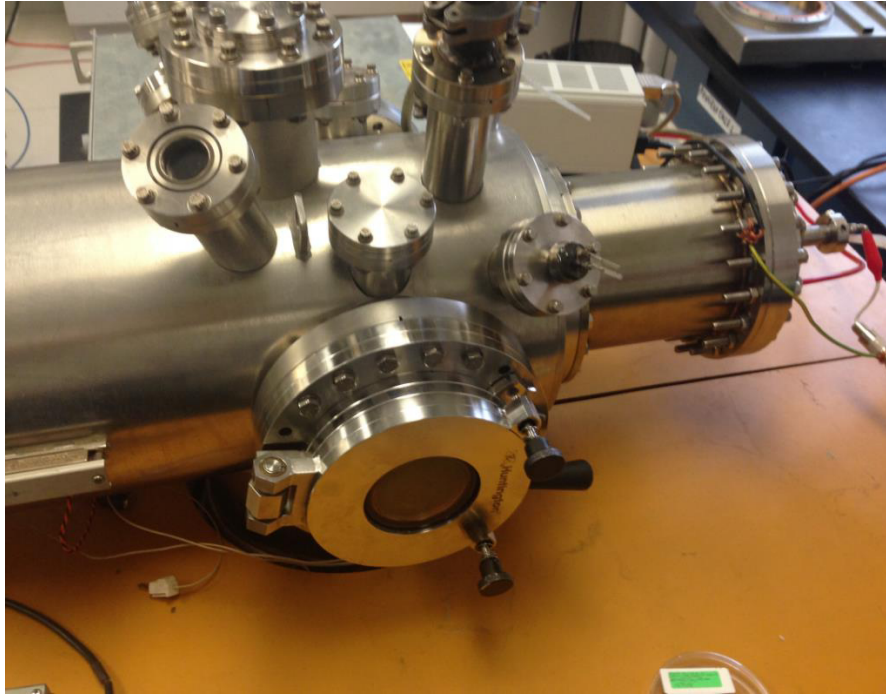


Figura 2.7.- Cámara para depositar películas delgadas de ZnO por Erosión Iónica por RF

## **2.4.- Producción de Nanovarillas, por método de Solvotérmico**

### **PROPIEDADES DEL ZnO.**

El óxido de zinc (ZnO) es uno de los materiales transductores más interesantes para aplicaciones de detección química y biológica que tienen múltiples propiedades como semiconductividad, piezoelectricidad y piroelectricidad, además de tener una gran variedad en morfologías [39]. Tiene una superficie muy reactiva; es biocompatible y muy estable desde el punto de vista químico; muestra una intensa fotoluminiscencia

(PL) de emisión a temperatura ambiente bajo irradiación con láser [40]. El ZnO es un semiconductor II-VI de banda ancha directa de tipo n, bien conocido, con un intervalo de banda de 3,37 eV, una energía fonónica de  $437\text{ cm}^{-1}$  [41] y una gran energía de unión excitónica de 60 meV, lo que permite una emisión excitónica eficiente incluso a temperatura ambiente [42][43]. Debido a sus propiedades únicas, los investigadores han estudiado sus posibles aplicaciones en dispositivos Optoelectrónicos [44], emisores de campo [45], celdas solares [46], sensores [47] y electrodos transparentes [48]. Se han sintetizado muchos tipos de nanoestructuras ZnO unidimensionales (1D), como nanorods (NRds) [49], nanovarillas (NWs) [50], nanobandas (NBIs) [51] y nanotubos (NTBs) [52]. Los métodos de síntesis primaria incluyen deposición química de vapor (CVD) [49], CVD Organometálico [53], Vapor-Líquido-Sólido (VLS) [54], el método de plantilla [55], entre otros. La característica de la banda de emisión es que está centrada en 390 nm y asociada a la recombinación de excitones [56]. En algunos casos se han reportado bandas de emisión verde (520 nm) y naranja (620 nm) tanto en nanocristales como en cristales en bulto. La explicación más aceptada de esta emisión es que la banda verde está asociada a las deficiencias del oxígeno, mientras que la banda naranja está asociada al exceso de oxígeno dentro de la partícula [57], deposición electroquímica [58] y el método hidrotérmico o Solvotérmico [59].

Ambas bandas visibles son muy atractivas para hacer imágenes donde la excitación UV es usada y para bio-aplicaciones en etiquetado de células. Sin embargo, en este último caso la utilización luz UV en la excitación produce también luminiscencia de los tejidos por la calidad de las imágenes de las células. La alta temperatura de fusión del ZnO hace que sea difícil abordar el crecimiento de cristales masivos de este material

a partir de la fase líquida. Por tanto, los métodos hidrotermales y Solvotérmicos, han sido habitualmente utilizados para abordar el crecimiento de cristales de ZnO. Los cristales obtenidos mediante estos métodos, presentan una buena calidad estructural. Sin embargo, estos cristales contienen impurezas, procedentes de los disolventes utilizados, que pueden afectar a las propiedades ópticas del ZnO. Las estructuras de ZnO más estudiadas son los NW y los NRds [60]; debido a que las nanoestructuras 1D, son muy útiles para investigar la dependencia del transporte eléctrico y térmico o las propiedades mecánicas sobre la dimensionalidad y la reducción del tamaño (o confinamiento cuántico) [61]. También desempeñan un importante papel, por ejemplo, las unidades interconectadas como funcionales en la fabricación de nano-dispositivos electrónicos, Optoelectrónicos, electroquímicos y electromecánicos [62]. Estos tipos de materiales también se usan en el refuerzo de polímeros y también para proporcionar propiedades antimicrobianas y antimicóticas, a diversas matrices. También han crecido verticalmente alineados, sobre diferentes sustratos como: vidrio, ITO, cuarzo y silicio, entre otros. Esto ha sido posible mediante métodos tanto químicos como físicos de síntesis, que generalmente usaron precursores de crecimiento preferencial como Bromuro de hexadeciltrimetilamonio o Polivinilpirrolidona y una base fuerte tal como NaOH; o débil como hexametilmelamina, octadecilamina, entre otros. Sin embargo, los métodos para obtener las nanoestructuras de ZnO (1D) implican un control estricto del proceso sintético, procedimientos complicados y productos contaminados o difíciles de purificar y también equipos costosos. Algunos métodos de síntesis requieren altas temperaturas que generan un alto gasto de energía, además, el uso de precursores, catalizadores y algunos reactivos en la síntesis podría causar contaminación del producto acabado, por la interacción de estos, con la superficie de las nanoestructuras del ZnO y la disminución sustancial de sus propiedades Físico-químicas. El óxido de zinc es un material que tiene aplicaciones en diversas áreas tanto en el campo

industrial como el área científica. Con relación al tamaño de los dispositivos que se construyen usando ZnO, en el tamaño macro, tenemos los varistores, sensores de gas, electrodos transparentes y en el tamaño nano, se tienen, ventanas ópticas, celdas solares, láseres que emiten en UV, diodos emisores de luz (LEDs) y otros dispositivos de emisión de luz UV. Es importante mencionar que existen otros materiales que están compuestos de zinc como es el caso del ZnS y también tienen útiles aplicaciones relacionadas con la electroluminiscencia, la fotoconductividad, la semiconductividad y otros usos electrónicos; se utiliza en los tubos de las pantallas de televisión y en los recubrimientos fluorescentes.

## **Estructura cristalina y parámetros de red del ZnO**

El ZnO, a temperatura y presión ambiente, cristaliza en la estructura wurtzita (tipo B4), mostrada en la figura mostrada abajo, (figura 2.8).

Adicional a la fase wurtzita, también se sabe que el ZnO cristaliza en las estructuras cúbica zinc blenda y sal de roca (tipo NaCl), pero estas últimas no es de interés en este trabajo, por lo cual no se ahonda más al respecto.

En cuanto a la estructura principal del ZnO, del tipo Wurtzita, se trata de una red hexagonal, que pertenece al grupo espacial P63mc [63], y se caracteriza por dos subredes de interconexión de  $Zn^{2+}$  y  $O^{2-}$ , de manera que cada ion de Zn está rodeado por tetraedros de iones de O, y viceversa. Esta conexión tetraédrica, da lugar a una simetría polar, a lo largo de los ejes hexagonales. Esta polaridad es responsable de la piezoelectricidad y es también un factor clave en el crecimiento del cristal, así como en el grabado y la generación de defectos. Los cuatro planos más comunes del Óxido de Zinc (ZnO) tipo wurtzita, expresados en los índices de Miller, son el del Zn polar, terminado en (0001) y el del Oxígeno, terminado (000 $\bar{1}$ ) orientado en el eje c, y los

planos 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. Los planos polares, (correspondientes al Zn y al O) se sabe que poseen diferentes propiedades químicas y físicas, pero el plano del Oxígeno, posee una estructura electrónica ligeramente diferente de los otros tres planos [64]. Adicionalmente, se ha encontrado que las superficies polares y la superficie  $(10\bar{1}0)$  son estables, sin embargo, el plano  $(11\bar{2}0)$  es menos estable y por lo general tiene un mayor nivel de rugosidad superficial que sus contrapartes.

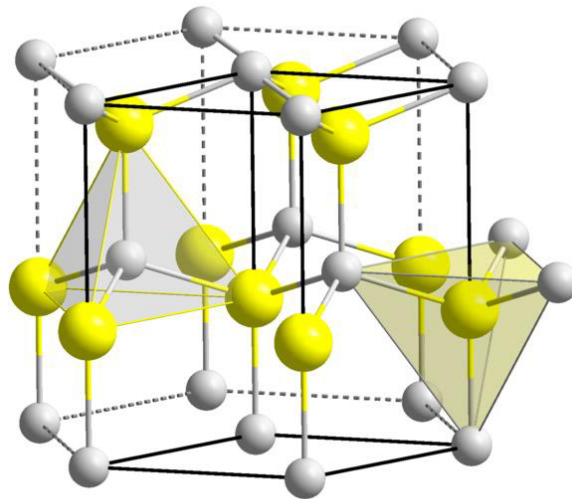


Figura 2.8.- Estructura Cristalina tipo Wurtzita B4, Hexagonal, del Óxido de Zinc ZnO, en el cual se observan los átomos de Zinc (Zn) en color gris, y los átomos de Oxígeno (O) en color amarillo.

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 un compuesto iónico, con una ionicidad de  $f_i = 0.616$  en la escala de ionicidad de Phillip [65]. 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  $5.605 \text{ g cm}^{-3}$  [66].

Los cristales con estructuras en forma de wurtzita, tienen una relación axial  $c/a$  (que es la relación entre los vectores  $a$  y  $c$ ) 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 del eje  $c$ , están correlacionados por la relación de la  $u:c/a = (3/8)^{1/2}$ , donde  $c/a = 8/3^{1/2}$  y  $u = 3/8$  para un cristal ideal. Los cristales de Óxido de Zinc, ZnO, se apartan de este arreglo ideal al cambiar ambos valores. Esta desviación se produce de manera que las distancias del tetraedro se mantienen casi constantes en la red.[67]

## 2.4.1 Crecimiento de Nanovarillas de ZnO sobre la capa semilla de ZnO

### Método Solvotérmico

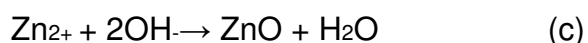
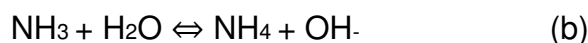
Esta metodología es utilizada para producir nanoalambres semiconductores y nanovarillas, llamada **Solvotermal**, porque se efectúa en una solución acuosa y a cierta temperatura, sin llegar al punto de ebullición, es ampliamente empleada como un camino para obtener este tipo de nanoestructuras, entre otras. En este proceso, un disolvente se mezcla con precursores de metales y crecimiento de cristales de regulación o plantillas de agentes, tales como aminas. Esta mezcla se coloca en

solución en un recipiente, sin presurizar, a niveles relativamente medios de temperatura, sin llegar al punto de ebullición, para llevar a cabo el crecimiento de los cristales. Esta metodología es bastante útil y permite la síntesis de nanovarillas cristalinas de semiconductores y otras Nanoestructuras [68].

Esta síntesis Solvotérmica es un método de producción de compuestos químicos. Es muy similar a la vía hidrotermal, la única diferencia es que la solución del precursor no está sometida a alta presión ni a temperaturas arriba del punto de ebullición. Por lo tanto, la síntesis Solvotérmica permite el control preciso sobre el tamaño, la distribución de la forma y la cristalinidad de las nanopartículas o nanoestructuras, sin utilizar equipos o sistemas complejos, que requieran altas presiones o temperaturas arriba de 100°C. Estas características pueden ser alteradas por el cambio de algunos parámetros experimentales, incluyendo la temperatura de reacción, tiempo de reacción, tipo de disolvente, tipo de agente activo de superficie o Surfactante, y el tipo de precursor.

## Mecanismo de Reacción

A continuación, se muestra un mecanismo básico, simplificado, de reacción para la formación de Nanovarillas de ZnO:





Se ha mencionado por algunos autores [69], que consideran que las siguientes reacciones de las ecuaciones (a) a la (c) se involucran en el crecimiento cristalino de las Nanovarillas de ZnO [70][71][72]. De la ecuación (a) el  $C_6H_{12}N_4$  se descompone en formaldehído ( $CH_2O$ ) y amoníaco ( $NH_3$ ), éste último se descompone en el agua para producir aniones  $OH^-$  ecuación (b). Por último, los aniones  $OH^-$  reaccionan con los cationes de  $Zn^{2+}$  para formar  $Zn(OH)_4^{2-}$  ecuación (c). En el proceso de crecimiento de Nanovarillas de ZnO, la concentración de aniones  $OH^-$  es el factor dominante. Por lo que, el  $C_6H_{12}N_4$ , que suministra los aniones  $OH^-$ , juega un papel muy importante en el crecimiento de las Nanovarillas de ZnO. Bajo un pH y temperatura, determinados, pensamos, que el Zinc esta como  $Zn(NH_3)_4^{+2}$  y  $Zn(OH)_4^{-2}$  estos serán productos previos a la formación de ZnO.

Este método en solución acuosa, utiliza un sistema, que contiene cantidades determinadas de precursores. En adición al crecimiento heterogéneo de las Nanovarillas sobre la capa de semillas de ZnO depositadas previamente, por diversos métodos, por lo cual, hay nucleación homogénea de cristales de ZnO en el proceso Figura 2.9. Este tipo de nucleación, es de una reacciona relativamente rápida y por lo tanto consume precursores de ZnO rápidamente y provoca la terminación anticipada del crecimiento en el substrato. Por lo cual, el agotamiento de los precursores será inevitable y la tasa de crecimiento disminuye en tanto que el tiempo de reacción se incrementa.

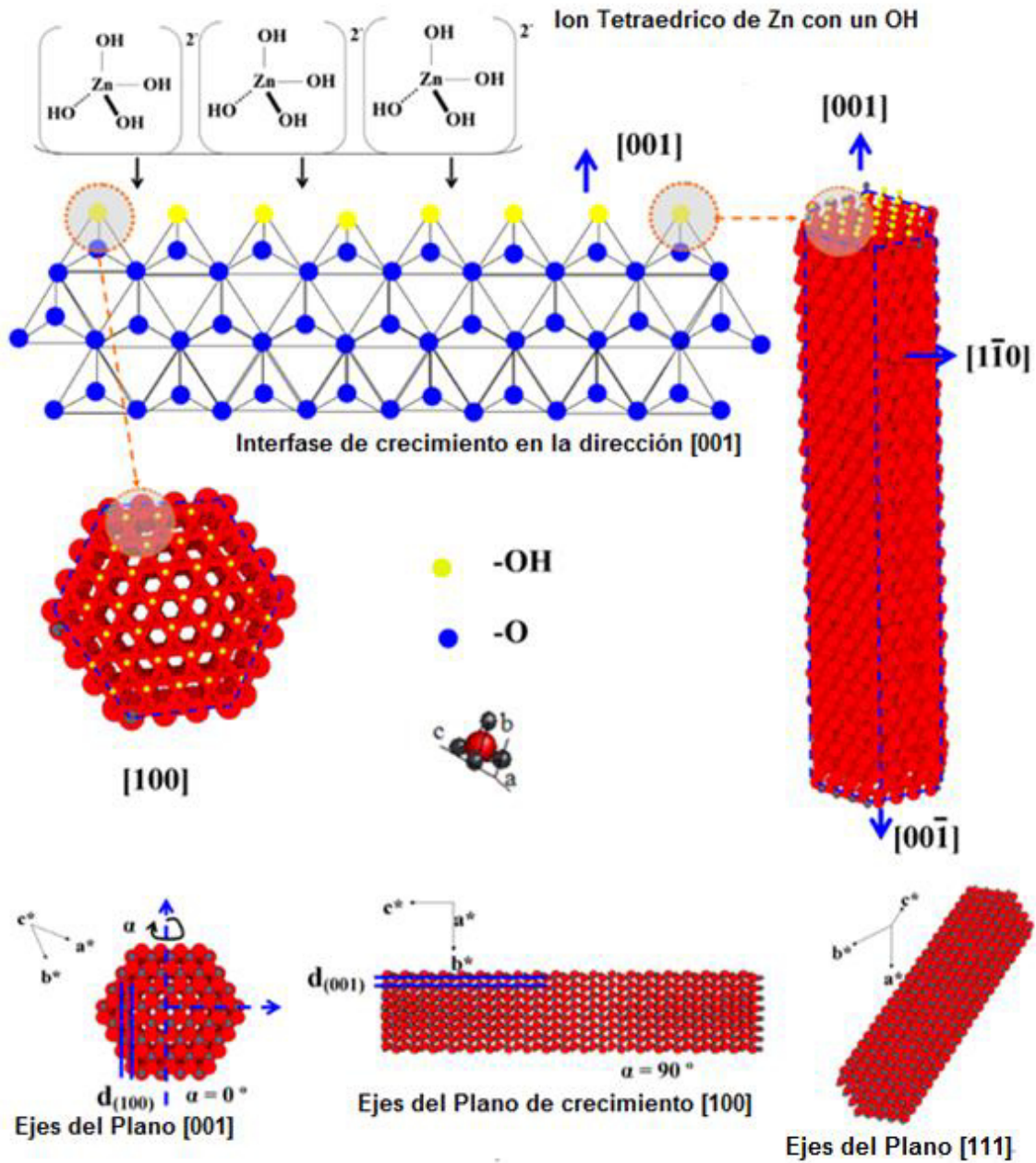


Figura 2.9.- Diagrama del Mecanismo de reacción y formación de Nanovarillas de ZnO mostrando las direcciones de crecimiento (001 o 002) (100) (110) etc. Y los ejes de los planos de crecimiento (001), (100) y (111) [88].

## 2.4.2 Crecimiento de Nanovarillas de ZnO, a gran escala, por Descomposición Térmica Asistida por Microondas DTAM

En esta sección, se incluyó, un nuevo método para obtener Nanovarillas de ZnO, a gran escala, por Descomposición Térmica Asistida por Microondas DTAM (o TDMA por sus siglas en inglés). Este método es simple, económico y reproducible, además, de que la producción de material, supera el 95% sin utilizar precursores de crecimiento preferencial, como capa semilla. La reacción se produce sólo en 3 minutos utilizando un gasto energético mínimo, mientras que, en la síntesis convencional, llevara más tiempo con un consumo mayor de energía [73] [74] (véase Figura 2.10).

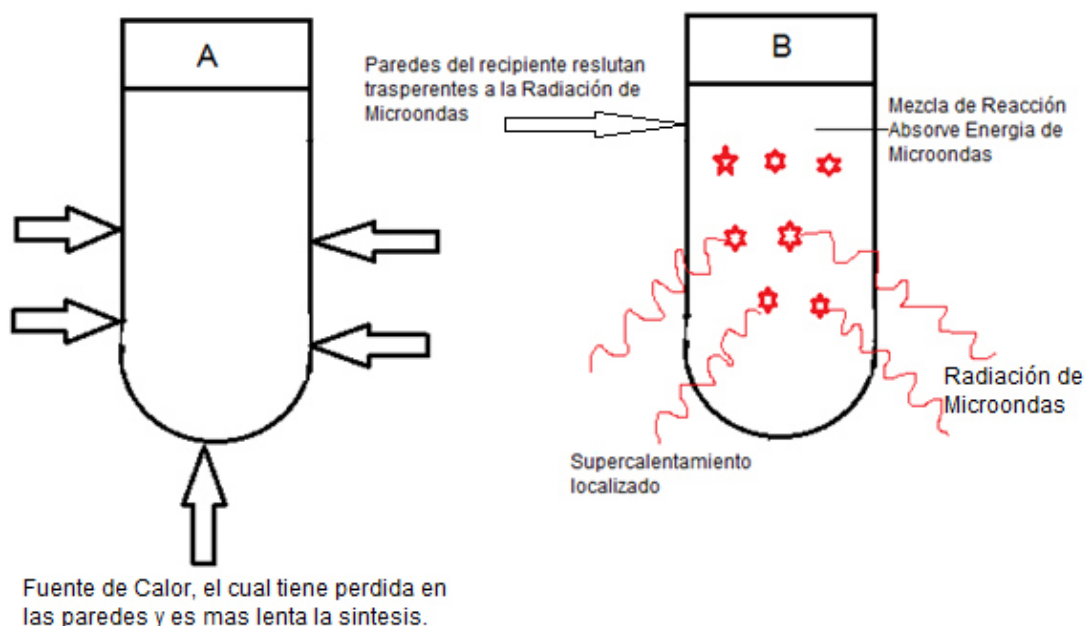
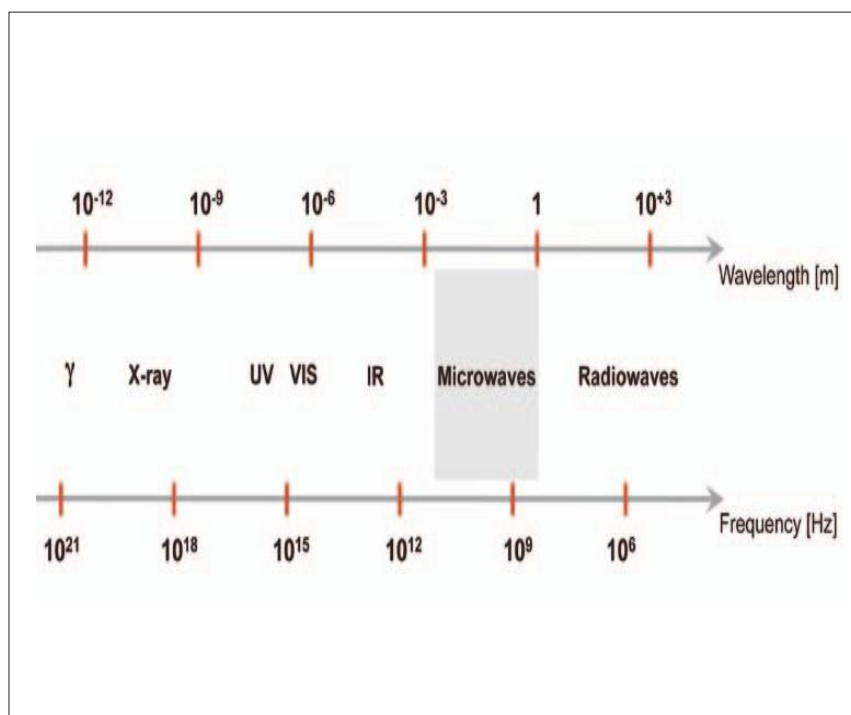


Figura 2.10.- Comparación de Dos reactores con diferentes fuentes de calentamiento

La energía de las microondas se aplicó originalmente para calentar los alimentos. Fue utilizado por primera vez por Percy Spencer en la década de 1940 y no fue hasta mediados de los años 1980, cuando los primeros informes sobre el uso de calentamiento por microondas para acelerar la síntesis química fueron publicados [75].

Las microondas son una radiación electromagnética en el rango de frecuencia de 0,3 a 300 GHz, correspondiente a longitudes de onda comprendidas entre 1 mm y 1 m, (figura 2.11). Todos los hornos de microondas domésticos "o de cocina", así como los reactores de microondas, disponibles, dedicados comercialmente, para la síntesis química, operan a una frecuencia de 2,45 GHz (correspondiente a una longitud de onda de 12,25 cm).



**Figura 2.11.- Longitud de Onda y Frecuencia, de las Microondas**

Como se podrá calcular con precisión, la energía de irradiación por microondas, es demasiado baja para romper los enlaces moleculares [76]. Por lo tanto, es claro que las microondas no pueden “provocar”, reacciones químicas por absorción directa de la potencia de microondas. Sin embargo, la irradiación con microondas proporciona efectos térmicos únicos, que son altamente beneficiosos para la síntesis química.

Por lo tanto, la división de enlaces moleculares y la inducción de reacciones químicas, sólo serán posible, empleando irradiación con mayor energía (por ejemplo, luz UV o luz visible = fotoquímica).

Esta técnica, para el caso que nos ocupa, se basa en la descomposición térmica de Óxido de Zinc comercial ZnO [77], en presencia de grafito, asistida por la radiación de un emisor de microondas. Esta técnica tiene la ventaja de separar el producto de reacción de subproductos y residuos del proceso de síntesis, además, como no se utilizan precursores de crecimiento preferenciales, la superficie de la nanoestructura no se altera conservando sus propiedades fisicoquímicas. Un aspecto muy importante es la gran cantidad de Nanovarillas obtenidas y no se obtienen mezclas con nanopartículas u otras nanoestructuras.

## 2.5.- Caracterización

### 2.5.1.- Espectroscopia UV-VIS

#### Transmitancia

La Transmitancia se define como la cantidad de energía que atraviesa un cuerpo en determinada cantidad de tiempo.

La Transmitancia óptica se refiere a la cantidad de luz que atraviesa un cuerpo, en una determinada longitud de onda. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslúcido, una parte de esa luz es absorbida por el mismo, y otra fracción de ese haz de luz atravesará el cuerpo, según su Transmitancia.

El valor de la Transmitancia óptica de un objeto se puede determinar según la siguiente expresión

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$I$  es la cantidad de luz transmitida por la muestra e  $I_0$  es la cantidad total de luz incidente. Muchas veces encontraremos la Transmitancia expresada en porcentaje, según la fórmula

$$T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$$

Podemos hablar de Transmitancia luminosa o calorífica, como la cantidad de energía en forma de luz o calor que atraviesa un cuerpo, en cierta unidad de tiempo. Si

tenemos en cuenta un cuerpo con caras planas y paralelas, y entre sus caras hay una diferencia, esta diferencia constituye la Transmitancia del cuerpo

## **2.5.2.-Difracción de Rayos X (DRx)**

### **Difracción de Rayos X**

Los Rayos **X**, pueden difractarse al atravesar un cristal, o ser dispersados por el, ya que el cristal esta formado por redes de atomos regulares que actuan como redes de difracción muy finas.

La difracción es un fenomeno que se produce cuando una onda encuentra un obstaculo o una abertura, al propagarse del tamaño comparable a su longitud de onda

Uno de los métodos más usuales, y más precisos para determinar los parámetros de red, de una estructura cristalina, es a través de análisis del patrón de Difracción de Rayos **X**.

Los efectos de la 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 se

incrementan de 0.15 a 0.4 nm, lo que corresponde al espectro electromagnético, de la longitud de onda de los rayos **X**, de fotones con energías entre 3 y 8 keV.

En consecuencia de lo anterior, los fenómenos, como la interferencia constructiva y destructiva, se pueden observar, cuando las estructuras cristalinas y moleculares están expuestas a los rayos **X**.

Un haz de rayos **X** monocromático, se dirige hacia el material de la muestra. El haz incidente se refleja parcialmente, en cada uno de los planos cristalinos del material, los cuales a su vez hacen las veces de espejos. Los rayos reflejados interfieren entre si 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:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos **X**,  $\theta$  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 2.12, se incluye una representación esquemática de un experimento de difracción.



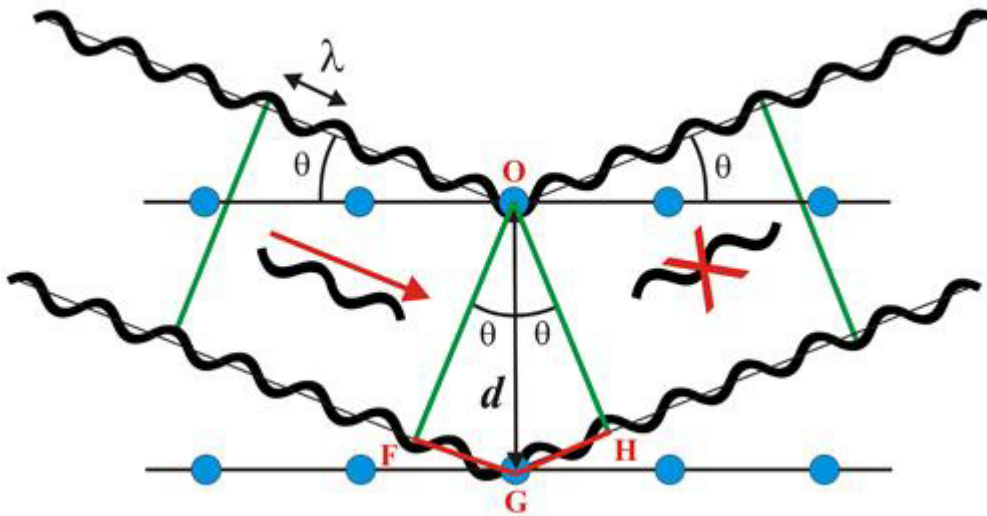


Figura 2.12.- Esquema de la Ley de Bragg

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

En otro tipo de sistemas la muestra se fija, y la fuente de Rayos **X** es movable, así mismo, el detector y ambos giran por  $\theta$  **grados**, simultáneamente, pero mientras que uno se mueve en sentido de las manecillas del reloj, el otro se mueve en contra del sentido de las manecillas (figura 2.13) [78].

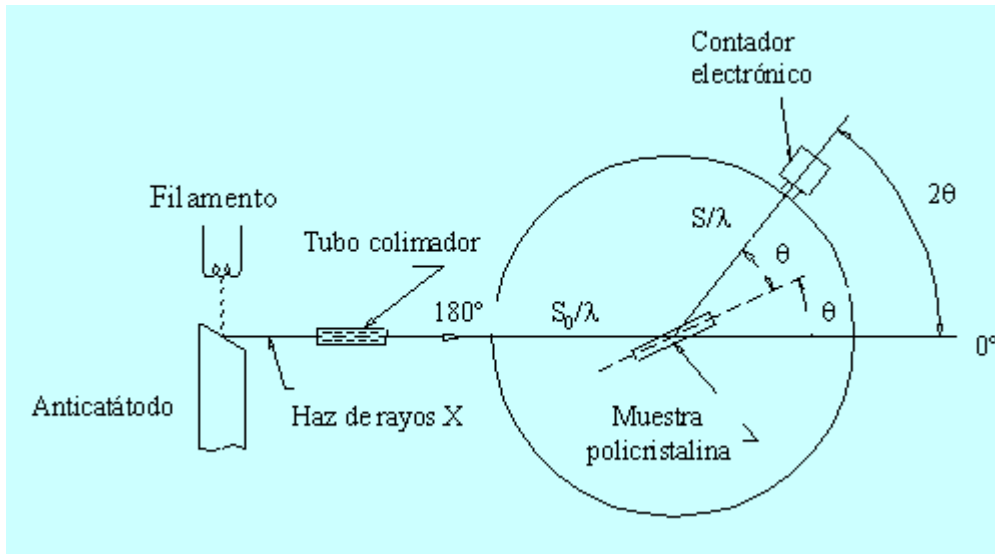


Figura 2.13.- Esquema de un dispositivo de Difracción de Rayos X

### 2.5.3.- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Uno de los métodos disponibles y más versátiles para el análisis de la microestructura morfológica y la caracterización de la composición química de los materiales, es la **Microscopia Electrónica de Barrido (SEM, Scanning Electrón Microscopy)**.

Es Indispensable conocer los principios de la óptica de la luz para comprender los fundamentos de la microscopía electrónica. A simple vista se pueden 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 aproximadamente  $2000 \text{ \AA}$  (Armstrong) mediante la ampliación del ángulo visual a través de la lente óptica. La Microscopía Óptica es de gran importancia para la investigación científica. A partir de que se descubrió que

los electrones se pueden desviar por un campo magnético, en numerosos experimentos a finales del siglo XIX [79], la microscopía electrónica ha ido evolucionando, cada vez mejor, mediante la sustitución de la fuente de luz por un haz de electrones de alta energía.

Las imágenes en el **SEM**, se forman, dependiendo de la obtención, de las señales producidas por haz de electrones y las interacciones de la muestra. Estas interacciones Se dividen en dos grandes categorías:

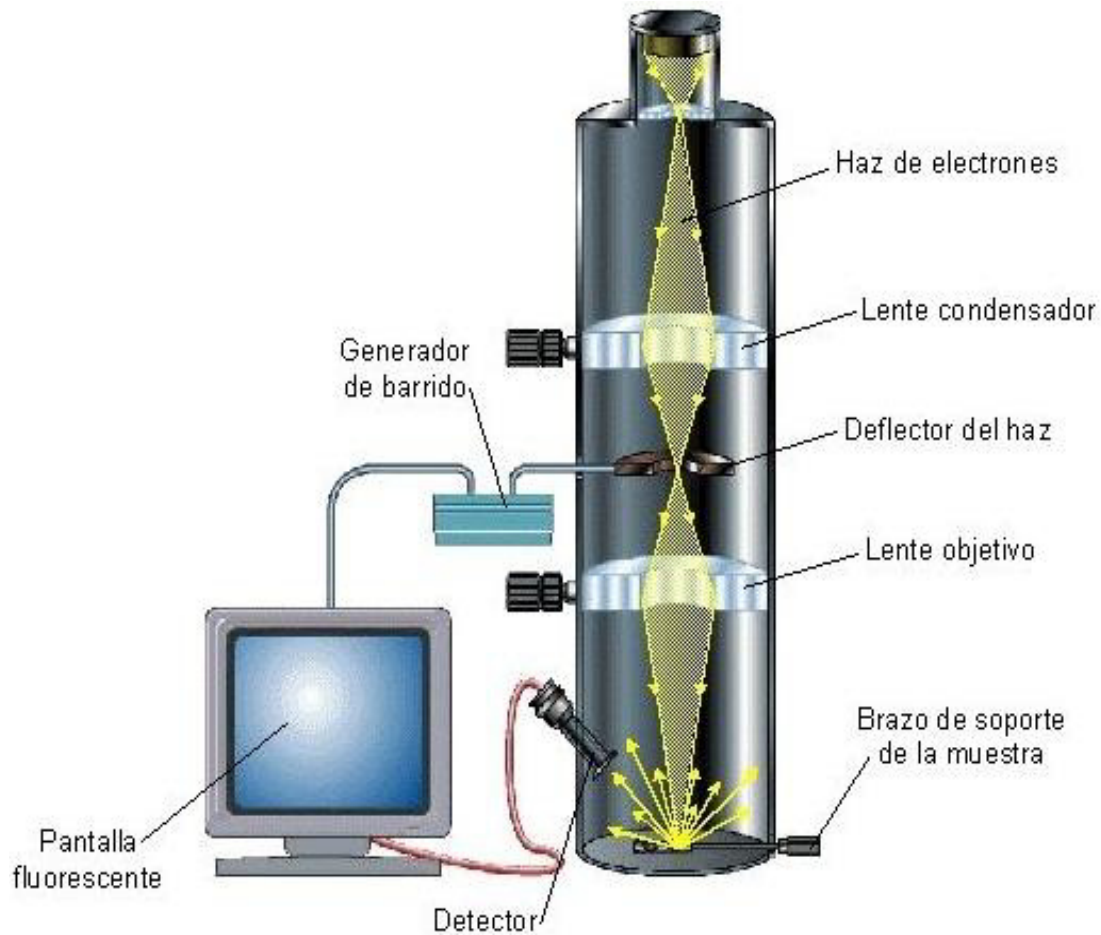
- a). -Interacciones elásticas
- b). -Interacciones inelásticas.

La dispersión elástica que resulta, de la deflexión del electrón incidente por un 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  $90^\circ$  se llaman electrones retro-dispersados (BSE), y resultan en una señal útil para obtener imágenes de la muestra [80].

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, los **electrones Auger**, y la **catodoluminiscencia** [80].

El cañón de electrones, que se encuentra en la parte superior de la columna (figura 2.14), produce los electrones y los acelera a un nivel de energía de 0,1 a 30 meV. 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 des-magnifica el tamaño de la fuente de electrones (~ 50  $\mu\text{m}$  para un filamento de tungsteno) para el tamaño del punto final requerido (1-100 nm). Se requiere de un ambiente de alto vacío, el cual permite a los electrones viajar sin dispersarse por el aire. La porta muestras, las bobinas del haz de electrones de barrido, la detección de la señal y el sistema de procesamiento, proveen la observación en tiempo real y grabación de imágenes de la superficie de la muestra [80] [81].



**Figura 2.14.- Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido**

## 2.5.4.- Microscopia Electrónica de Trasmisión (TEM)

La Microscopia Electrónica de Trasmisión (**TEM** por sus siglas en Ingles), es una técnica de Caracterización, utilizada para estudiar y analizar la Estructura Cristalina de los materiales. Está Integrada, principalmente de un cañón de electrones, lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que se encuentra en un Microscopio Electrónico de Trasmisión, las demás son lentes electromagnéticas. En la figura 2.15,

se muestran esquemáticamente los componentes de un microscopio electrónico de transmisión convencional.

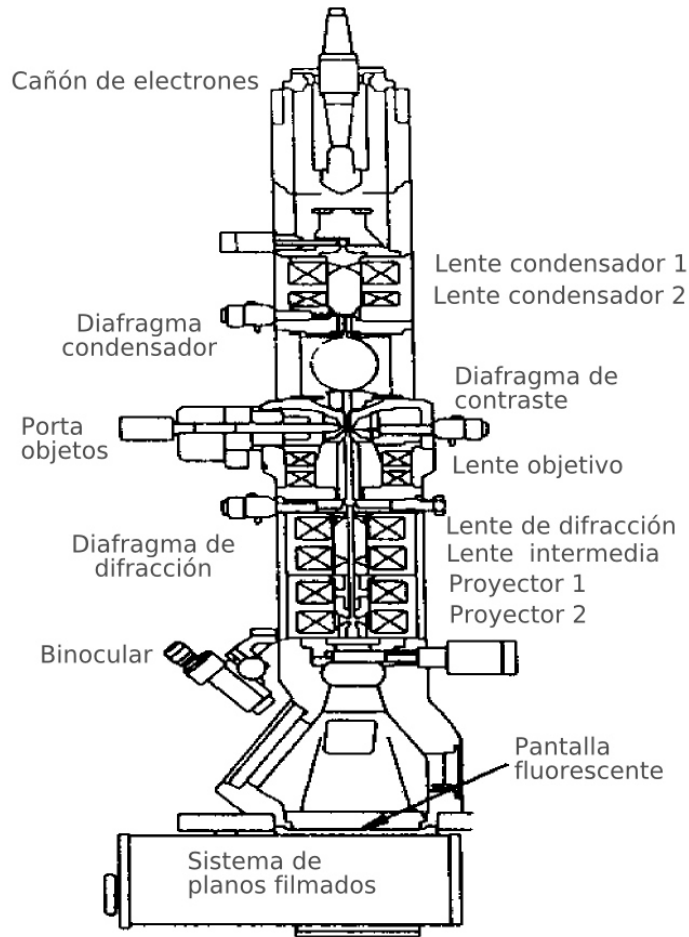


Figura 2.15.- Imagen típica de un microscopio electrónico de transmisión TEM.

Abajo se muestra la trayectoria simplificada que siguen los electrones [82]. La imagen se amplifica de la siguiente forma (figura 2.16): la imagen captada, por la lente objetiva va a servir como objeto para la siguiente imagen, que será la intermedia, la cual deberá producir una segunda imagen, que a su vez será amplificada, por la lente proyectora y de esa forma producirá la imagen final en la pantalla o placa fotográfica.

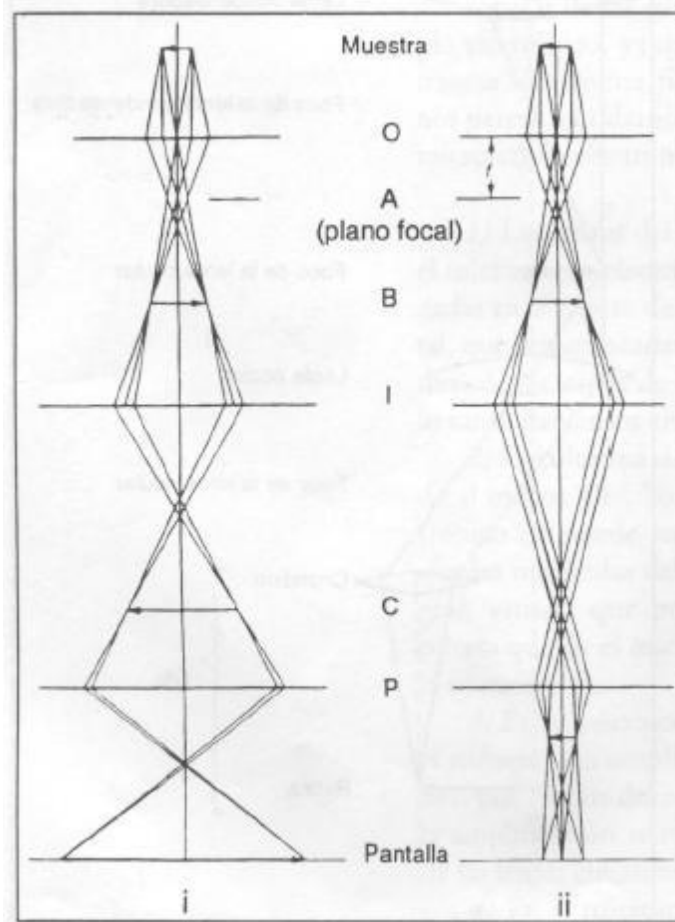


Figura 2.16.- Trayectoria seguida por los electrones para formar una imagen **(i)** y un patrón de difracción **(ii)**. Para obtener el patrón de difracción, la corriente de la lente intermedia, **(I)**, es reducida para hacer que el plano A, sea el plano conjugado C, en el cual se formará, el patrón de difracción y 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 está representada por la letra O.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producirán, varios tipos de señales, las cuales permitirán, hacer la caracterización estructural y química de

ésta. Estas señales son: electrones retro-dispersados, secundarios, absorbidos, electrones Auger, electrones transmitidos y rayos X característicos.



Figura 2.17.- Señales que se originan con un haz electrónico incidente.

En la figura 2.17, se muestra esquemáticamente la interacción de un haz electrónico-muestra y las señales que se originan.

Los electrones retro-dispersados y secundarios, dan la información sobre la superficie de la muestra, permitiendo obtener de esta manera, una imagen o información topográfica de la misma. 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 se pueden clasificar en dos tipos: transmitidos, es decir todos aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados, que son todos aquellos que sí son desviados de su



dirección de incidencia, los haces transmitidos y difractados son los que son utilizados por 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 observaremos será, un conjunto de puntos luminosos ordenados, que vendrán a ser el arreglo de los haces difractados y transmitidos. 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, Figura 2.18.

Los patrones de difracción, que constan de un arreglo de puntos luminosos como el mostrado en la figura de arriba, 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.

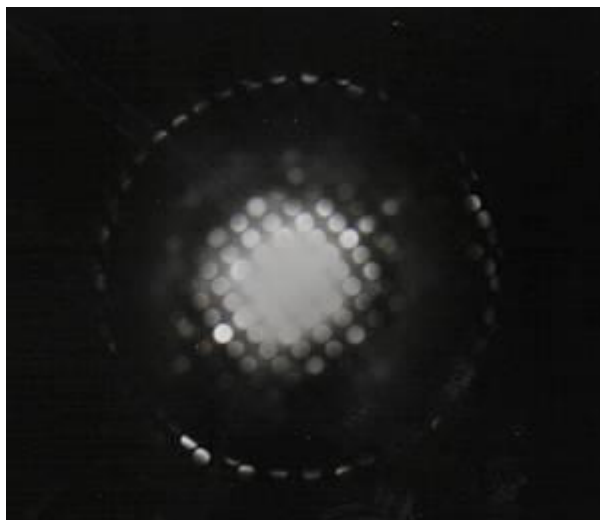


Figura 2.18.- Patrón de difracción de una muestra determinada.

Un patrón de difracción contiene básicamente dos tipos de información: 1.- El arreglo espacial, el cual está definido en función de a) la simetría que presenta el patrón, b) de los valores de las distancias que existan entre los puntos de difracción y c) del punto central, y los ángulos que se forman entre las líneas que van del centro a cada uno de los puntos. Y 2.- La cristalografía, a partir de un conjunto de patrones de difracción obtenidos en diferentes orientaciones de la muestra y haciendo una comparación entre las intensidades de diferentes puntos de difracción, y el patrón de difracción, que presenta el cristal estudiado, será posible obtener, el tipo de la celda unitaria que presenta el cristal.

### **Equipo de Caracterización:**

El Equipo de Caracterización fue el Siguiete: Para medir la Trasmitancia, se utilizó un equipo de UV-VIS Beckmam Du 640. Para DRx se utilizó un Difractómetro DRx X'Pert Philips PW 3040 de Philips Co. Para analizar la morfología (SEM) se utilizó un equipo Nova 200 de Nano SEM FEI

# Capítulo 3

## Descripción experimental del proceso

Trataremos de *Seguir las siguientes 2 Rutas:*

**Objetivo Particular 1:** Obtener Capas Semilla de alta calidad cristalina por las metodologías de ALD y Erosión Iónica RF para Obtener Nanovarillas verticalmente alineadas sobre diferentes sustratos.

**Ruta:** Variar las condiciones de depósito para obtener la capa semilla adecuada para el crecimiento de Nanovarillas con alta Razón-Aspecto.

**Objetivo Particular 2:** Aumentar la Razón de Aspecto de las Nanovarillas de ZnO  $\frac{\text{diametro}}{\text{largo}}$

**Ruta:** Obtener Nanovarillas de ZnO, de diámetro pequeño y larga longitud, variando:

A).-Las condiciones de Depósito de Capa/Semilla

A.1.- Depósito por la técnica de ALD

A.2.- Depósito por la técnica de Sputtering RF

B).-Las condiciones de SolvoTermal:

B.1.- Concentración y relación de Precursores

B.2.- Tiempo y Temperatura de reacción

## **Introducción**

Se consideró, elaborar una capa semilla de ZnO, antes de la síntesis de las Nanovarillas verticalmente alineadas, de alta razón-aspecto como base, debido a que se especula que la naturaleza de la capa de semilla con la que se utiliza para nuclear las Nanovarillas de ZnO afecta críticamente a su crecimiento [85] y las características del dispositivo de la Celda Solar [86] [87], que es el motivo de este trabajo. Por esta razón se inició por cultivar una capa semilla, para nuclear y cultivar de forma controlada las matrices de Nanovarillas de ZnO verticalmente alineadas.

Al ajustar las condiciones solvotermales, como el tiempo de crecimiento, la temperatura, el pH y la concentración de zinc, podemos controlar tanto la oxidación de la capa de semillas como el crecimiento de los Nanovarillas de ZnO [85][93]

### **3.0.- Procedimiento de Limpieza**

Como primer paso, se determinaron las características del proceso de limpieza de los sustratos, para cumplir con las necesidades de calidad y certidumbre, para la repetitividad de cada experimento.

Para la fabricación de dispositivos semiconductores es de extrema importancia la limpieza del sustrato. La presencia de contaminantes y partículas sobre los sustratos de base vidrio o poliméricos y en la superficie del dispositivo, afectaran el comportamiento, el rendimiento y la confiabilidad entre otras cosas, de dichos dispositivos. Los requerimientos básicos en el proceso de limpieza es la eliminación de todas las impurezas y materiales no deseados que pudieran afectar su

comportamiento. Uno de los métodos de limpieza más utilizados, en la actualidad, son las soluciones acuosas, debido a sus amplias ventajas sobre otros tipos de procesos que pudieran llamarse alternos. Los sustratos que se utilizaron fueron ITO/vidrio, ITO/PET, Vidrio (Corning Glass) y acetato o etanoato  $[C_3H_6O_2]^-$  es decir un anión acetato

El procedimiento de limpieza en cada caso se describe a continuación.

- 1.-Se cortan los sustratos con la superficie necesaria.
- 2.-Posteriormente se lavan con metilcetona ( $C_3H_6O$ ) (Acetona)(excepto el acetato o etanoato, el cual en este paso se lava con detergente líquido común, ya que la acetona daña el sustrato) durante 10 minutos en ultrasonido.
- 3.-Pasado este paso se enjuaga con agua des-ionizada.
- 4.-Se secan con nitrógeno gaseoso ( $N_2$  ↑).
- 5.- La táctica anterior se lleva a cabo de nuevo, en lugar del  $C_3H_6O$ , se utiliza el alcohol isopropílico ( $C_3H_8O$ ).
- 6.- Para concluir la limpieza se lava el sustrato nuevamente en ultrasonido con agua des-ionizada.
- 7.-Finalmente los sustratos se secan, separados en un horno a  $80^\circ C$  durante 10 min, para eliminar humedad.

Como inicio, se hicieron Síntesis de Capa semilla de ZnO solo sobre Vidrio con Método de ALD (Atomic Layer Deposition) Deposito por Capas Atómicas y por Sputtering (Erosión Iónica) y posteriormente se sintetizaron Nanovarillas de ZnO verticalmente alineadas utilizando un método Solvotérmico y Síntesis por Descomposición Térmica Asistida por Microondas **DTAM** (o **TDMA** por sus siglas en ingles). En el primer método, con el propósito de encontrar los mejores parámetros de síntesis y analizar cuál es la influencia de la capa semilla, en el crecimiento de las Nanovarillas, para posteriormente sintetizar Nanovarillas de ZnO sobre Vidrio/ITO y con el segundo para analizar las características de las Nanovarillas producidas, rápidamente, por este método. Para el primer caso, se hizo síntesis con razón molar de 1:1 y con diferentes concentraciones a 0.1M, 0.05M, 0.025M, 0.01M, 0.005M y 0.001M y posteriormente determinar, cuál sería la concentración más adecuada, para la cual se eligió la de (0.05M), se experimentó con la variación de tiempo de reacción, con tiempos de 15 min, 30, min, 45min y de 1 a 8 horas (cada hora). Una vez determinado los mejores parámetros de síntesis, se procedió a realizar el primer paso, el depósito de películas delgadas, que servirían de capa semilla. Para el segundo caso, se analiza en su respectiva sección.

### **3.1.- Síntesis de la capa semilla con ALD**

**3.1.1.- Síntesis de la capa semilla.-** Se escogieron 2 tipos de sustratos con el fin de observar el comportamiento de la capa semilla sobre diferentes tipos, estos sustratos fueron, Vidrio, ITO/vidrio, y para las celda flexibles, ITO /PET, Utilizando un Sistema Savannah 100 ALD de Cambridge Nanotech, Diethylzinc (DEZn) como precursor para obtener Zinc y agua des-

ionizada como fuente de oxidación. El ciclo de crecimiento consistió en exposición de los precursores (DEZn y  $H_2O$  y  $N_2$  al (99,9999%) como purga, siguiendo la secuencia de DEZn /  $N_2$  /  $H_2O$  /  $N_2$  variando la duración de exposición de los precursores de (0,1s/10s/0,1s/5s), (0.05s/10s/0.05/10s) y (0.03s/10s/0.03s/5s) respectivamente, eligiendo el primer programa, como lo muestra la siguiente figura, ya que se obtuvieron excelentes resultados de depósito de la película delgada de ZnO, observando una homogeneidad en toda la superficie, como se muestra en la figura 3.1, utilizando la determinación del espesor con el número de ciclos de la rutina, tomando en cuenta que cada ciclo representa una capa atómica.

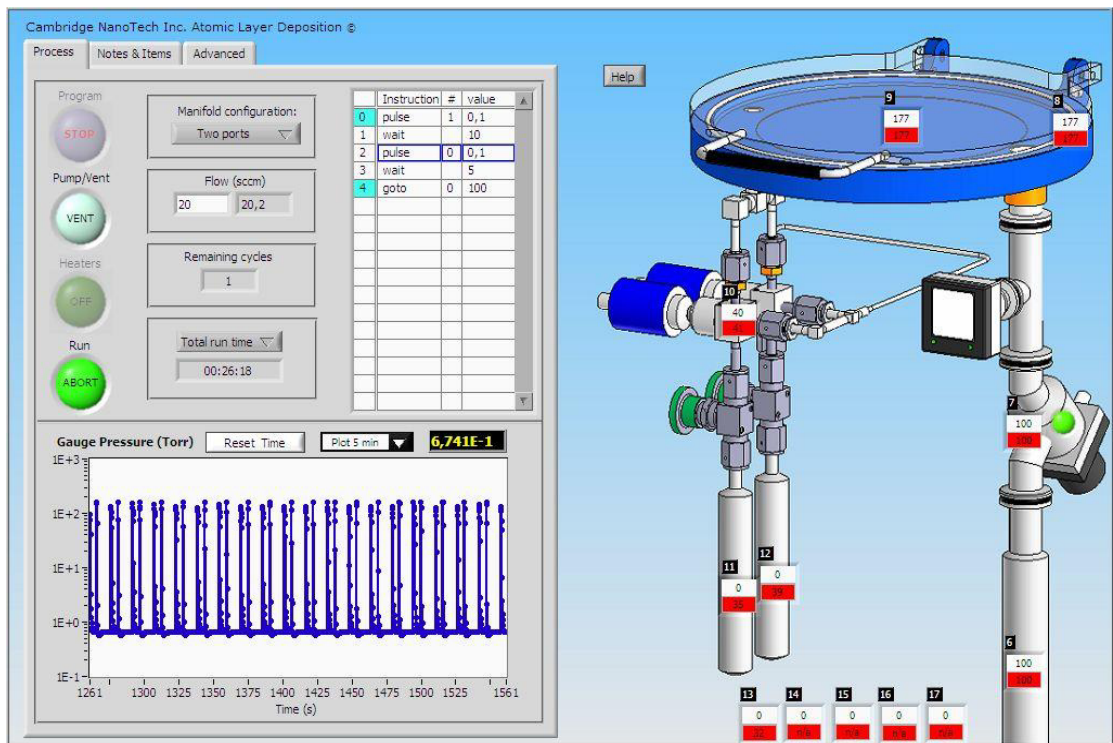
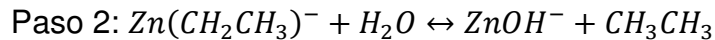
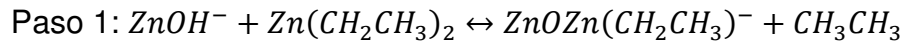


Figura 3.1.- Esquema del sistema de ALD con la rutina descrita antes

Lo anterior se complementó, con una temperatura del Reactor de 177° C.

Después de cada purga de  $N_2$ , el reactor se dreno a 0,1 Torr.

La reacción Química descrita en el proceso anterior, corresponden a los siguientes dos pasos:



En esta reacción, los grupos radicales distribuidos en la superficie, van a determinar el depósito periódico de las capas siguientes de la película de ZnO. En este proceso el DEZ ( $Zn(CH_2CH_3)_2$ ) reacciona con los hidroxilos, liberando parte de sus elementos y por ende liberando ciertos productos de reacción, siendo necesario el darle el tiempo suficiente a la reacción para que sature toda la superficie con las moléculas  $OH^-$  y arrastrando fuera del reactor los residuos de tal reacción, con un flujo de  $N_2 \uparrow$ , que sirve como un gas inerte de arrastre, siendo necesario darle tiempo suficiente para la evacuación de todos los excedentes de la reacción, siendo este con un flujo de 20 sccm , así como la temperatura necesaria para garantizar una mono capa de ZnO, siendo estas de 177°C en la salida del reactor y 100°C en la línea de escape o evacuación.

Se Sintetizaron Capas con 500 y 800 ciclos sobre Vidrio, e ITO/vidrio y a algunas películas sintetizadas sobre vidrio o ITO/vidrio, se les aplico Tratamiento térmico, a diferentes rangos de temperatura, a 200° C, 300° C, 400° C, 500° C y 600° C, en atmosfera de medio ambiente y en atmosfera de Argón (Ar), buscando con ello, la reorientación de las estructuras de ZnO en el



plano 0002, Utilizando sustratos de ITO/vidrio adquiridos a ALDRICH con una resistividad de  $12 \Omega/\text{sq}$ , algunos otros se fabricaron en laboratorio, con el sistema de Erosión Iónica RF descrito en la sección 3.2.1. (Adelante) y un Target cerámico de ITO (Oxido de Indio Estaño). Una vez depositada la capa semilla se procedió a dar Tratamiento Térmico. Se probó para ello, diferentes tiempos, en colaboración con el trabajo realizado por Carlina Castro Peña [84]. Tomando como el resultado más adecuado, para este trabajo, los parámetros de Tratamiento Térmico de  $600^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora en Atmosfera de Aire, utilizando un Horno Marca Barnstead , tipo Thermolyne F21100, de Thermolyne Corporation y un tubo de cuarzo de 5 cm de diámetro.

### **3.1.2.- Caracterización capa semilla sintetizada por**

**ALD.-** Se caracterizaron con Trasmittancia, SEM y DRx, para observar su comportamiento y estructura requerida para utilizarse en una Celda solar, como electrodo colector trasmisor de fotones y de electrones, el SEM (Scanning Electrón Microscopy) para observar la Morfología del ZnO y el DRx para verificar la orientación preferencial de los cristales de ZnO. Para medir la Trasmittancia, se utilizó un equipo de UV-VIS Beckmam Du 640. Para DRx se utilizó un Difractómetro DRx X'Pert Philips PW 3040 de Philips Co. Para analizar la morfología (SEM) se utilizó un equipo Nova 200 de Nano SEM FEI. Los resultados se muestran en el siguiente capítulo. En todos los casos se Caracterizó con estos equipos.

## 3.2.- Síntesis de la capa semilla con Sputtering (Erosión Iónica)

**3.2.1.- Síntesis de la Capa Semilla.-** Se utilizó el método de Erosión Iónica con Radiofrecuencia (RF). Para el método anterior se utilizó: un Sistema armado en el laboratorio, con una fuente emisora de Radiofrecuencias marca AE de Advanced Energy Industries Inc. Modelo CESAR 135 RF Power Generator, con una fuente de poder marca AE de Advanced Energy Industries Inc. Tipo VM 1000<sup>a</sup> con una frecuencia de 13.56 MHz y con un sistema de vacío consistente en una Cámara Esférica, una Bomba mecánica de vacío marca General Electric, de 1.5 H.P., alcanzando vacíos del orden de  $1 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ , una bomba turbo molecular para alto vacío marca VARIAN de VARIAN CORP. ITALY Modelo: 9699425S004 Tipo Turbo V-250 C.U. de 120 volts y 420 VA para alcanzar vacíos del orden de  $6.8 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ , para el sistema de control de flujo de gas se utilizó un equipo de control marca AERA de Engine Builders Association Tipo ROD-4 de cuatro canales y fluxómetros marca AALBORG de Mass Flow Controlers inc. Modelo GFC 17 serie No.GFCS-018431 con un rango de 0 a 500 sccm para el Ar. Y para el Oxígeno se utilizó uno marca AERA de Advanced Energy Industries Inc. Tipo ZERO Modelo FC-7800 CD con un rango de 0 a 200 sccm y un Magnetron para producir la Erosión Iónica, marca POLARIS GEN II de Materials Science Inc.

Para este Sistema de Sputtering por RF, se utilizó un Target cerámico de ZnO y se utilizó Argón Como Erosionador del Target cerámico, también se

experimentó utilizando mezclas de oxígeno, para observar el comportamiento de los cristales de ZnO respecto a su orientación preferencial.

### **3.2.2.- Caracterización capa semilla sintetizada por**

**Erosión Iónica RF.-** Se caracterizaron con Trasmittancia, SEM y DRx, para observar su comportamiento y estructura requerida para utilizarse en una Celda solar, como electrodo colector trasmisor de fotones y de electrones, el SEM (Scanning Electrón Microscopy) para observar la Morfología del ZnO y el DRx para verificar la orientación preferencial de los cristales de ZnO. Los resultados se muestran en el siguiente capítulo.

## **3.3.- Síntesis de Nanovarillas de ZnO por Método Solvotérmico sobre Capas Semilla de ZnO.-**

### **3.3.1.- Síntesis de Nanovarillas de ZnO Verticalmente**

**Alineadas.-** Se probó la Síntesis de nanovarillas con un procedimiento que llamamos Solvotérmico, por ser un método de Química Húmeda a con 1 Bar de presión, en un sistema con una temperatura en un rango entre 60 y 90° C y acuosos, descrito en el Capítulo anterior, variando las condiciones de temperatura y la concentración de los precursores. Haciendo la Síntesis, primero sobre sustratos de Vidrio Corning, para determinar las mejores condiciones de crecimiento de nanovarillas de ZnO. Se variaron las condiciones de Temperatura de la Técnica de Solvothermal: Se experimentó el crecimiento a diferentes Temperaturas a 70°C, 80°C

a 85°C y 90°C en el ambiente de un Horno, en una plancha caliente, y a 85°C tomada la temperatura en la solución. Observándose que la temperatura optima de crecimiento es a 85°C en la solución. Adicionalmente, se variaron las concentraciones de los precursores a 0.5, 0.1, 0.05, 0.025, 0.01 y 0.005 mol/Lt, determinándose que la concentración óptima para la síntesis de nanovarillas que en este caso fue de 0.05 mol/lit con una relación entre precursores de 1:1

Con el propósito de determinar las mejores condiciones de síntesis, se sintetizaron Nanovarillas de ZnO/vidrio a diferentes tiempos, a 15, 30, 45 minutos, a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, y 8 horas a 85°C en temperatura de aire del Horno, eligiendo el crecimiento a 4 horas como optimo, ya que a partir de ese tiempo, la solución empieza a degradarse y la tasa de crecimiento y razón-aspecto, disminuyen considerablemente, obteniéndose a ese tiempo, nanovarillas con un promedio de 100nm de diámetro y con longitudes que van de 1.4 a 2.5 micras y una razón-aspecto con valor absoluto de 25.

**3.3.2.- Caracterización de las Nanovarillas de ZnO:** Todas las muestras, se caracterizaron con Trasmisancia, SEM y DRx, para observar la Trasmisión de la luz, porque se requiere como electrodo colector de Fotones, el SEM para observar la Morfología del ZnO y el DRx para verificar la orientación de los cristales de ZnO, el tipo de material en la película.

## 3.4.- Crecimiento de Nanovarillas de ZnO, a gran escala, por Descomposición Térmica Asistida por Microondas TDMA

### 3.4.1.- Síntesis

En la reacción de esta Síntesis, todos los reactivos utilizados fueron de calidad analítica. El método de síntesis utilizado fue la Descomposición Térmica Asistida por Microondas (TDMA). Se utilizó un reactor (en forma de reloj de arena) dentro de un horno de microondas convencional (Figura de abajo). El reactor tiene un recipiente interior y otro exterior, ambos de cuarzo y de capacidad de 1,0 litros. Los Interconecta, un tubo de cuarzo de 20 cm de diámetro. El recipiente exterior con una tapa desmontable para recoger el material sintetizado, en el fondo del recipiente interior, se introduce a la reacción un flujo de oxígeno de 5 sccm (también se puede usar aire comprimido).

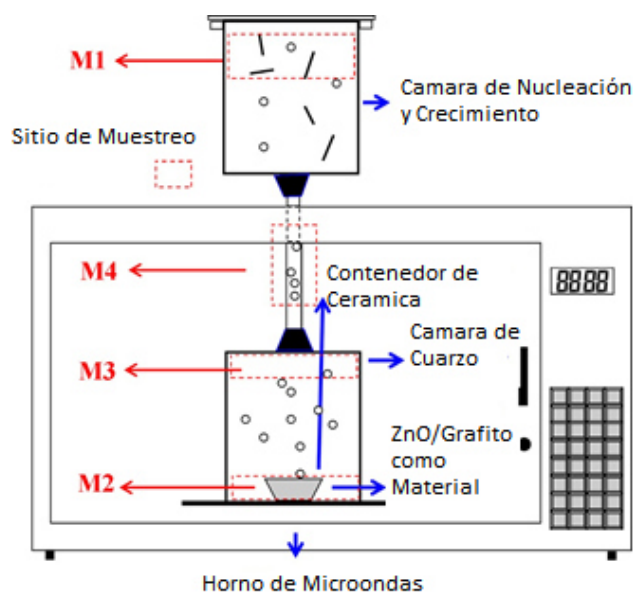


Figura 3.2.- Imagen del sistema de Descomposición Térmica Asistida por Microondas (MATD), utilizado para la síntesis de ZnO-Nv. Las Zonas de la M1 a la M4 corresponden a diferentes lugares donde se recogieron muestras para su caracterización y análisis.

El material inicial, utilizado para la síntesis fue ZnO 99,99% de pureza, comprado a Sigma-Aldrich (También se podría utilizar, Óxido de Zinc grado, no analítico se puede para obtener el mismo resultado). Para una reacción típica se colocó en el centro del dispositivo (**TDMA**) en un recipiente cerámico, 1.0 gr de ZnO, en polvo, como material precursor, mezclado homogéneamente con 2.0 gr de grafito. La mezcla se colocó durante 2 horas a 100 ° C en un horno convencional, con el fin de eliminar la humedad del material. Después de insertar la muestra en el centro del microondas, ésta se cubre con el recipiente interior y empezó el flujo de oxígeno, arriba descrito. El tiempo de reacción máximo fue de 3 minutos y las potencias de reacción utilizadas en diferentes experimentos fueron 1200, 1000, 600 y 100 W. El recipiente de material precursor se colocó en una placa de cerámica que se fijó, dentro del horno, siempre en el mismo lugar, la muestra, durante el proceso de síntesis. Después de la reacción se recogieron 4 muestras (M1-M4) de diferentes zonas del reactor como se muestra en la figura 3.2, para su posterior caracterización.

### **3.4.2.-Catarcterización de Las Nanovarillas de ZnO obtenidas por el Método TDMA**

Las muestras se caracterizaron estructuralmente por difracción de rayos X (XRD) utilizando un Difractómetro Philips X'Pert PW3040 (PANalytical, Almelo, Países Bajos) con radiación Cu-K $\alpha$ .

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se realizó en un microscopio analítico con aberración de sonda JEM-ARM200F con una resolución de 0,08 nm.

La difracción electrónica de área seleccionada se realizó en un JEOL 2010F que funcionaba a 200 kV (resolución puntual de 0,19 nm).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de ultra alta resolución Hitachi S-5500 de FEG (0,4 nm a 30 kV) con un detector Duo-STEM BF / DF y en un FESEM FEI-Nanonova 100.

Los espectros de absorción UV de partículas coloidales (0,25% v / v) se analizaron con un espectrofotómetro UV Shimadzu, Kyoto, Japón.

Los espectros de absorción se registraron de 190 a 400 nm, usando células de cuarzo.

# Capítulo 4

## Introducción

En el siguiente capítulo analizaremos los diferentes métodos de obtención de capas semillas de ZnO depositadas sobre ITO/Vidrio. Realizaremos una comparación entre el método de ALD y Erosión Iónica con el objetivo de observar si el crecimiento de las nanovarillas de ZnO es en forma vertical y con una relación aspecto favorable para su posible aplicación en dispositivos fotoeléctricos.

## 4.1 Resultados y Discusión de la síntesis con método Híbrido de Capa semilla por ALD y nanovarillas por el método Solvotermal

El objetivo de esta sección es determinar cuáles son las condiciones óptimas para obtener Capas Semilla de alta calidad cristalina por las metodologías de ALD y Erosión Iónica RF para obtener Nanovarillas de ZnO verticalmente alineadas sobre diferentes sustratos con alta razón aspecto. Para esto analizaremos los resultados obtenidos por DRX, SEM y UV-VIS.

### 4.1.1 Análisis estructural y óptico de las capas semillas crecidas por ALD sobre ITO/vidrio.

En la siguiente sección analizaremos los resultados de las capas semillas depositadas por ALD con y sin tratamientos térmico.



En la Figura 4.1 se muestran los patrones de difracción de las capas semillas depositadas por ALD, con y sin tratamiento térmico (300° y 600°C respectivamente) sobre ITO/vidrio. Como se puede observar en la medida que se aumentó el tratamiento térmico hay un cambio significativo en la dirección (002) privilegiándose la forma hexagonal típica de la Wurtzita.

En la Figura 4.2 se muestran las micrografías de SEM de las capas semillas de ZnO, crecidas por ALD sobre ITO/vidrio y posteriormente, con tratamiento térmico a 600°C y otras sin Tratamiento Térmico.

En el caso de las capas semillas sin tratamiento térmico (Figura 4.2 a) y b)) se pueden observar las partículas del ZnO como simples semillas alargadas sin ninguna orientación y mostrando estructuras desordenadas. El tamaño aproximado de las semillas se encuentra entre 25 y 50 nm en forma alargada sobre las escamas del ITO. Mientras que en las Figuras 4.2 c) y d) las semillas se observan más ordenadas, con ligera formación similar a la forma hexagonal de la Wurtzita. Lo que coincide con lo analizado en los patrones de difracción de rayos X.

En la Figura 4.3 se ilustra las curvas de Transmitancia de las capas semillas crecidas por ALD sobre ITO/Vidrio con y sin tratamientos térmico. Con el tratamiento térmico se aprecia que la capa semilla se hace más transparente en el espectro visible lo cual favorece a su aplicación como ventana en un dispositivo fotoeléctrico.

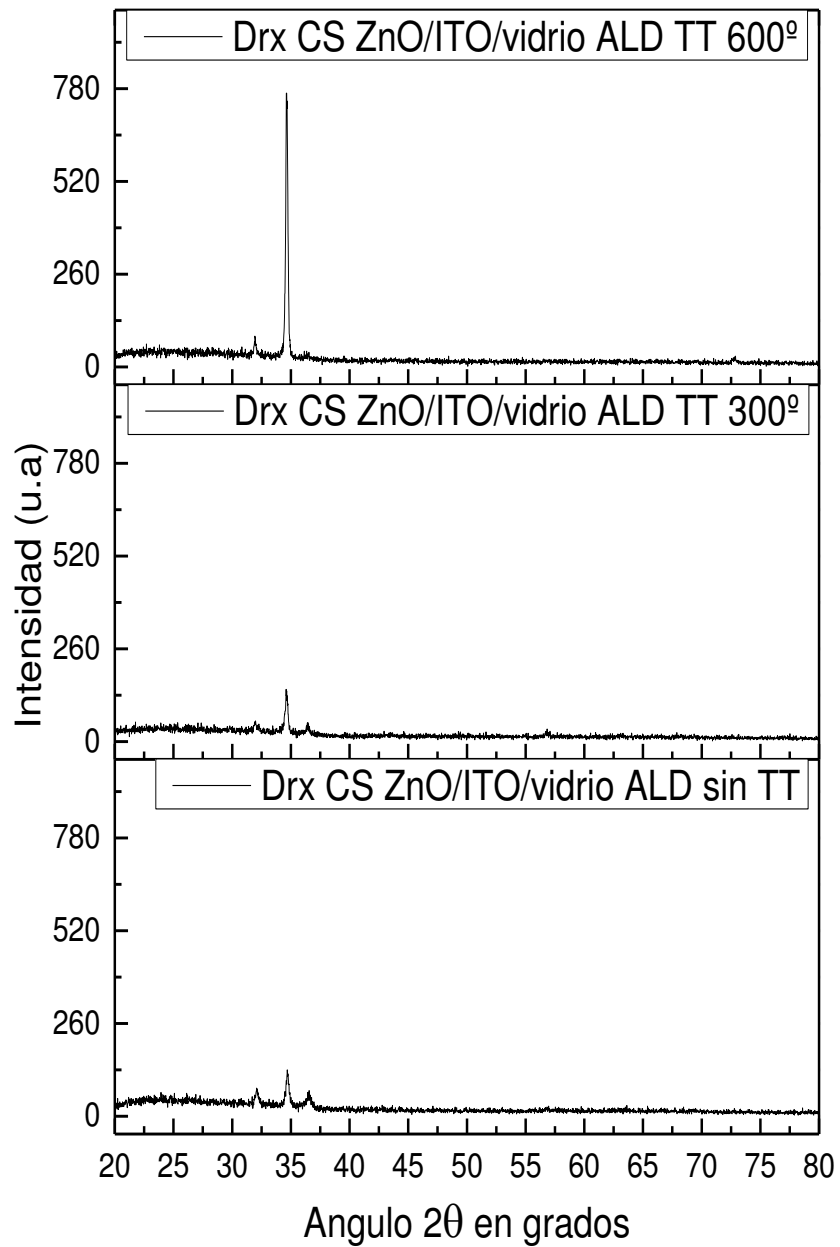


Figura 4.1 Patrón de difracción de las capas semillas de ZnO sin y con tratamiento térmico crecidas por ALD sobre vidrio

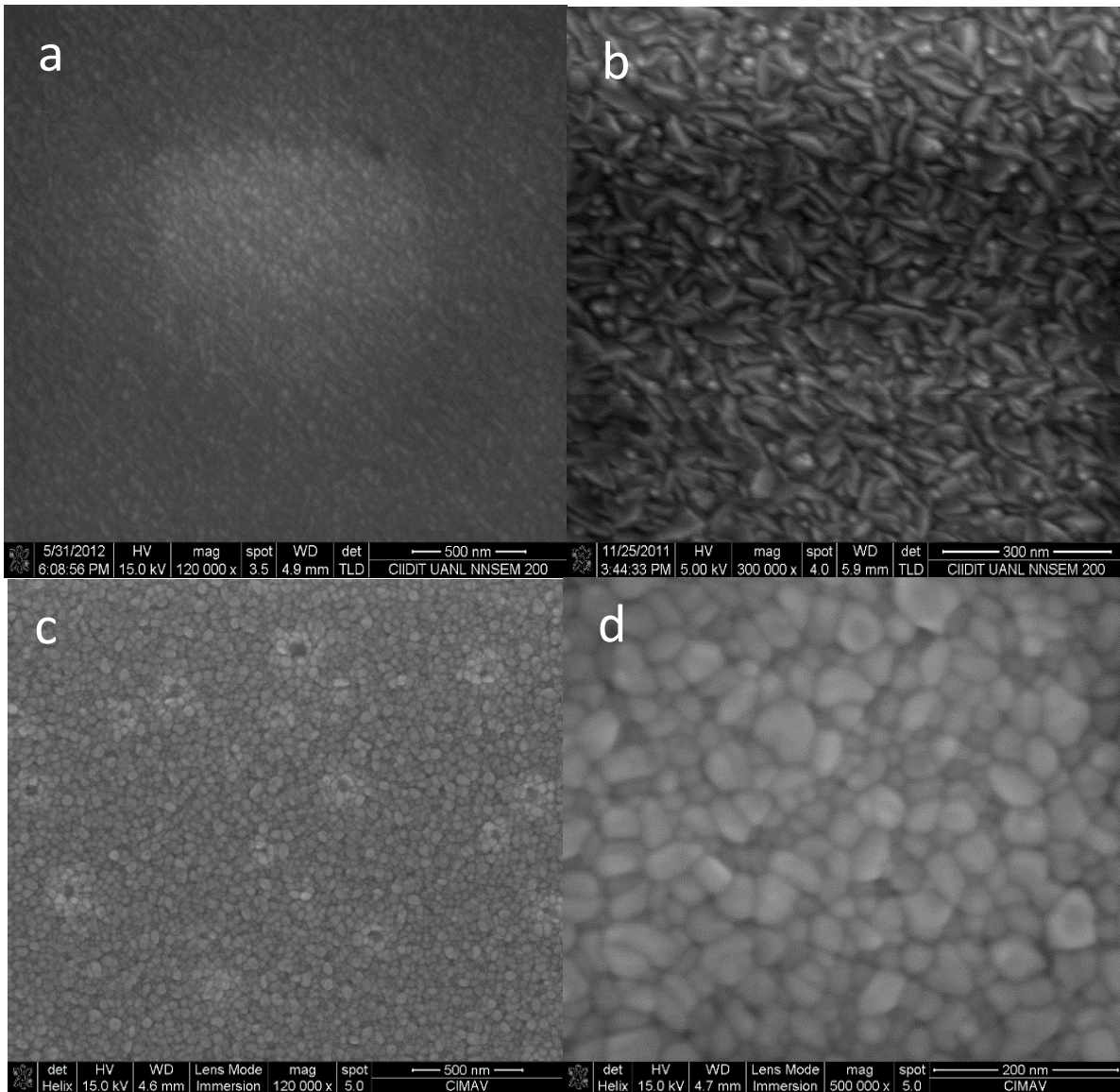
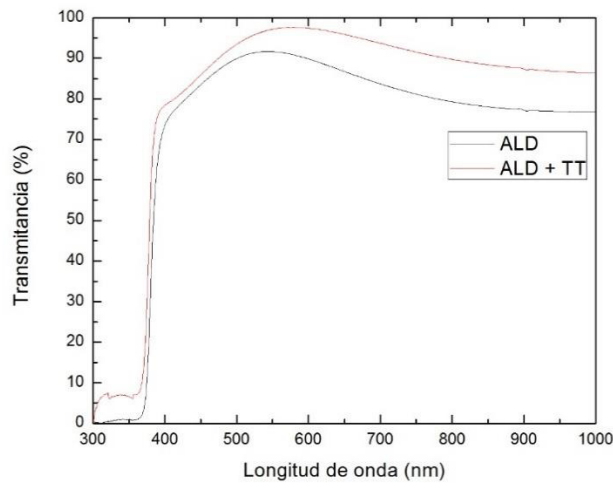


Figura 4.2 Imagen de la capa semilla de ZnO sobre ITO sobre vidrio: a) y b) sin tratamiento térmico y c) y d) tratada a 600°C.



*Figura 4.3 Espectro de Transmittancia de las capas semillas depositada por ALD sobre ITO/Vidrio con y sin tratamiento térmico*

#### **4.1.2 Análisis estructural y óptico de la síntesis de las nanovarillas por el método Solvotérmico sobre capas semillas depositadas por ALD sobre ITO/vidrio.**

A continuación expondremos los resultados estructurales y ópticos de las nanovarillas de ZnO depositas sobre capa semilla de ZnO/ITO/vidrio con un tratamiento térmico de 600°C.

En la Figura 4.4 se muestran los patrones de difracción de las nanovarillas de ZnO depositadas sobre capas semilla de ZnO/ITO/Vidrio a diferentes tiempos de síntesis. En todos los casos se aprecian los planos característicos del ZnO (100), (002) y (101). En la medida que se fue incrementando el tiempo de síntesis de las nanovarillas, se observa como los planos (100) y (101) no varían, no siendo así en el caso del plano (002) el cual se incrementa considerablemente. Esto nos demuestra que existe una

mayor orientación preferencial en esa dirección con respecto a la temperatura de síntesis, independientemente de cual sea su razón-aspecto.

En la Figura 4.5 se muestran las micrográficas de SEM de las Nanovarillas de ZnO depositadas sobre capas semillas de ZnO/ITO/vidrio, a diferentes tiempos de síntesis. En el caso de las Nanovarillas de ZnO, Figura 4.5 a) y b), a 1 hora de síntesis, presentan un diámetro promedio de 65.24 nm y una longitud promedio de 152 nm dando como resultado que su razón aspecto es de 65.3:152, por lo que el valor absoluto de la Razón-Aspecto de 2.33.

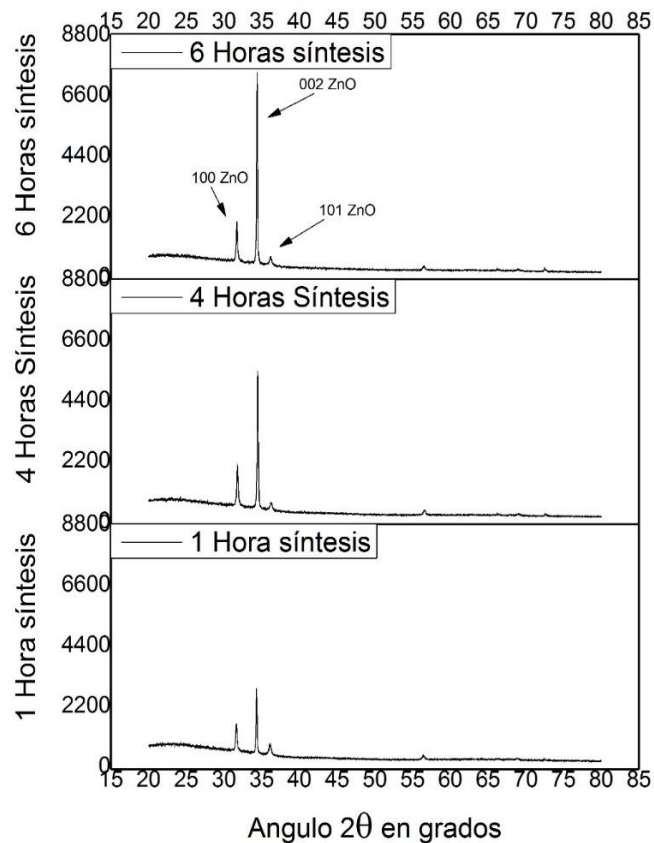


Figura 4.4 Patrón de difracción de las nanovarillas de ZnO sobre capas semillas de ZnO/ITO/Vidrio con y sin tratamientos térmico crecidas por el método Solvotérmico.

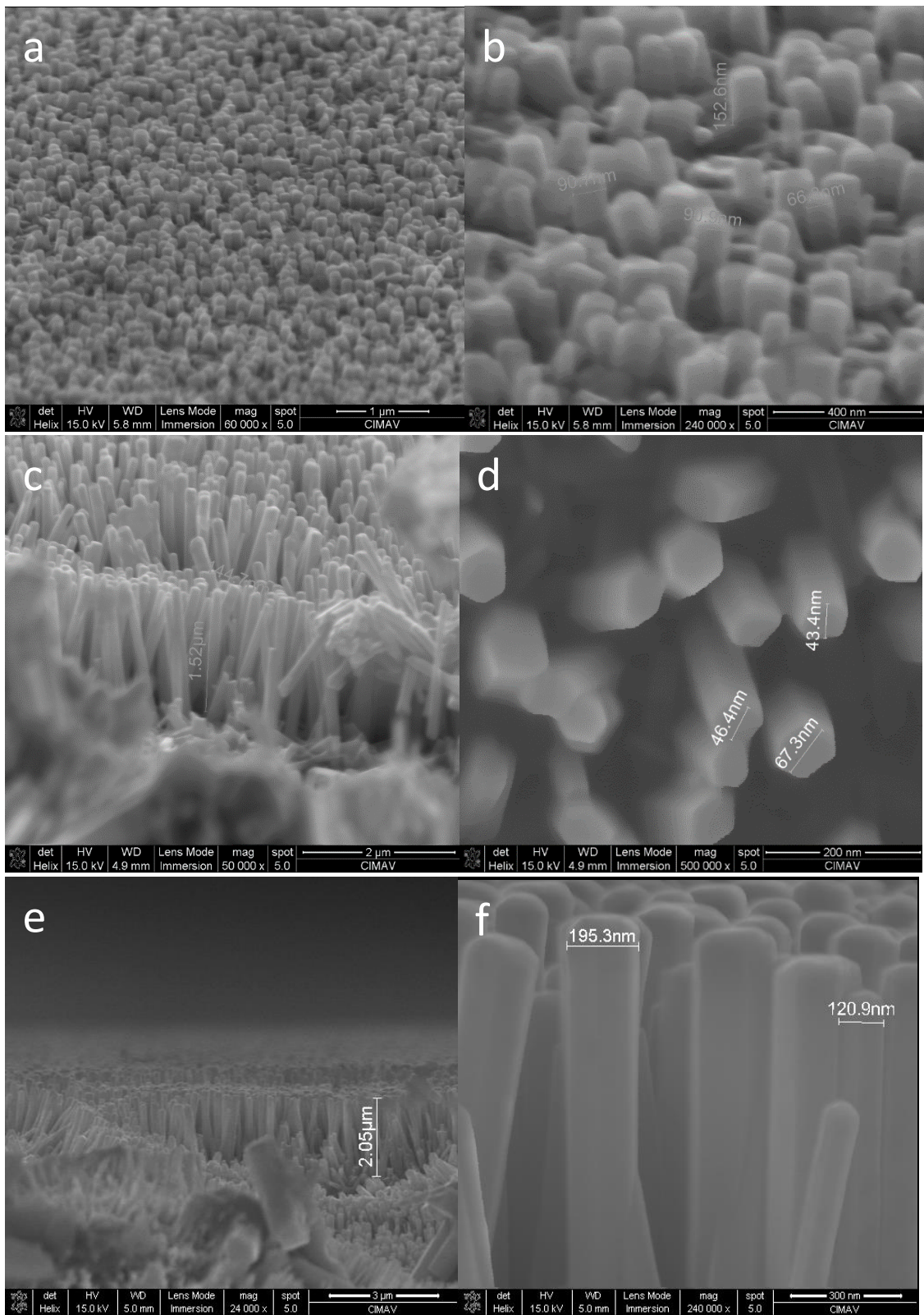


Figura 4.5 Imágenes de SEM de las nanovarillas ZnO sobre semillas ZnO/ITO/Vidrio sintetizadas a: a) y b) 1 hora, c) y d) 4 horas y e) y f) a 6 horas respectivamente.



En la Figura 4.5 c) y d), se puede observar la población de Nanovarillas de ZnO muy bien definidas con una buena verticalidad. La longitud de las Nanovarillas es de  $1.52\mu\text{m}$  y su diámetro varía entre 43nm y 67nm por lo que la síntesis de 4 horas se ha considerado la más conveniente ya que presenta un diámetro promedio de 52.03 nm y una longitud promedio de 1,52 nm con una razón aspecto de 53:1,520. Por lo que su valor absoluto de la Razón-Aspecto de 29.84.

En la Figura 4.5 e) y f), se muestra la síntesis a seis horas de reacción. Aquí la solución se empieza a agotar y aumenta el diámetro de las Nanovarillas de ZnO teniendo un promedio de 159.85 nm de diámetro, y una longitud de 1,637.5 nm, siendo su razón aspecto de 160:1,638. Lo que nos arroja un valor absoluto de la Razón-Aspecto de 10.24, que comparada con la síntesis de 4 horas resulta mucho menor. Al mismo tiempo que se empieza a hacer más irregular la síntesis, al obtener Nanovarillas con mucha diferencia en sus diámetros .

En Figura 4.6 se muestra el espectro de Transmitancia de las diferentes nanovarillas de ZnO crecidas sobre capas semillas de ZnO/ITO/Vidrio sintetizadas a 1, 4 y 6 horas respectivamente. Los resultados del paso de los fotones, sería el esperado, entre más tiempo de síntesis pero resulta, como se observa en la figura disminuye la transmisión de la luz en el visible, reduciéndose con ello la posibilidad de captar más fotones en la superficie de las Nanovarillas.

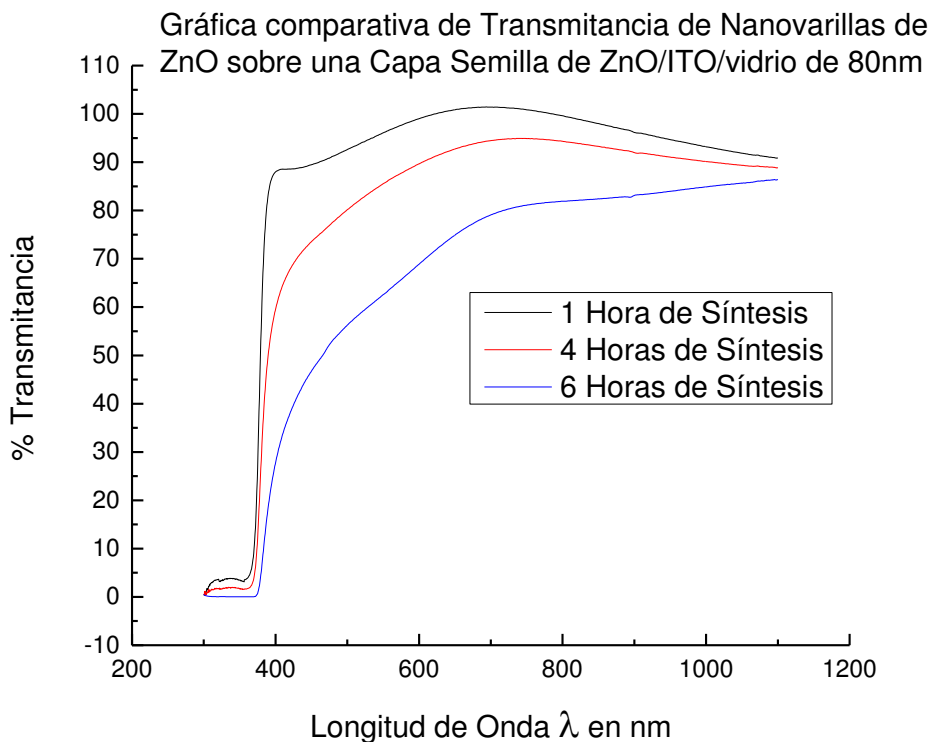


Figura 4.6 Espectro de transmitancia de las nanovarillas ZnO sobre semillas ZnO/ITO/Vidrio sintetizadas a diferentes tiempos.

## 4.2.- Resultados y Discusión de la síntesis con método Híbrido de Capa semilla por Erosión iónica asistida por Radio Frecuencia (RF) y nanovarillas de ZnO por la técnica de Solvotermal

El objetivo principal de esta sección es determinar sobre cual capa semilla se obtienen nanovarillas de ZnO verticales con una relación aspecto favorable por el método de erosión iónica a temperatura ambiente, a 100W de potencia incidente, con un  $\Delta x$  de 33mm y con una presión de trabajo de 7.5 mTorr, variando las mezclas de los gases Ar/O<sub>2</sub>. Para esto analizaremos los resultados obtenidos por DRX, SEM y UV-VIS.



## **4.2.1 Análisis estructural y óptico de las capas semillas de ZnO crecidas por erosión iónica sobre ITO/vidrio.**

### **4.2.1.1 Capas semillas de ZnO depositadas con una mezcla de gases de 60/40 sccm de Ar/O<sub>2</sub>.**

En la Figura 4.7 se muestran los patrones de difracción de las capas semillas de ZnO sobre ITO/Vidrio depositadas por el método erosión iónica manteniendo una relación de Ar/O<sub>2</sub> de 60/40 sccm, variando los tiempos de depósito. En todos los casos se pueden observar los picos correspondientes a las direcciones de los cristales del ZnO y del ITO, en la cual predomina la dirección (002) del ZnO (dirección en el eje C o vertical), así como las direcciones, (100), (101), (102), (103), (110) y (112), correspondientes al ZnO y las, (222), (400), (440), (134), (136), (622) y la (633) del ITO, lo cual nos asegura que tenemos una Capa Semilla de ZnO, con un Oxido Transparente Conductor (TCO) y una Película de ZnO con dirección preferencial en el eje C, la cual promoverá la síntesis de Nanovarillas verticalmente alineadas, no obstante tenemos también la dirección (101) con una intensidad, muy similar, a la (002), lo cual promoverá el crecimiento de nanovarillas en otra dirección diferente a la vertical.

En la Figura 4.8 se muestran las imágenes de SEM de las capas semillas depositadas por el método de erosión iónica con una mezcla de gases de Ar/O<sub>2</sub> constante de 60/40 sccm, variando los tiempos de depósito de 5, 10 y 15 minutos respectivamente. En todos los casos se observa las semillas de ZnO sobre las obleas o “escamas” correspondientes al ITO. El diámetro promedio de las semillas oscilan entre 8 a 12 nm para el depósito 5 min, entre 14 y 17 nm para el 10 min y entre 16 y 20 nm para el 15 min respectivamente. Se puede afirmar que en la medida que aumentamos el tiempo

de depósito las semillas son cada vez más abundantes y grandes, que a diferencia del ALD, se observan que dichas semillas son en formas de esfera o bolitas.

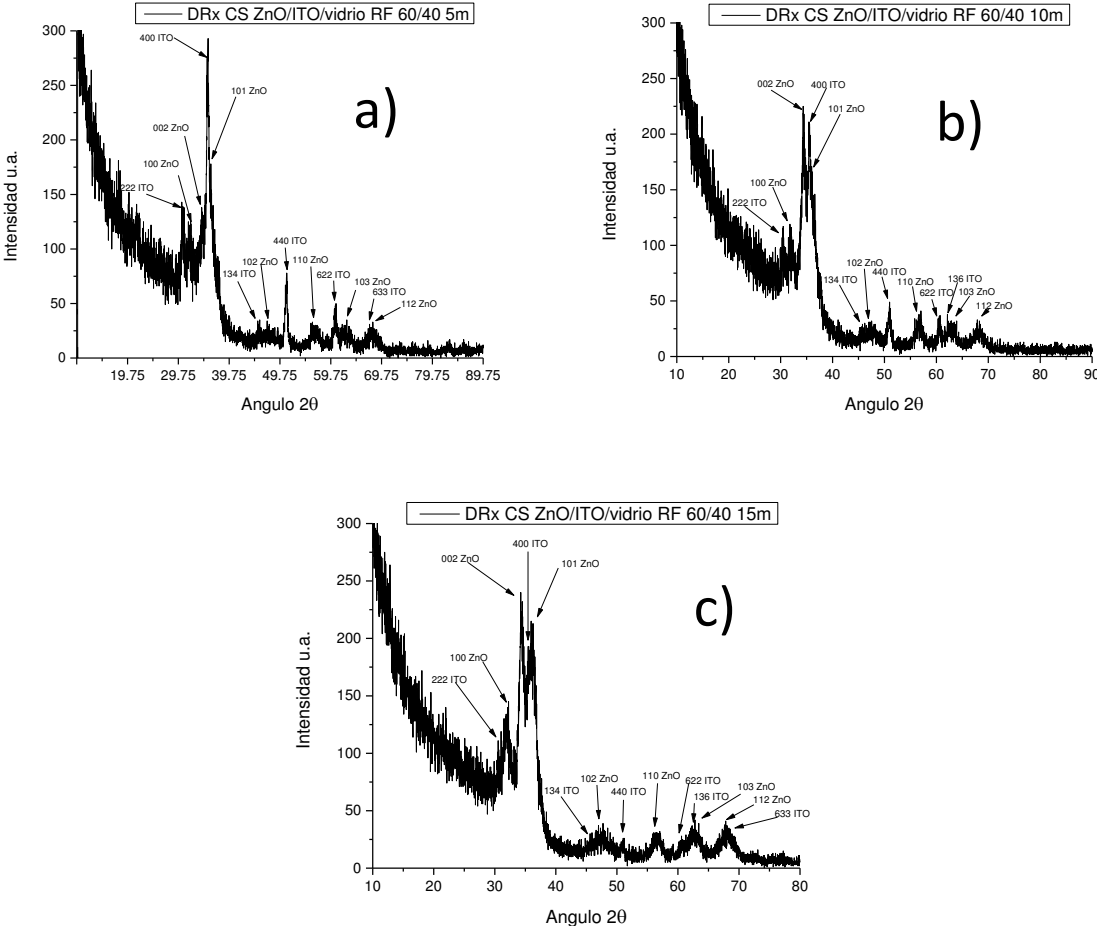
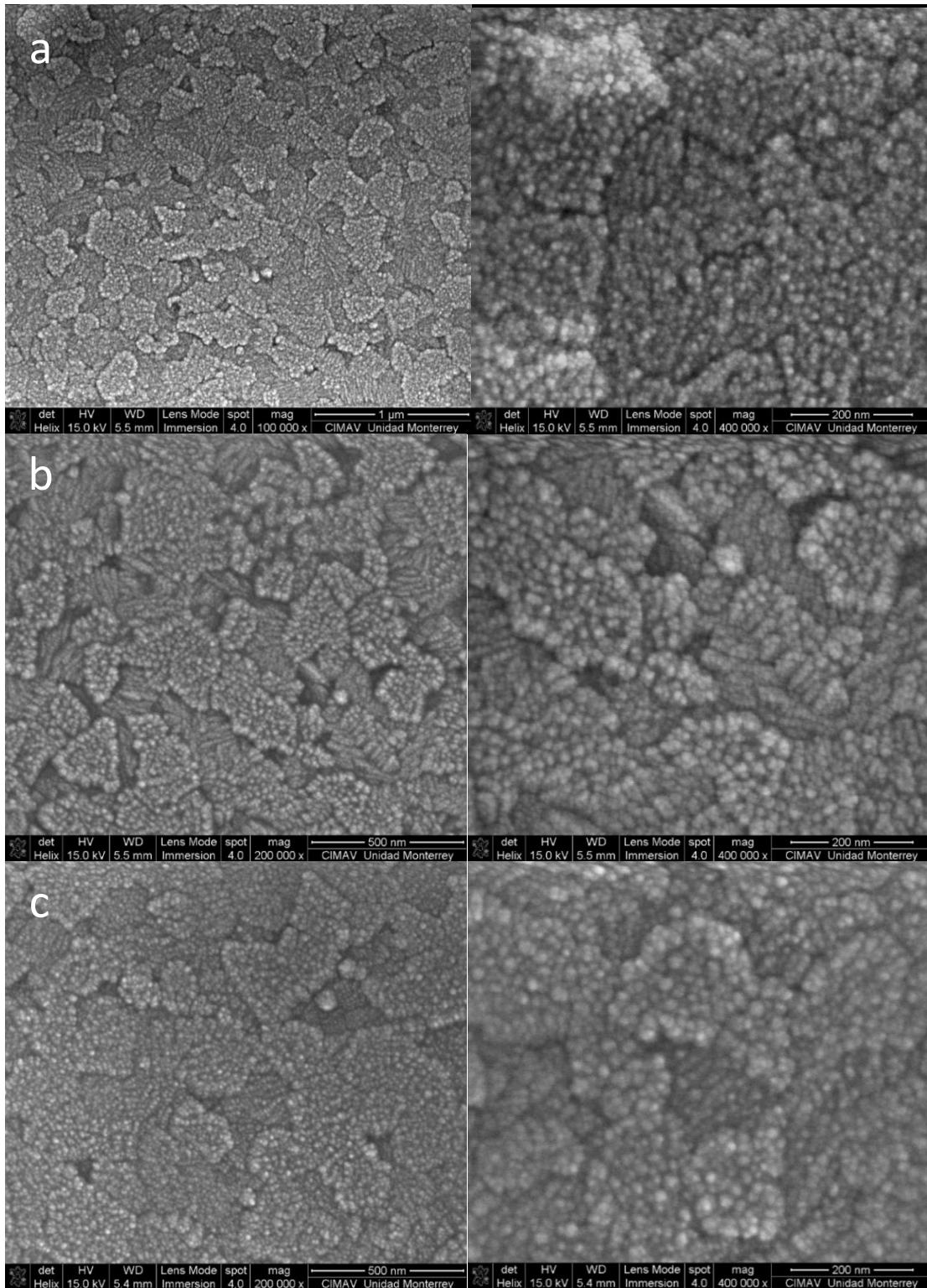


Figura 4.7 Patrones de difracción de las capas semillas de ZnO sobre ITO/Vidrio depositadas por el método de erosión iónica a una relación de  $Ar/O_2$  de 60/40 sccm.



*Figura 4.8 Micrografías de SEM de las capas semillas de ZnO sobre ITO/Vidrio depositadas con una mezcla de gases de Ar/O<sub>2</sub> de 60/40 sccm, a: a) 5min, b) 10min y c) 15min respectivamente.*

En la Figura 4.9 se presenta los espectros de Transmitancia de las diferentes capas semillas depositadas por erosión iónica. En ella se puede observar, que todas las Capas Semillas de ZnO, tiene una Transmitancia mayor al 92%, caracterizada en Base Aire, lo cual corrobora que si cumple con la meta de tener al mismo tiempo una Capa Semilla de ZnO que sirva de “Ventana” para permitir el Flujo de Fotones en el rango de energía de la luz visible (entre 350 nm y 800 nm) y al mismo tiempo, se puede verificar que se trata de una película delgada, lo cual la hace aceptable, en este aspecto, para el propósito buscado, por el tipo de curva.

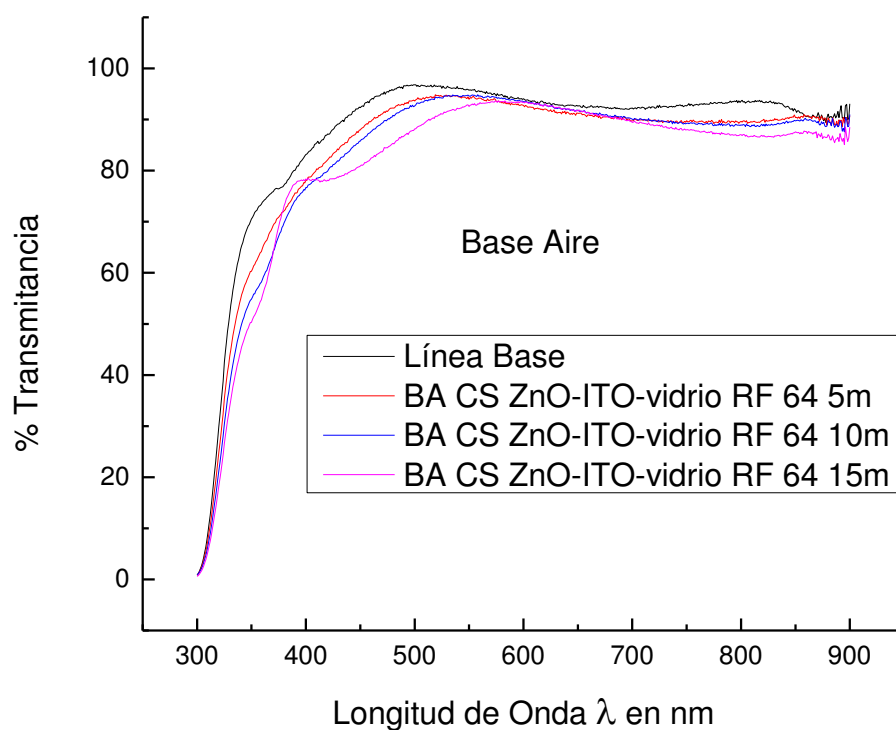


Figura 4.9 Espectro de Transmitancia de las diferentes capas semillas de ZnO depositadas por el método de erosión.

#### 4.2.1.2 Capas semillas de ZnO depositadas con una mezcla de gases de 80/20 sccm de Ar/O<sub>2</sub>.

En la Figura 4.10 se muestran los patrones de difracción de las capas semillas de ZnO depositadas a diferentes tiempos y con una mezcla de gases de Ar/O<sub>2</sub> de 80/20 sccm sobre ITO/Vidrio, por el método de erosión iónica asistida por radio frecuencia (RF).

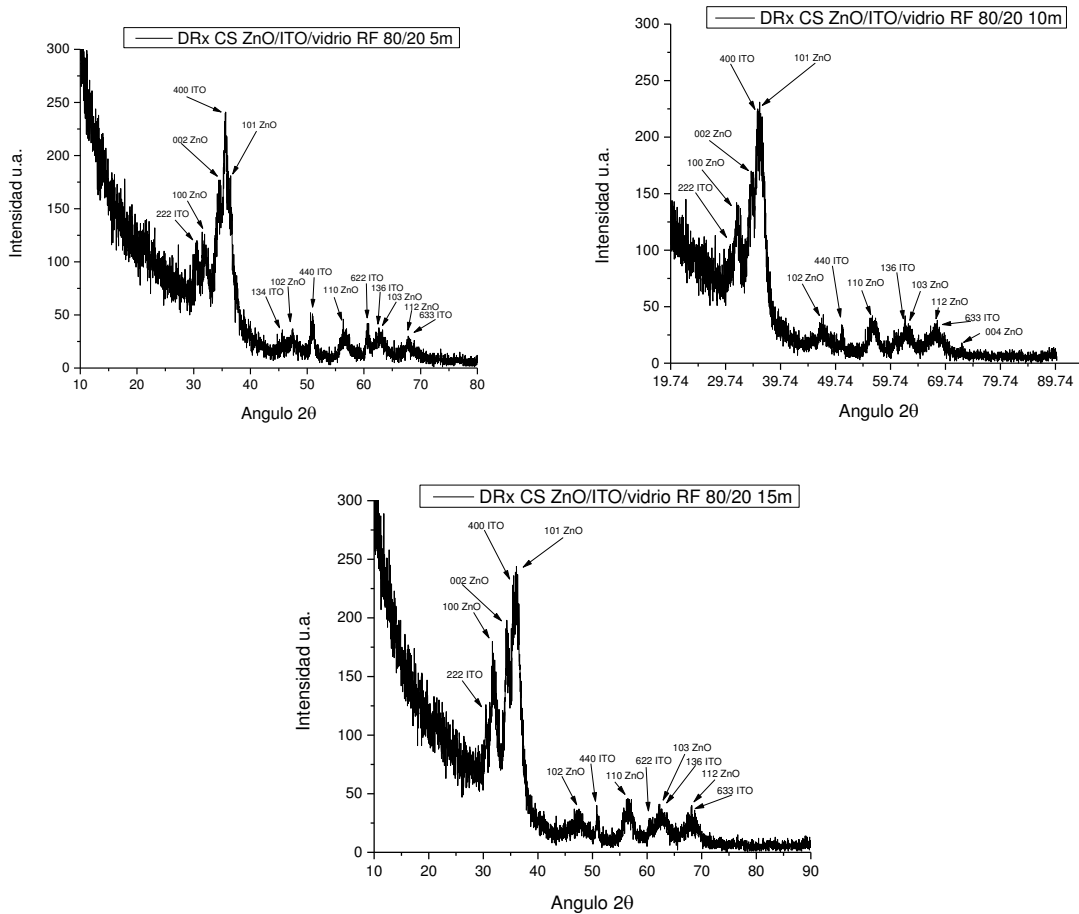


Figura 4.10 Patrones de difracción de las capas semillas de ZnO depositadas por el método de Erosión Iónica utilizando una mezcla de gases Ar/O<sub>2</sub> de 80/20 sccm.

Al igual que las capas semillas de ZnO depositadas a una mezcla de gases 60/40 sccm de Ar/O<sub>2</sub>, estas muestran todos los planos cristalinos pertenecientes al ZnO, pero con la diferencia que predomina la dirección (101) de la dirección lateral de la Wurtzita. De igual manera se observan todos los planos cristalinos de la capa de ITO,

asegurándonos que tenemos una Capa Semilla de ZnO, con un Oxido Transparente Conductor (TCO) y una Película de ZnO con dirección preferencial en (101) y seguida en intensidad por la (002), después de la intensidad correspondiente al plano (400) del ITO, lo cual consideramos que **no** es apta para promover la síntesis de Nanovarillas verticalmente alineadas.

La Figura 4.11 nos muestra las micrografías de SEM de las capas semillas de ZnO depositadas a una mezcla de gases 80/20 sccm Ar/O<sub>2</sub> a diferentes tiempos. Podemos afirmar que las capas semillas depositadas a una mezcla de gases 80/20 sccm de Ar/O<sub>2</sub> son más homogéneas respecto a la mezcla anterior de 60/40. Esto se puede justificar a que probablemente hay más tasa de erosión al haber un mayor flujo de Argón. No obstante lo anterior, la dirección preferencial en esta película, de acuerdo a los patrones de difracción (Figura 4.10) corresponde a la dirección lateral (101) y no en el eje C (002), sin embargo existen una buena cantidad de semillas de ZnO en esta última dirección.

En la siguiente Tabla se muestra el diámetro promedio de las semillas de ZnO en dependencia de los tiempos de depósitos.

*Tabla 4.1 Valores de los diámetros promedios de las semillas de ZnO depositas a: 5, 10 y 15 minutos respectivamente*

<i>Tiempo de depósito (min)</i>	<i>Diámetro promedio de las semillas (nm)</i>
5	13
10	18
15	16

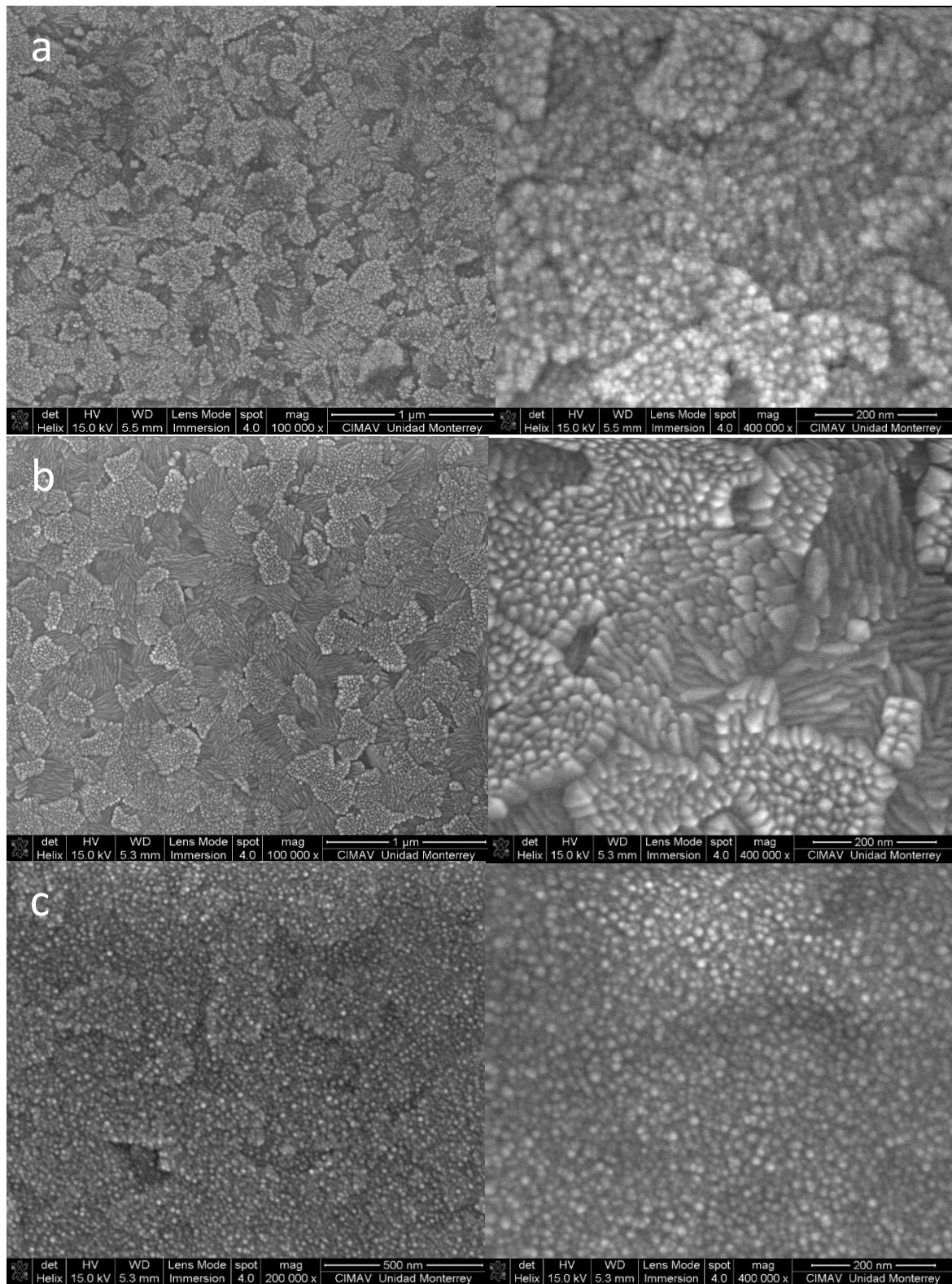


Figura 4.11 Micrografía de SEM de las capas semillas depositadas por erosión iónica con una mezcla de gases de 80/20 sccm Ar/O<sub>2</sub> a: a) 5min, b) 10min y c) 15min.

A pesar de que no se observa una variación significativa del diámetro de las nanovarillas, el aumento del tiempo de depósito afecta a la densidad de las semillas, aumentando esta con respecto al tiempo, como se aprecia en las micrografías.

En la Figura 4.12 se puede observar, que la Capa Semilla de ZnO, tiene una Transmitancia alrededor del 93%, caracterizada en Base Aire. Para verificar si cumple con la meta de tener al mismo tiempo una Capa Semilla que sirva de “Ventana” y permitir el Flujo de Fotones en el rango de energía de la luz visible (entre 350 nm y 800 nm), al mismo tiempo, se puede verificar que se trata de una película casi del mismo espesor que la película del ITO, lo cual la haría muy aceptable, en este aspecto, si la orientación de la semillas de ZnO, de acuerdo al DRx, es la adecuada.

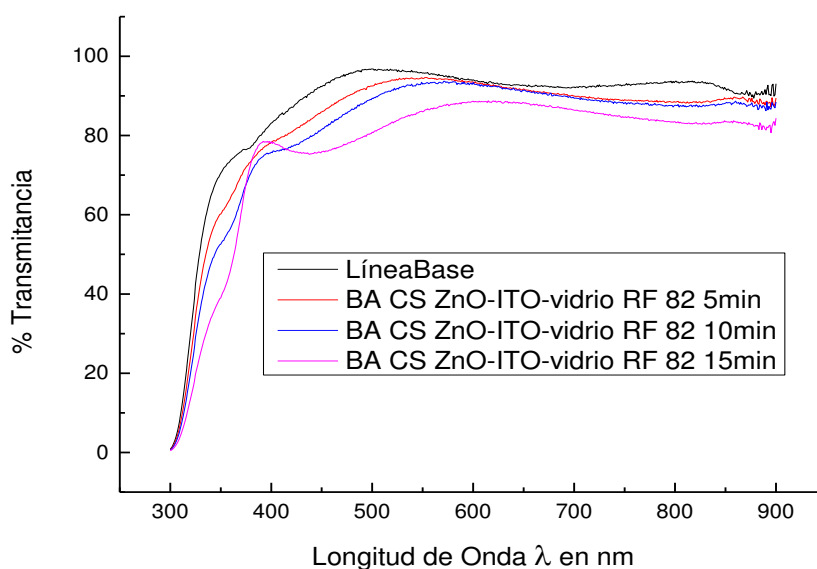


Figura 4.12 Espectro de transmitancia de las capas semillas depositadas por el método erosión iónica con una mezcla de 80/20 sccm de Ar/O<sub>2</sub>.



#### **4.2.1.3 Capas semillas depositadas sin mezcla de gases a 100 sccm de Ar.**

En la Figura 4.13 se muestran los patrones de difracción de las capas semillas de ZnO crecidas por erosión iónica sin mezcla de gases, utilizando un flujo de Argón de 100 sccm y variando el tiempo de depósito de 5, 10 y 15 minutos respectivamente. Al igual que las anteriores figuras de DRX, se observan los picos característicos del ZnO y del ITO. En el caso de la capa semilla depositada a 5 min tenemos una capa semilla de ZnO muy delgada, cuyos planos (002) y (101) tienen idénticas intensidades lo cual no es muy recomendable ya que con esas condiciones es poco probable la síntesis de Nanovarillas verticalmente alineadas.

En el caso de las capas semillas de ZnO, depositadas a 10 y 15 minutos, se observa que el plano (002) es la dirección preferencial de crecimiento, lo cual favorece el posible crecimiento de los Nanovarillas de ZnO verticalmente alineadas. Es necesario destacar que la capa semilla de ZnO crecida a 10 min es mucho más delgadas que la depositada a 15min, por lo que la densidad de la capa semilla de ZnO es menor.

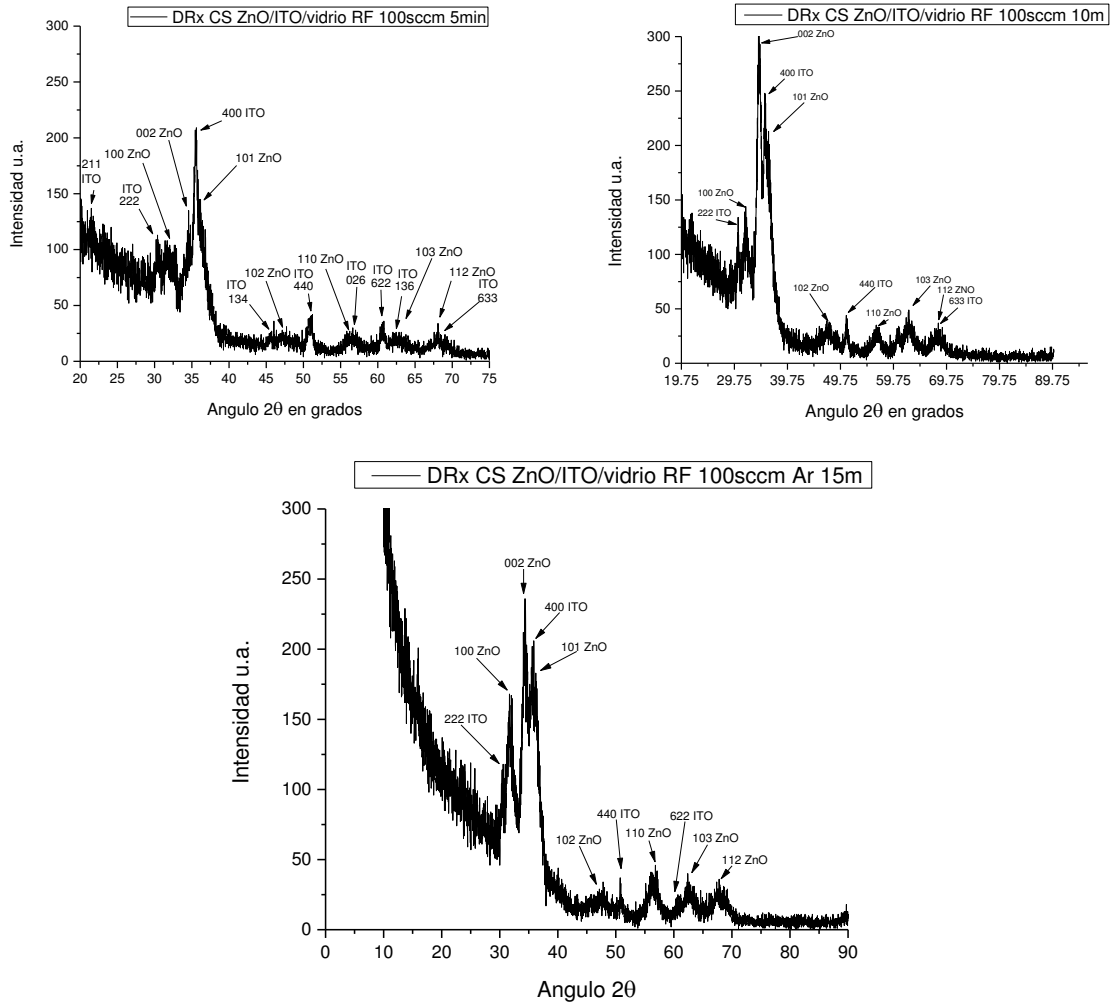


Figura 4.13 Patrones de difracción de las capas semilla de ZnO depositadas por Erosión Iónica a 100 sccm de Ar.

En la Figura 4.14 se muestran las micrográficas de SEM de las capas semillas de ZnO depositadas a: 5, 10 y 15 minutos respectivamente. En ellas podemos observar que en el caso de la capa depositada a 5 minutos las semillas son homogéneas, y muy definidas, con diámetros que van desde 6 nm la más pequeña, hasta 19 nm la más grande, con un promedio entre 12 y 14 nm.

A 10 minutos de depósitos las semillas siguen homogéneas, y muy definidas, con diámetros que van desde 8nm la más pequeña, hasta 18 nm la más grande, con un

promedio entre 14 y 16 nm y la depositada a 15 minutos los diámetros van desde 13 nm la más pequeña, hasta 28 nm la más grande, con un promedio entre 19 y 23 nm. En la Figura 4.15 se muestra las curvas de transmitancia de las capas semillas ZnO depositadas a 10 y 15 minutos respectivamente. En el caso de la capa depositada a 10 minutos tiene una transmitancia del 92% no siendo así para la capa depositada a 15 minutos que es de 89%. Esto se debe a que dicha capa es más cristalina y por lo tanto disminuye el flujo de fotones en el rango de la luz visible.

#### **4.2.2 Resumen de los resultados obtenidos en el depósito de capas semillas ZnO por el método de erosión iónica sobre ITO/Vidrio a diferentes condiciones de trabajo**

Las Nanoestructuras de ZnO depositadas por Erosión Iónica, como Capa Semilla, que sirven para motivar el crecimiento vertical de la Nanovarillas, dependen mucho de las condiciones de la potencia incidente de la fuente, de la relación en la mezcla de gas Ar/O, de la presión de trabajo y la temperatura de sustrato [91] como pudimos observar en las anteriores secciones. Sin embargo, las Nanovarillas se pueden sintetizar sin una capa semilla, inclusive sin un sustrato, como puede observar más adelante (ver secc. 4.4), pero no tendrán un crecimiento vertical. Por lo cual, en este trabajo, como lo mencionamos, en el inicio del Capítulo 3, la Capa Semilla de ZnO, sirvió para darle verticalidad a las Nanovarillas, buscando una razón- aspecto lo más grande posible, para lo cual, se pretendió obtener diámetros pequeños y con eso, incrementar dicha razón-aspecto.

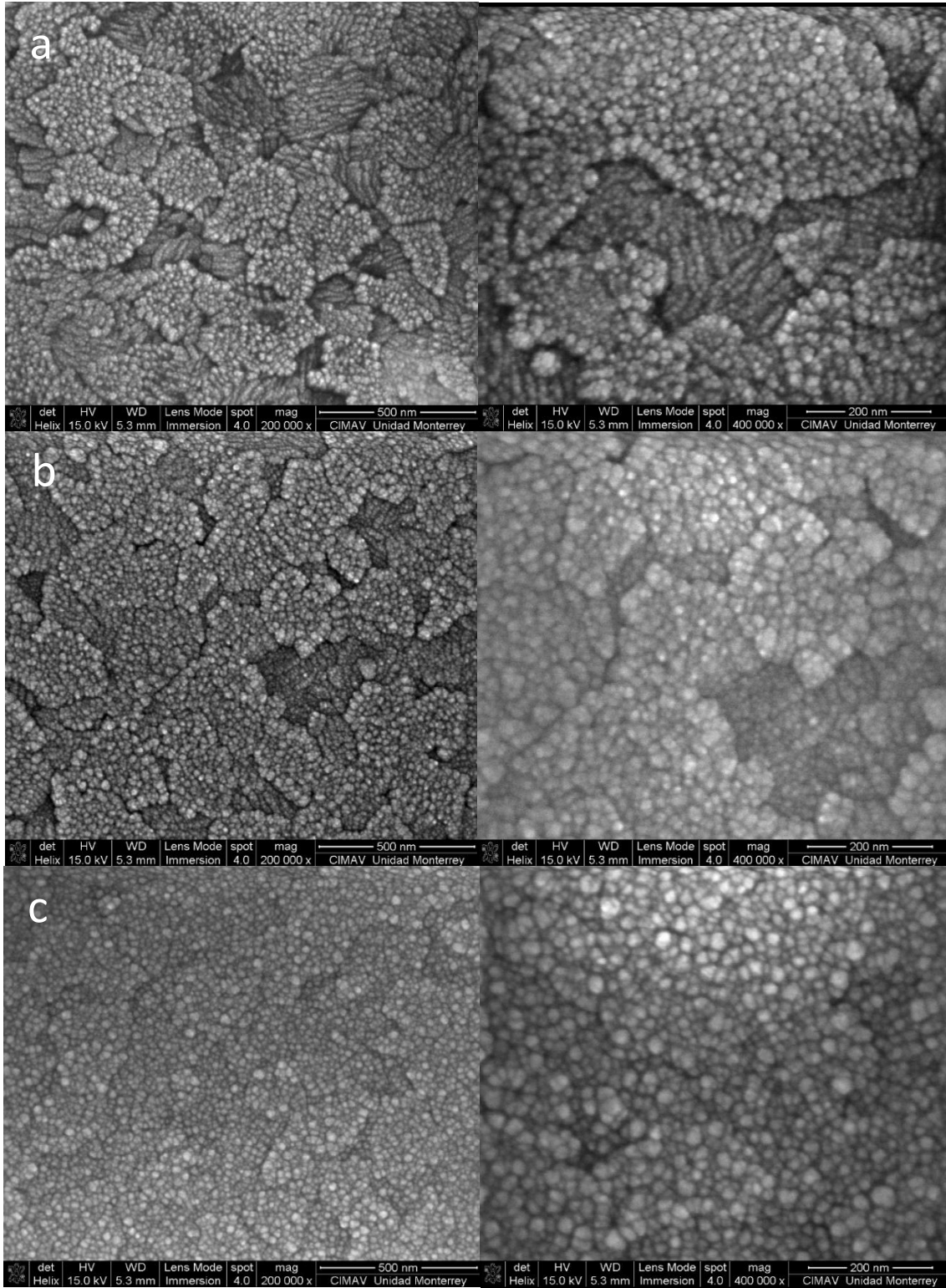
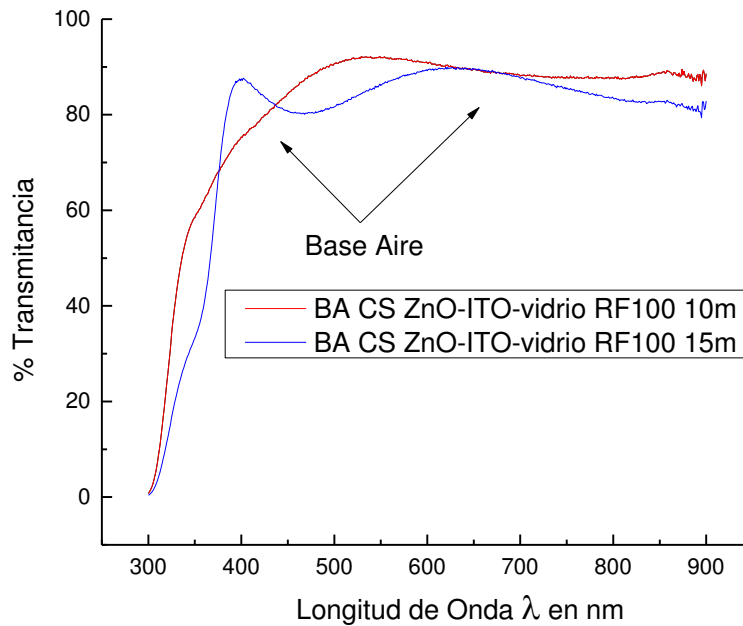


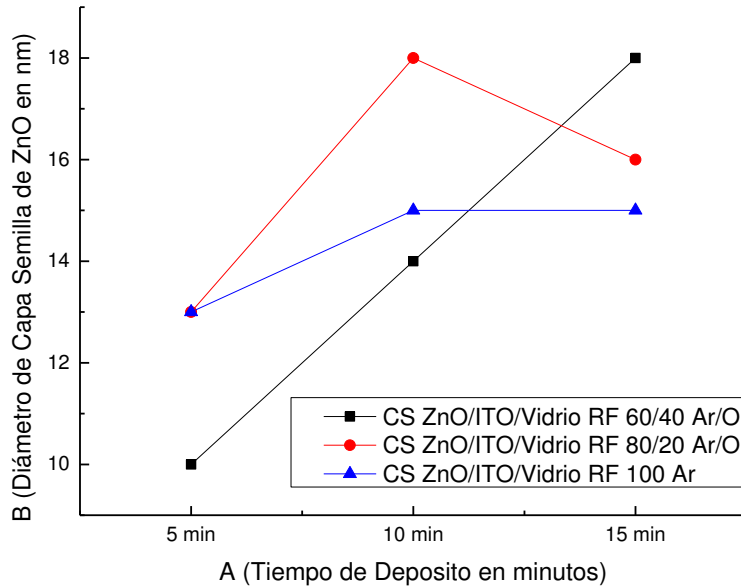
Figura 4.14 Micrografía de SEM de las capas semillas de ZnO depositadas por erosión iónica con 100sccm de Ar.



*Figura 4.15. Espectro de Transmitancia de las capas semilla de ZnO depositadas por erosión iónica durante 10 y 15 minutos respectivamente.*

En la Figura 4.16, se observa que con la mezcla de 60/40 sccm de Ar/O<sub>2</sub> la relación que existe es directamente proporcional entre el tiempo de depósito y el diámetro de la capa semilla.

En el caso de la muestra depositadas con una mezcla de 80/20 sccm de Ar/O<sub>2</sub> (a 10 minutos) se incrementa el diámetro aproximadamente un 40% y mientras que en el depósito a 15 minutos se reduce nuevamente un 12%. Se puede explicar este fenómeno teniendo en cuenta que al trabajar con mayor porcentaje de Ar a 15 minutos la capa semilla de ZnO se haya homogenizado más que a 10 minutos. Esto puede ser un proceso lógico debido a los fenómenos de nucleación y crecimiento que ocurre cuando se erosiona el blanco de ZnO y se deposita sobre un sustrato.



*Figura 4.16 Se muestra la relación que existe entre el diámetro de la capa semilla de ZnO y el tiempo de depósito.*

En el caso de la Capa Semilla en la cual se utilizó solamente Ar al 100% (100sccm) en los depósitos de 10 y 15 minutos, el diámetro promedio de las semillas se mantiene estable, disminuyendo en el de 5 minutos.

En la Figura 4.17 se muestra la relación de intensidad relativas en unidades arbitrarias en función de los tiempos de depósitos para las capas semillas de ZnO sobre ITO/Vidrio depositadas usando mezclas de gases Ar/O<sub>2</sub>. En lo que respecta a la orientación preferencial de la Capa semilla de ZnO, lo cual influye considerablemente en la verticalidad de las Nanovarillas [90], podemos observar que la dirección (002) se incrementa a medida que se incrementa el tiempo de depósito, aunque no directamente proporcional. Siendo en el depósito de 5 minutos menor que la intensidad de la (101) pero incrementándose considerablemente en los depósitos de 10 y 15 minutos. En el caso de la mezcla de 80/20 sccm, Ar/O<sub>2</sub>, la intensidad de la

(002) siempre es menor que la (101), lo cual no es de nuestro interés para la síntesis de las Nanovarillas.

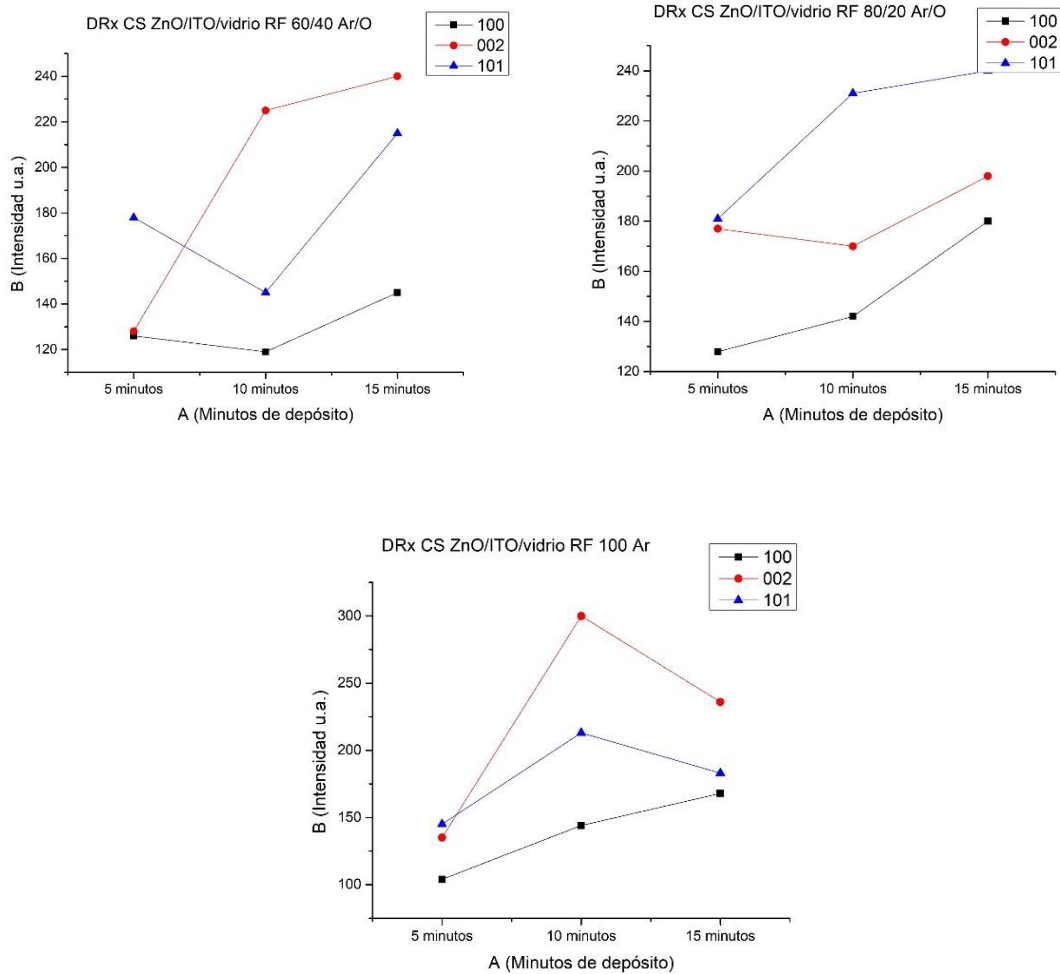


Figura 4.17 Se muestran los valores de intensidades relativas en unidades arbitrarias en función de los tiempos de depósitos para las capas semillas de ZnO depositas por erosión iónica utilizando diferentes mezclas de gases de Ar/O<sub>2</sub>

En la Figura 4.17 referente al flujo de 100 sccm de Argón puro, se observa que la intensidad en la (002) se mantiene superior de manera muy considerable a las otras, indicando una cristalinidad muy adecuada para la síntesis de Nanovarillas.

En resumen de las tres mezclas, se puede deducir, que la que presenta mejor cristalinidad para ayudar a la nucleación y verticalidad de las Nanovarillas será la de 100 sccm de Argón, siendo la de 10 minutos de depósito la que presenta mejores condiciones para servir como Capa Semilla de ZnO, aunque pudieran servir de alguna manera, las semillas depositadas con una mezcla de 60/40 sccm de Ar/O<sub>2</sub>, en 10 y 15 minutos respectivamente.

#### **4.2.3 Análisis estructural y óptico de las capas semillas de ZnO crecidas por erosión iónica sobre ITO/PET.**

##### **4.2.3.1 Capas semillas depositadas con una mezcla de gases de 60/40 sccm de Ar/O<sub>2</sub>.**

En la Figura 4.18 se muestran los patrones de difracción de las capas semillas de ZnO sobre ITO/PET depositadas por la técnica de erosión iónica. Al igual que las capas semillas anteriores de ZnO sobre ITO/Vidrio, seguimos el mismo procedimiento en relación a las mezclas de los gases Ar/O<sub>2</sub> utilizando las mismas proporciones para posteriormente poder tener un patrón de comparación y así poder identificar cual de los dos sustratos utilizados, favorecen el crecimiento de nanovarillas verticales. Como podemos observar en la Figura 4.18 en los tres casos se observa que el depósito es una película delgada con predominio de la película del ITO, sin embargo se logra observar las direcciones correspondientes al ZnO (100), (002) y (101). Debemos aclarar que en todos los casos la señal del PET es muy intensa, lo cual corrobora que tenemos capas semillas de ZnO muy delgadas.



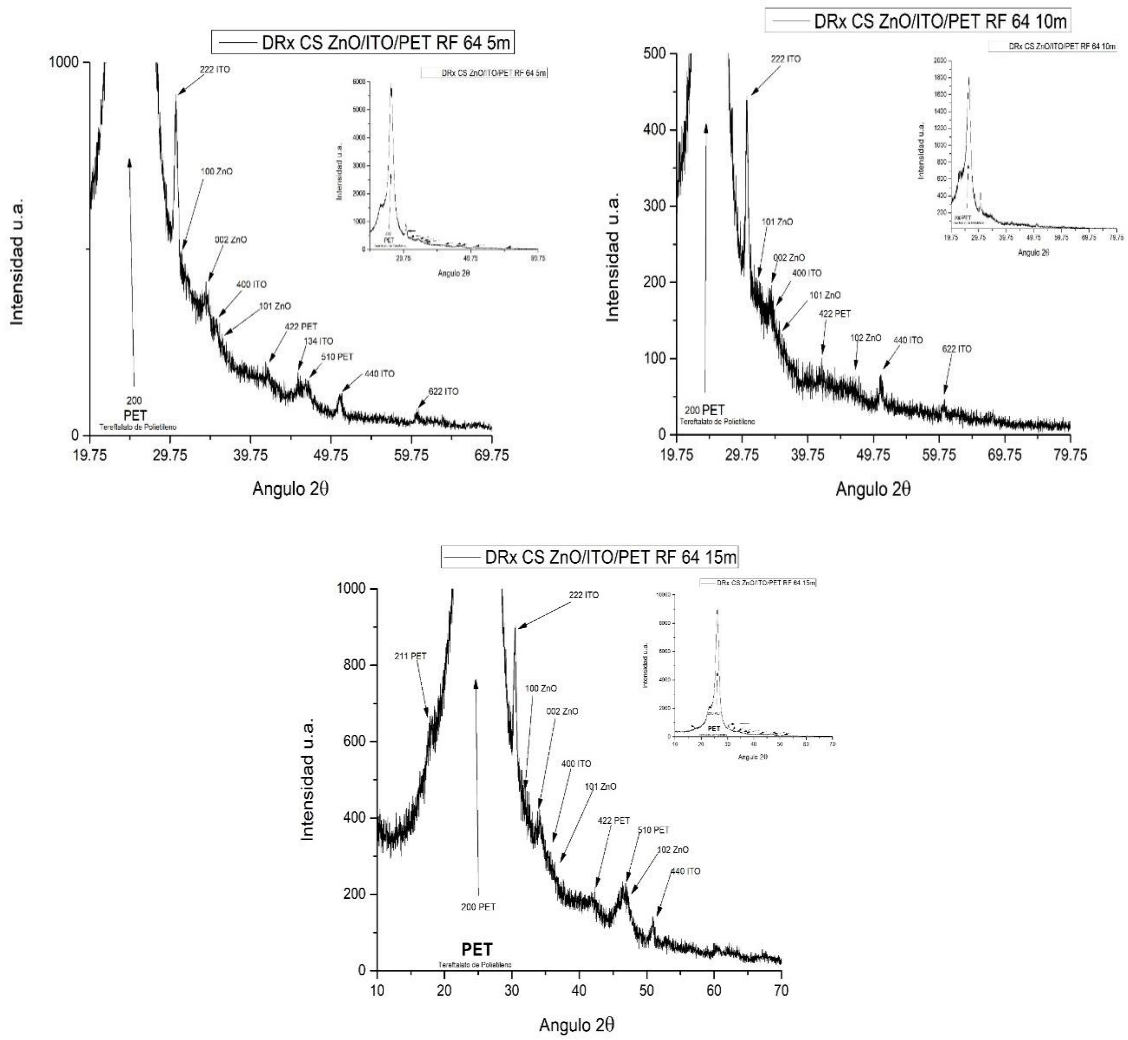


Figura 4.18 Patrones de difracción de las capas semillas de ZnO depositadas sobre ITO/PET utilizando la técnica de erosión iónica.

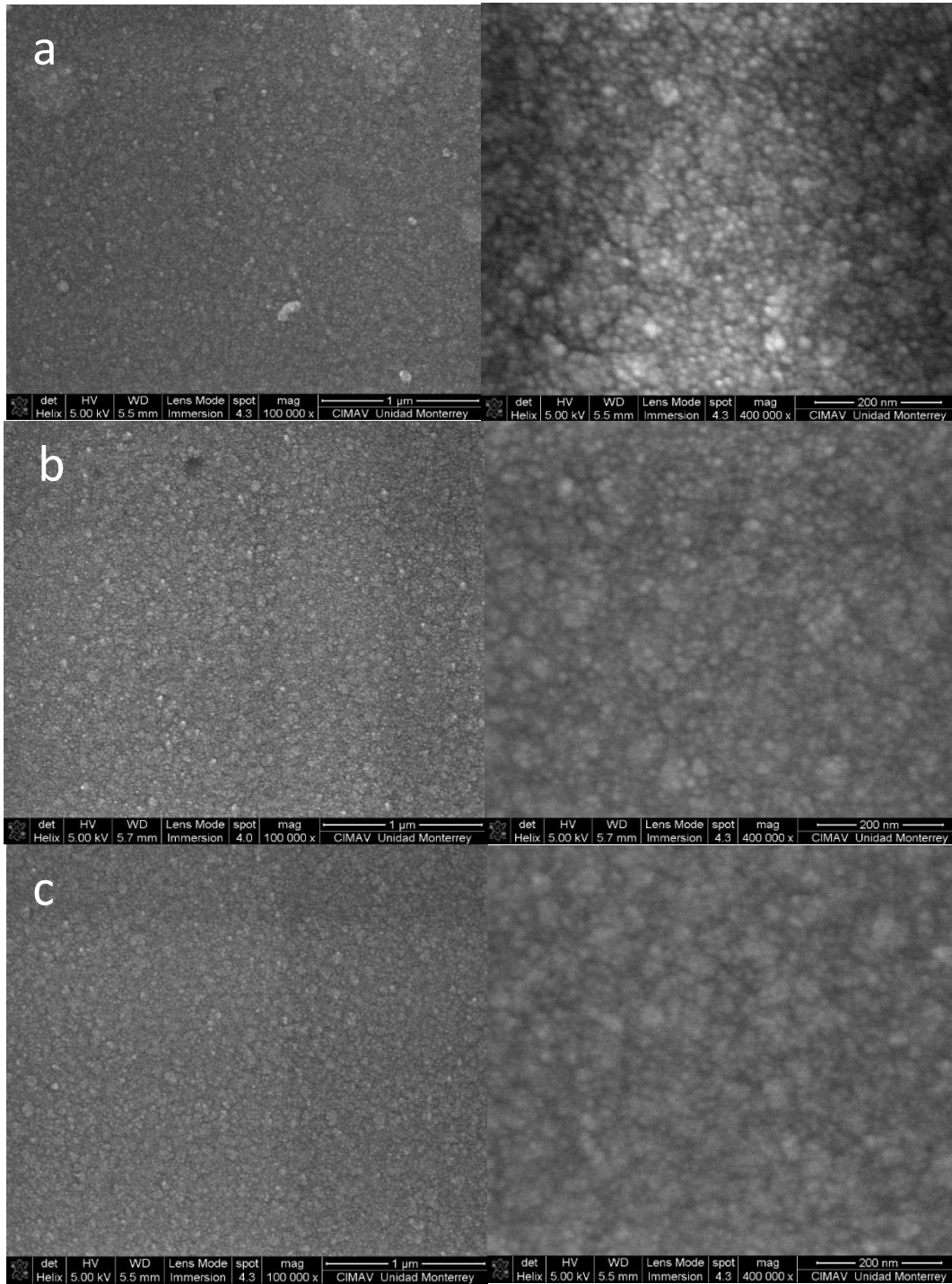


Figura 4.19 Micrografía de SEM de las capas semillas de ZnO depositadas sobre ITO/PET utilizando la técnica de erosión iónica usando una mezcla de 60/40 de Ar/O<sub>2</sub> a diferentes tiempos de depósito: a) 15 min, b) 10 min y c) 5 min.

En la Figura 4.19 se muestran las morfologías de las diferentes capas semillas de ZnO depositadas sobre ITO/PET usando una mezcla de gases de 60/40 de Ar/O<sub>2</sub>. Se puede observar como en la medida que aumentamos el tiempo de depósito, la homogeneidad de las capas semillas aumentó variando el diámetro promedio de las semillas de ZnO de 9 nm a 14 nm.

En la Figura 4.20 se muestra como varia la Transmitancia en las capas semillas de ZnO depositadas sobre ITO/PET, variando los tiempos de depósitos. En todos los casos disminuye ligeramente, la Transmitancia con respecto a su línea base (PET) y con un 86% de Transmitancia total. Debemos aclarar que se esperaba que en la medida que aumenta el tiempo de depósito debería disminuir la transparencia, lo cual no sucedió así, ya que a medida que se aumentó el tiempo de depósito, también aumentó la Transmitancia, para el caso de la capa semilla de ZnO depositada a 15 min ya que a 550nm la transparencia de esta capa es igual a la del PET, como si no hubiera depósito, lo cual debe estar asociado al aumento de la cristalinidad de esta capa como se mostró en el patrón de difracción (Figura 4.18)

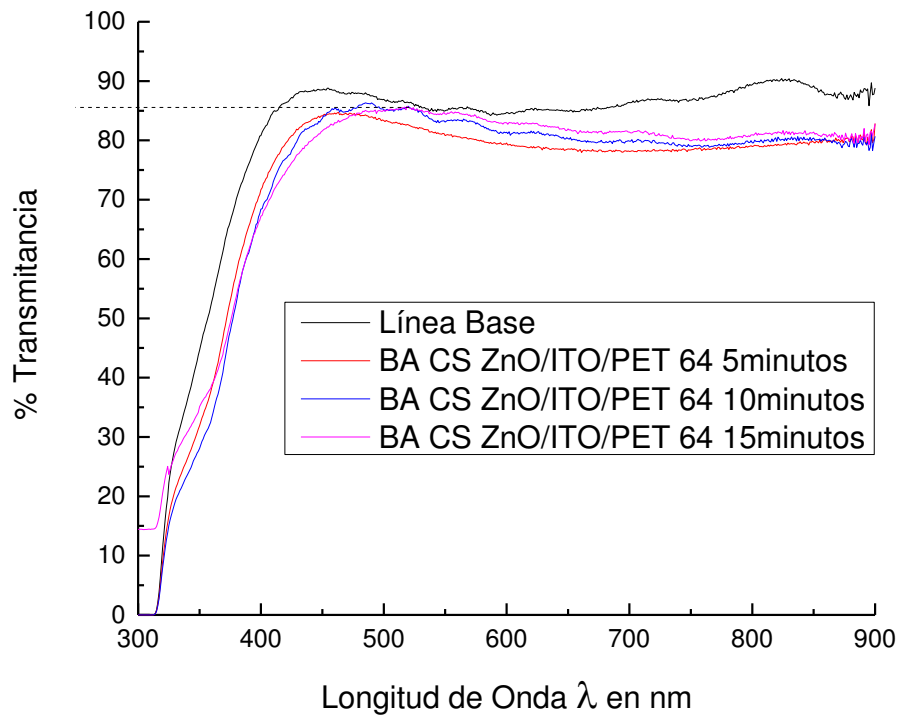


Figura 4.20 Gráfico de Transmitancia de las capas semillas de ZnO sobre ITO/PET depositadas por erosión iónica con una mezcla de gases Ar/O<sub>2</sub> de 60/40

#### 4.2.3.2 Capas semillas de ZnO depositadas con una mezcla de gases de 80/20 sccm de Ar/O<sub>2</sub>.

En la Figura 4.21 se muestran los patrones de difracción de las capas semilla ZnO/ITO/PET en la que se utilizó una mezcla de Ar/O<sub>2</sub> de 80/20 sccm y variando el tiempo de depósito de 5, 10 y 15 minutos respectivamente. Se puede observar que la intensidad correspondiente a la de PET, es mucho más intensa que las del ITO y la del ZnO, por lo que se amplificó la gráfica para poder analizarla y determinar la relación con las intensidades correspondientes a cada tipo de cristal, sin embargo, se pudieron identificar, las direcciones correspondientes al ITO (222), (400) y (440) y al ZnO (002), (100) y (101) entre otras.

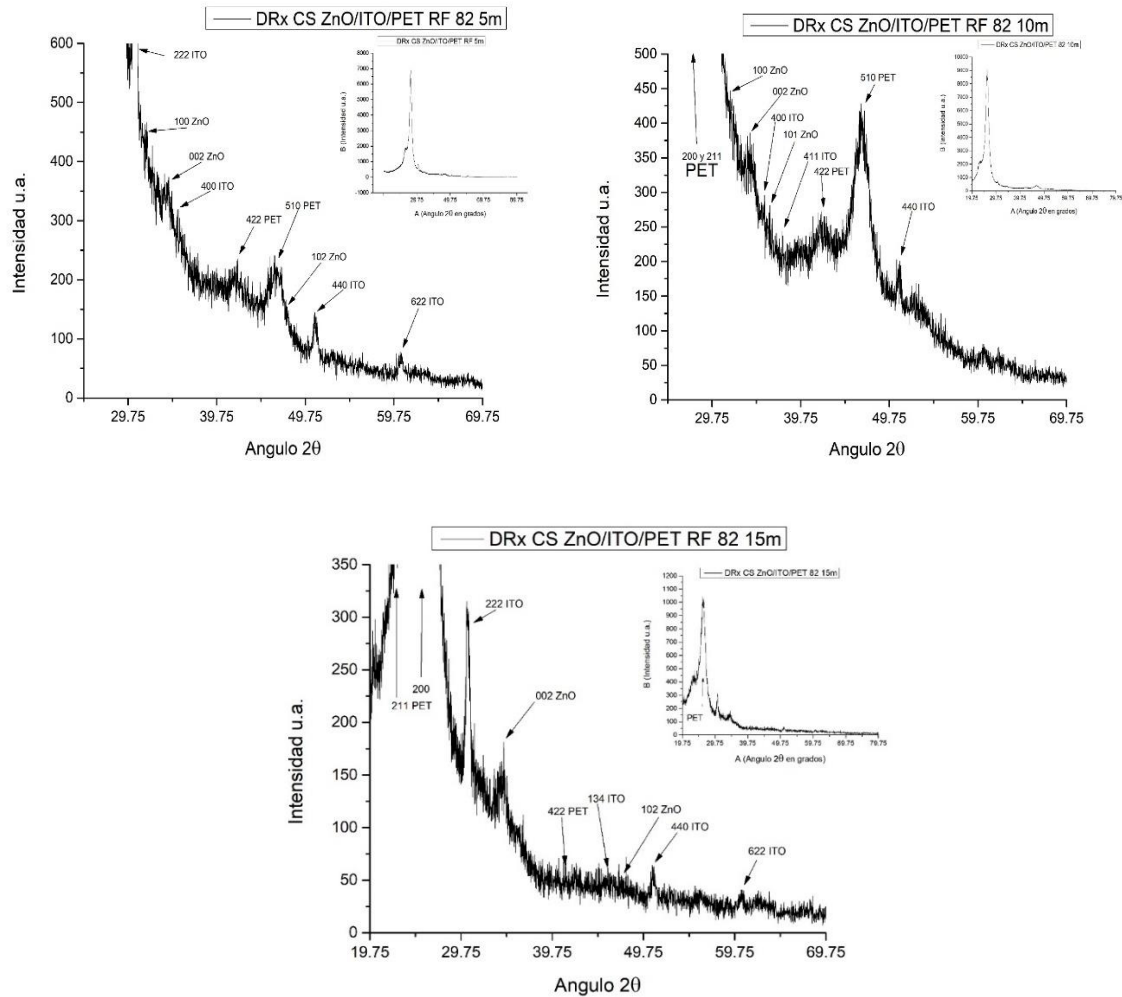


Figura 4.21 Difracción de Rayos X de las capas semillas de ZnO/ITO/PET depositadas por erosión iónica con una mezcla de Ar/O<sub>2</sub> de 80/20 sccm a diferentes tiempos de depósitos.

En la Figura 4.22 se muestran las micrografías de SEM de las capas semilla de ZnO/ITO/PET con una mezcla de gases de Ar/O<sub>2</sub> 80/20 de sccm. En todos los casos los depósitos fueron homogéneos variando el diámetro promedio de las capas semillas de ZnO de 9 a 16 nm, muy similar a los depósitos anteriores donde se utilizó una mezcla de gases Ar/O<sub>2</sub> 60/40 sccm.

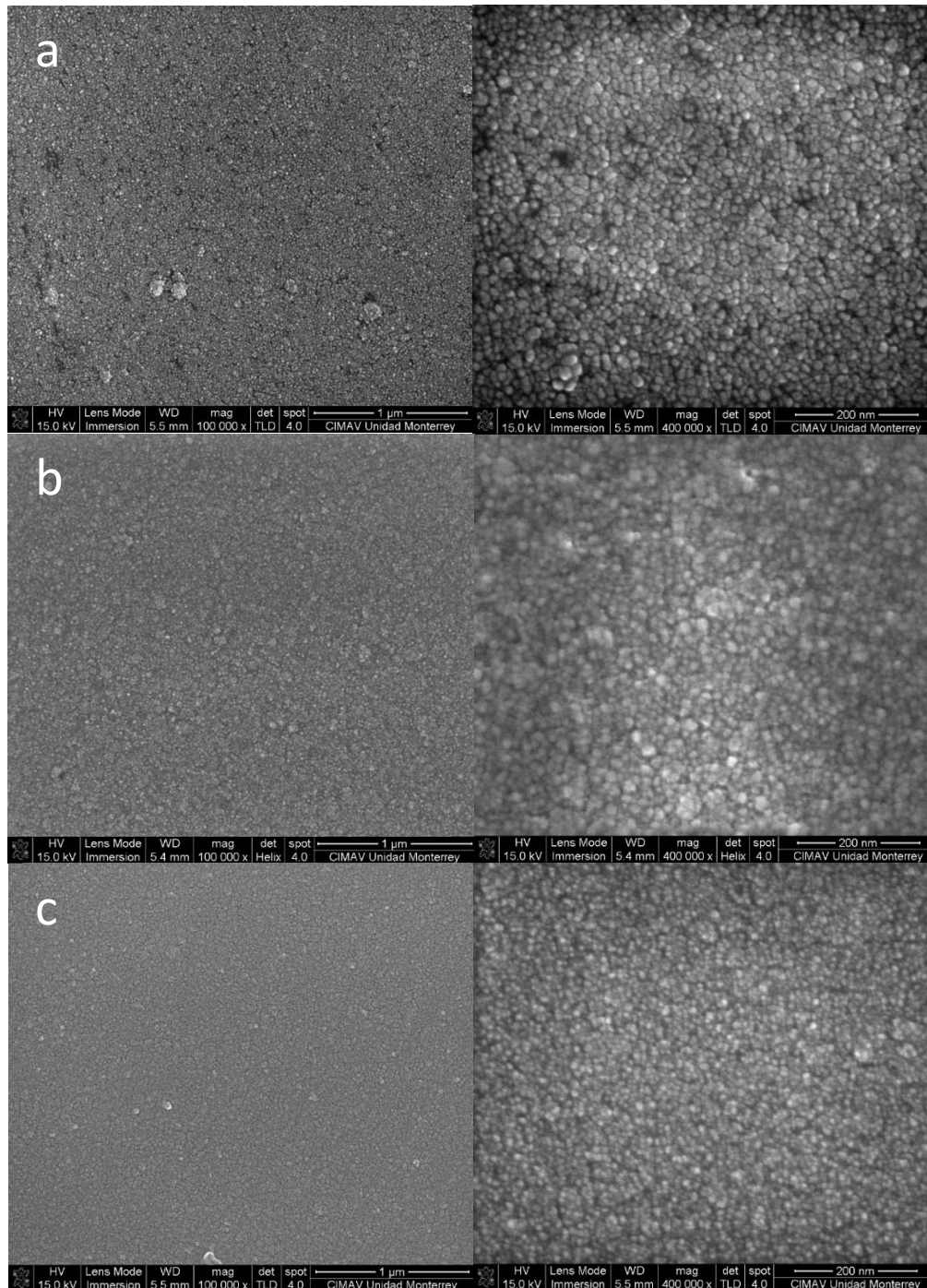


Figura 4.22 Micrografía de SEM de las capas semilla de ZnO sobre ITO/PET depositadas por erosión iónica utilizando una mezcla de gases de Ar/O<sub>2</sub> de 80/20 sccm a: a) 15 min, b) 10 min y c) 5 min respectivamente.

En la Figura 4.23 se muestra el patrón de UV-VIS de Transmitancia donde se puede determinar que, para todos los depósitos, existe una transmisión de la luz del orden del 80% considerándose muy aceptable para el propósito buscado, ya que están muy similares a la curva de la línea base (ITO/PET). Una observación interesante, es que a mayor tiempo de depósito, aumenta la cristalinidad del ZnO, aumentando ligeramente el % de Transmitancia, fenómeno ocurrido también en la capa semilla de ZnO usando una mezcla del gases con razón 60/40 sccm Ar/O<sub>2</sub>.

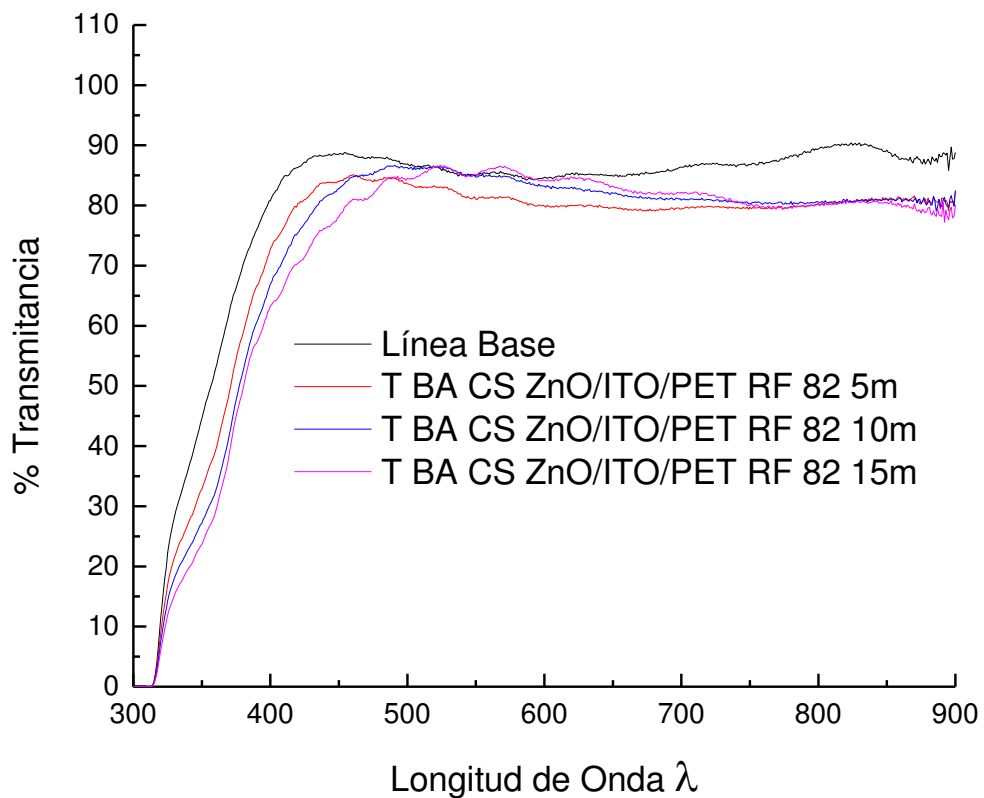


Figura 4.23 Transmitancia de las capas semilla de ZnO/ITO/PET depositadas por la técnica erosión iónica utilizando una mezcla de gases Ar/O<sub>2</sub> de 80/20 sccm

#### 4.2.3.3 Capas semillas de ZnO depositadas con 100% de Argón (100 sccm Ar).

En la Figura 4.24 se muestran los patrones de difracción de las capas semilla de ZnO/ITO/PET depositadas por la técnica de erosión iónica usando 100 sccm de Argón y variando los tiempos de depósitos. Al igual que los depósitos anteriores, debido a que las capas semilla son muy delgadas. Se determinó amplificar el gráfico para observar los planos correspondientes al ITO y al ZnO.

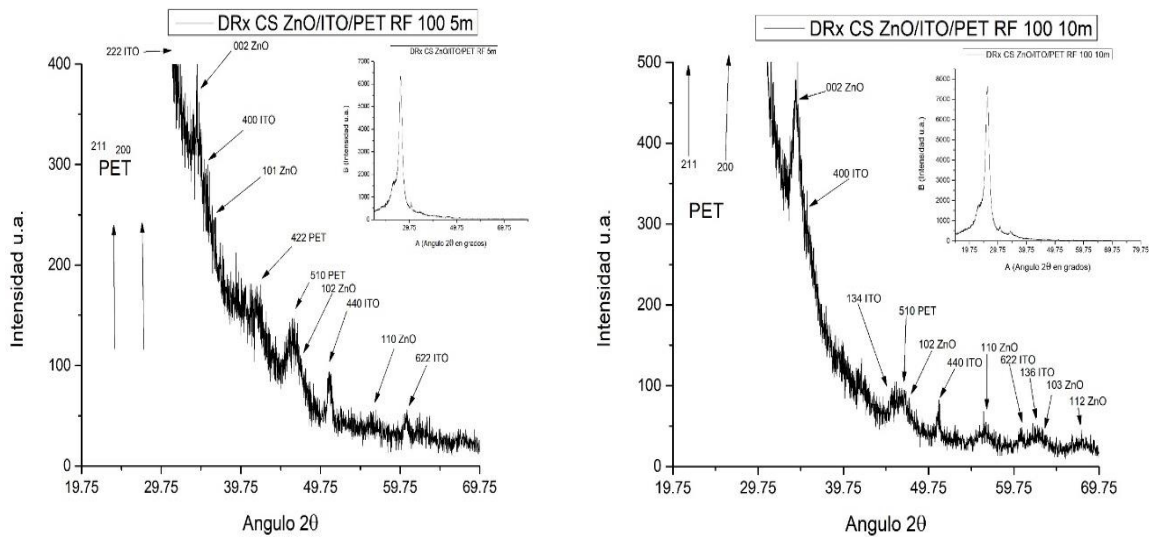
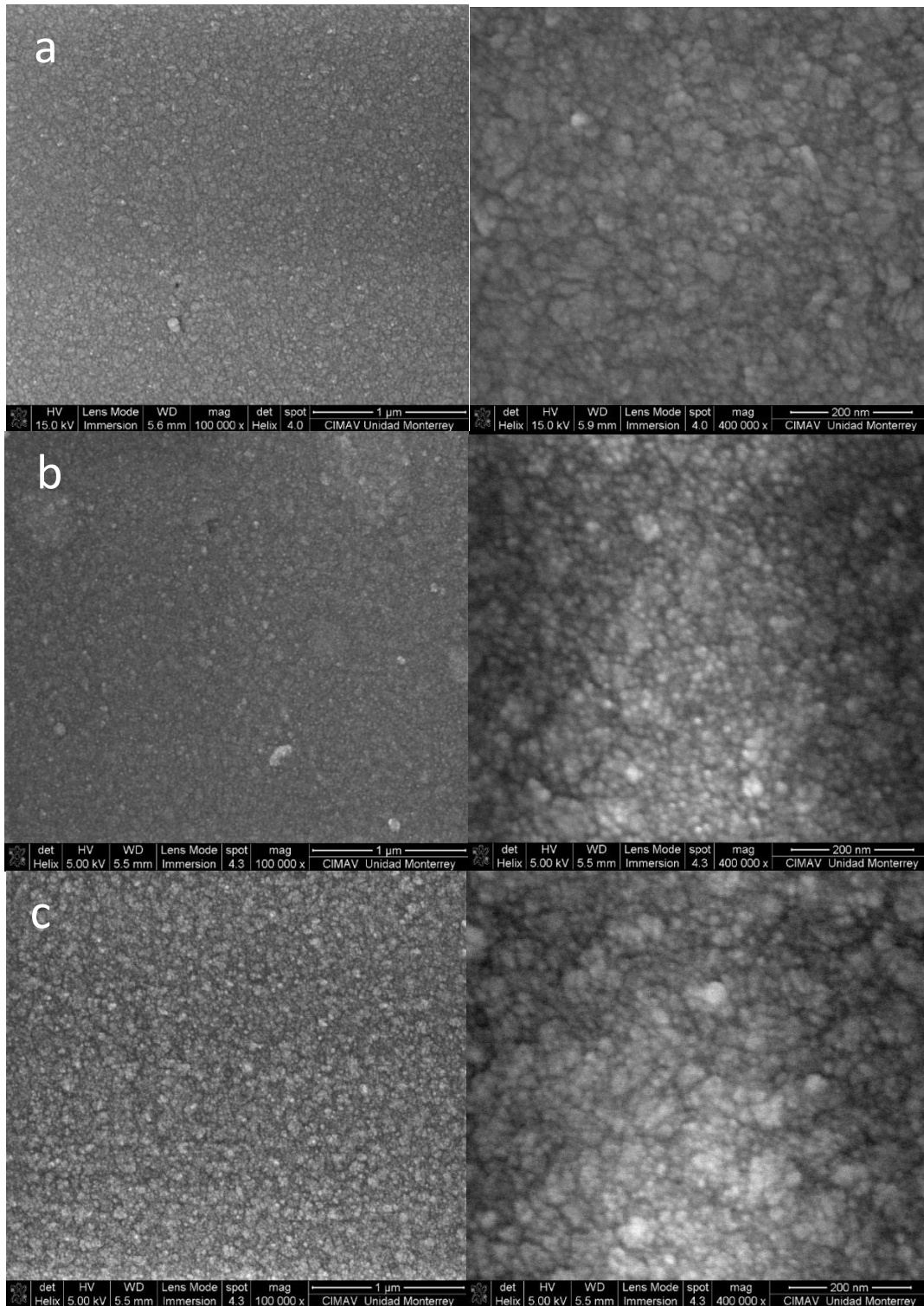


Figura 4.24 Patrones de difracción de las capas semillas de ZnO/ITO/PET depositadas a 5 y 10 min respectivamente.

En la Figura 4.25 se muestran las micrografías de SEM de las capas semilla de ZnO/ITO/PET depositadas por la técnica de erosión iónica donde se varió el tiempo de depósito a una presión de Ar de 100sccm. Al igual que los resultados anteriores se obtuvo un depósito homogéneo cuyo valor promedio del diámetro de las semillas fue de 13 nm.





*Figura 4.25 Micrografía se SEM de las capas semilla de ZnO/ITO/PET depositada por erosión iónica a 100sccm de Ar variando los tiempos de depósitos: a) 15 min y b) 10 min y c) min*

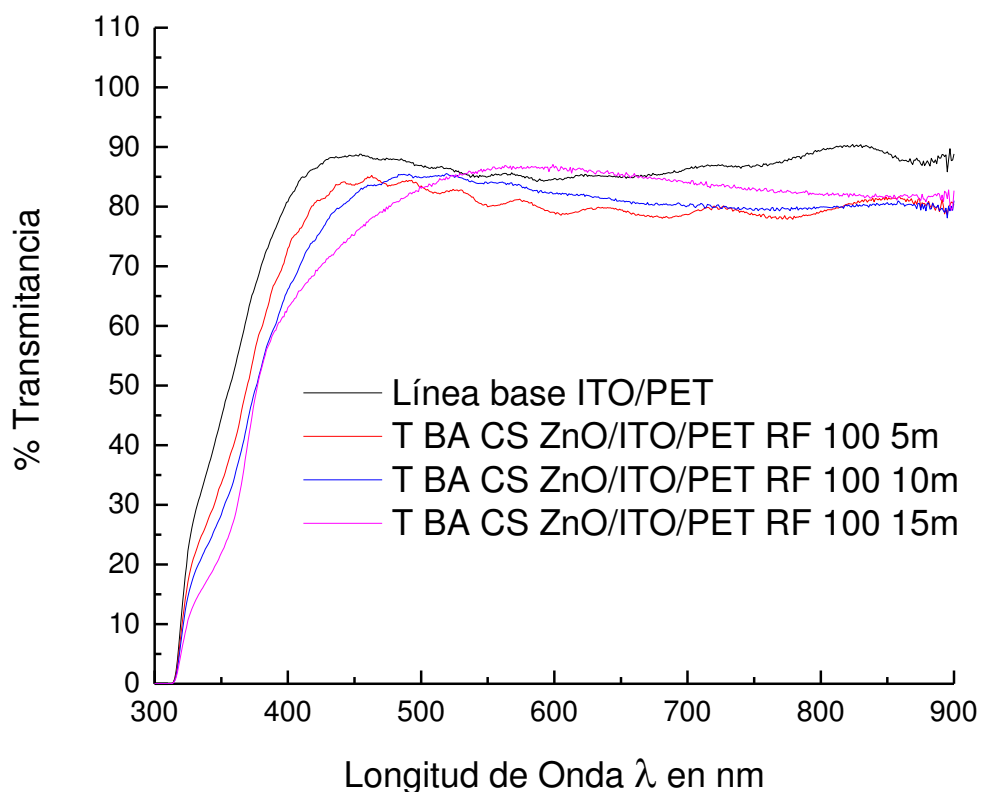


Figura 4.26 Patrón UV-VIS de las capas semilla de ZnO/ITO/PET depositadas por erosión iónica a 100 sccm de Argón.

En la Figura 4.26 se muestra el comportamiento de la Transmitancia de las capas semilla de ZnO/ITO/PET depositadas a un flujo de 100 sccm y variando los tiempos de depósitos. En todos los casos se observa que una transmisión de la luz mayor al 80% lo cual es bastante aceptable para el propósito buscado, ya que están muy similar a la línea base (ITO/PET). Una observación interesante, es que al igual que en las

mezclas de 60/40 y 80/20, en los depósitos de mayor tiempo, aumenta la cristalinidad del ZnO, con ello aumentando ligeramente el % de Transmitancia.

### **4.3 Síntesis de Nanovarillas de ZnO por el método de Solvotermal sobre Capa Semilla depositadas por la técnica de Erosión Iónica**

En la siguiente sección expondremos los resultados de DRX, SEM y UV-VIS de todos los Nanovarillas de ZnO sintetizados por el método de Solvotermal sobre capas semilla de ZnO/ITO/Vidrio. No obstante de los resultados obtenidos en las secciones anteriores, decidimos hacer el estudio sobre todas las capas semillas de ZnO/ITO/Vidrio. No está de más recordar que nuestro objetivo es crecer Nanovarillas de ZnO verticales y cuya razón-aspecto sea la mejor.

#### **4.3.1.- Síntesis de Nanovarillas de ZnO sobre capa semilla de ZnO/ITO/Vidrio depositadas por la técnica Erosión Iónica.**

En la Figura 4.27 se muestran todos los patrones de difracción de las Nanovarillas ZnO crecidas sobre capas semillas ZnO/ITO/Vidrio variando las condiciones de mezcla de los gases Ar/O<sub>2</sub> y los tiempos de depósito.

En todos los casos se observaron los planos característicos del ZnO. En el caso de las Nanovarillas de ZnO sintetizada sobre la capa semilla de ZnO/ITO/Vidrio a 15 min de depósitos con mezclas de Ar/O<sub>2</sub> (60/40), predomina el crecimiento en la dirección (002), lo cual corrobora que las Nanovarillas de ZnO están completamente alineadas verticalmente dando cumplimiento al objetivo trazado en la tesis. Resultados similares se observa en las Nanovarillas de ZnO sintetizadas sobre capas semillas de ZnO/ITO/Vidrio depositadas sobre capas semillas de ZnO con una mezcla de Ar/O<sub>2</sub> de 80/20 y sin mezcla de gases con 100 sccm de Ar a 5 min de depósitos.

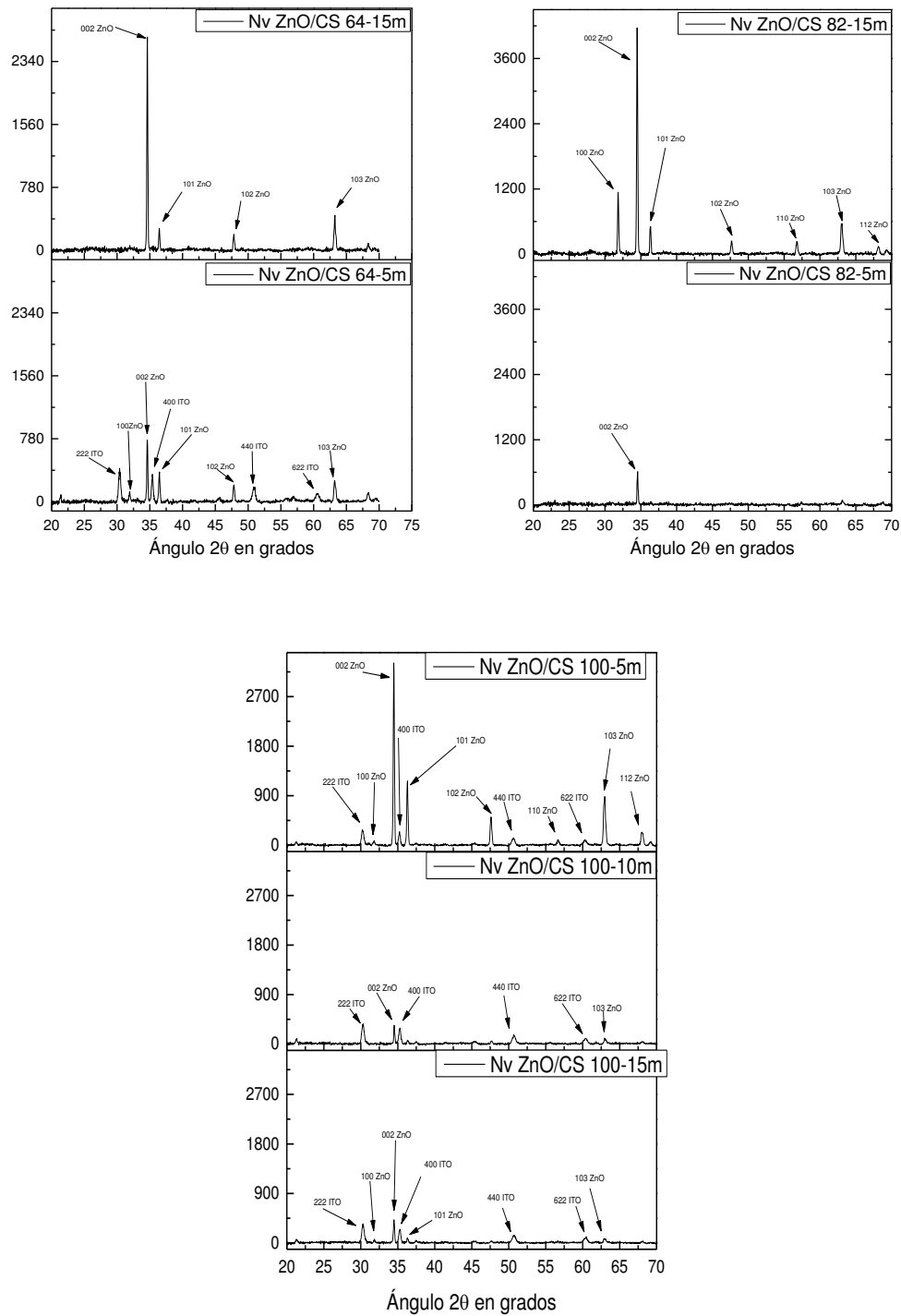


Figura 4.27 Difracción de Rayos X de las Nanovarillas de ZnO depositadas sobre capas semilla ZnO/ITO/Vidrio, variando los tiempos de depósitos y las mezclas de Ar/O<sub>2</sub>

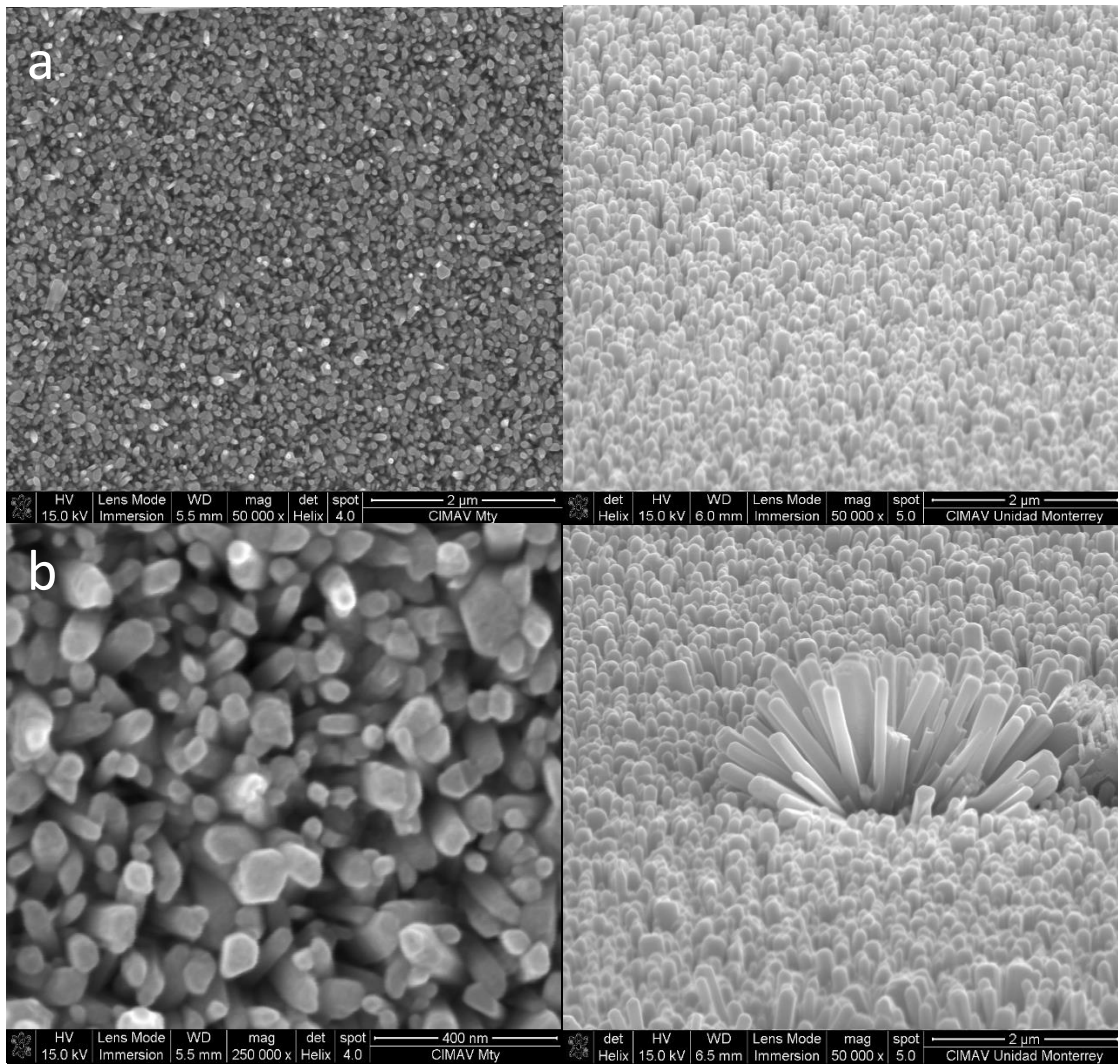


Figura 4.28 Micrografía de SEM de las Nanovarillas de ZnO/ITO/Vidrio crecidas con una mezcla de gases de Ar/O<sub>2</sub> de 60/40 sccm a diferentes tiempos de depósito: a) 5 min y c) 15 min respectivamente.

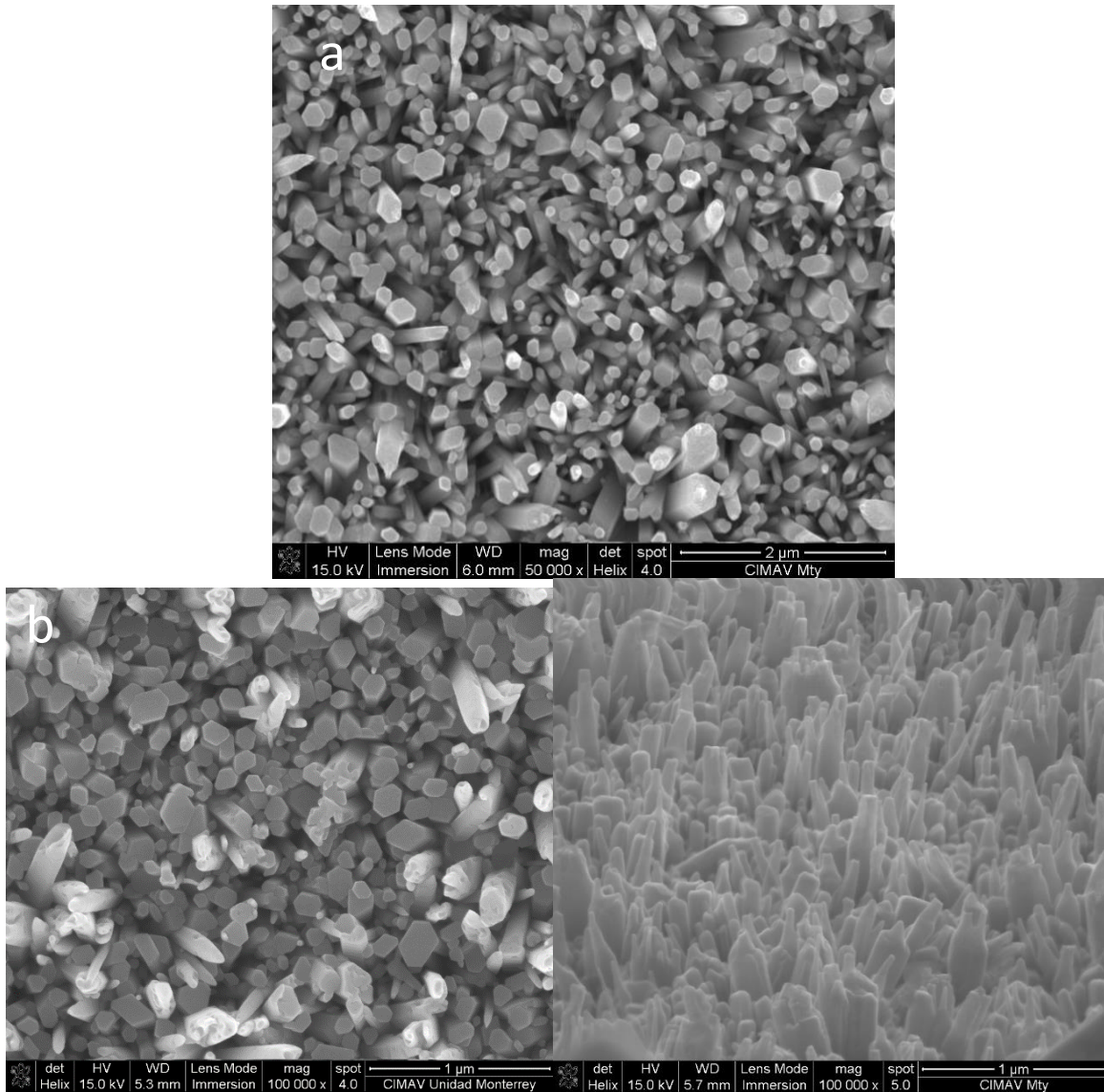


Figura 4.29 Micrografía de SEM de las Nanovarillas de ZnO/ITO/Vidrio crecidas con una mezcla de gases de Ar/O<sub>2</sub> de 80/20 sccm depositadas a diferentes tiempos: a) 5 min y c) 15 min respectivamente.



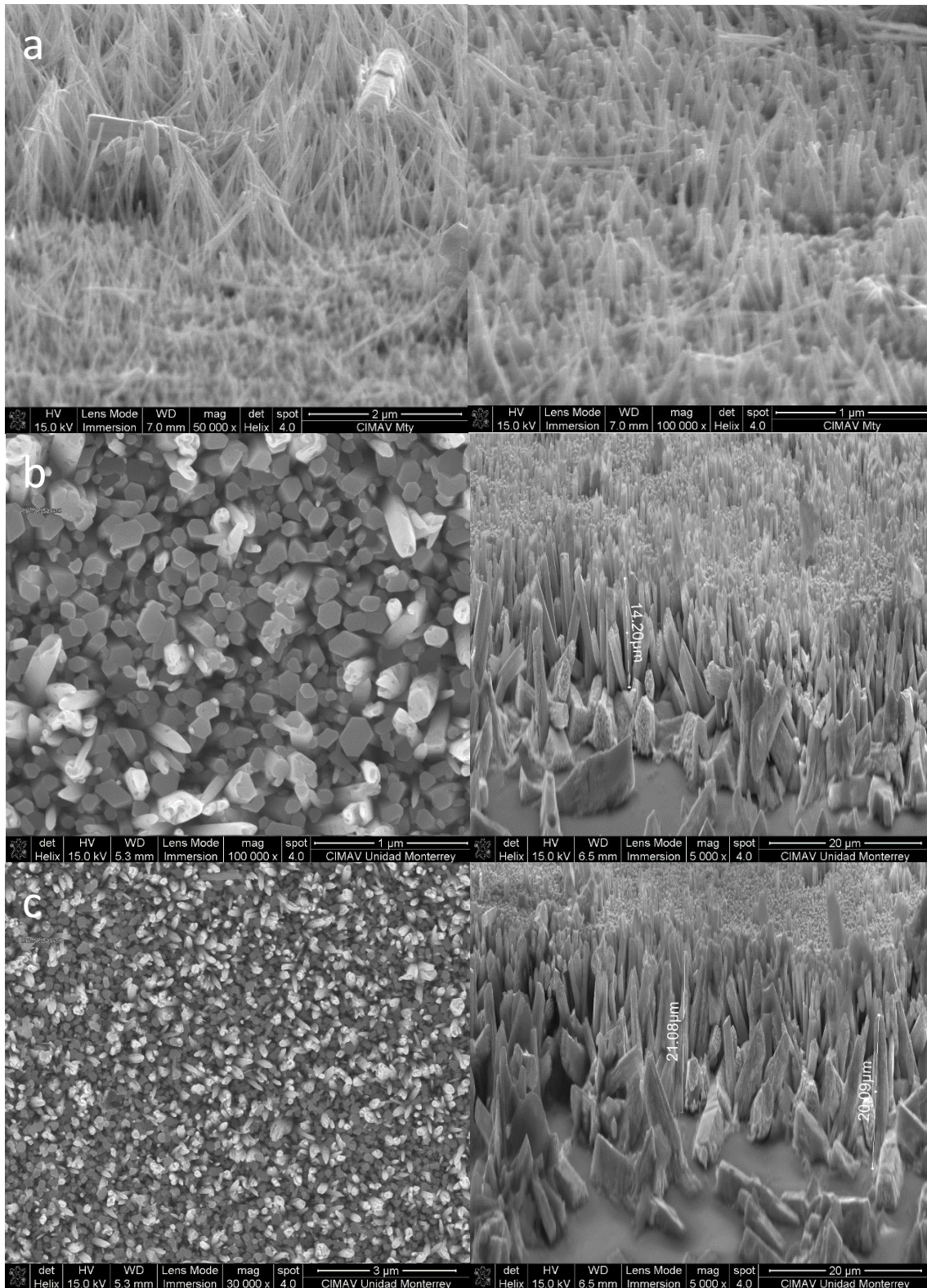
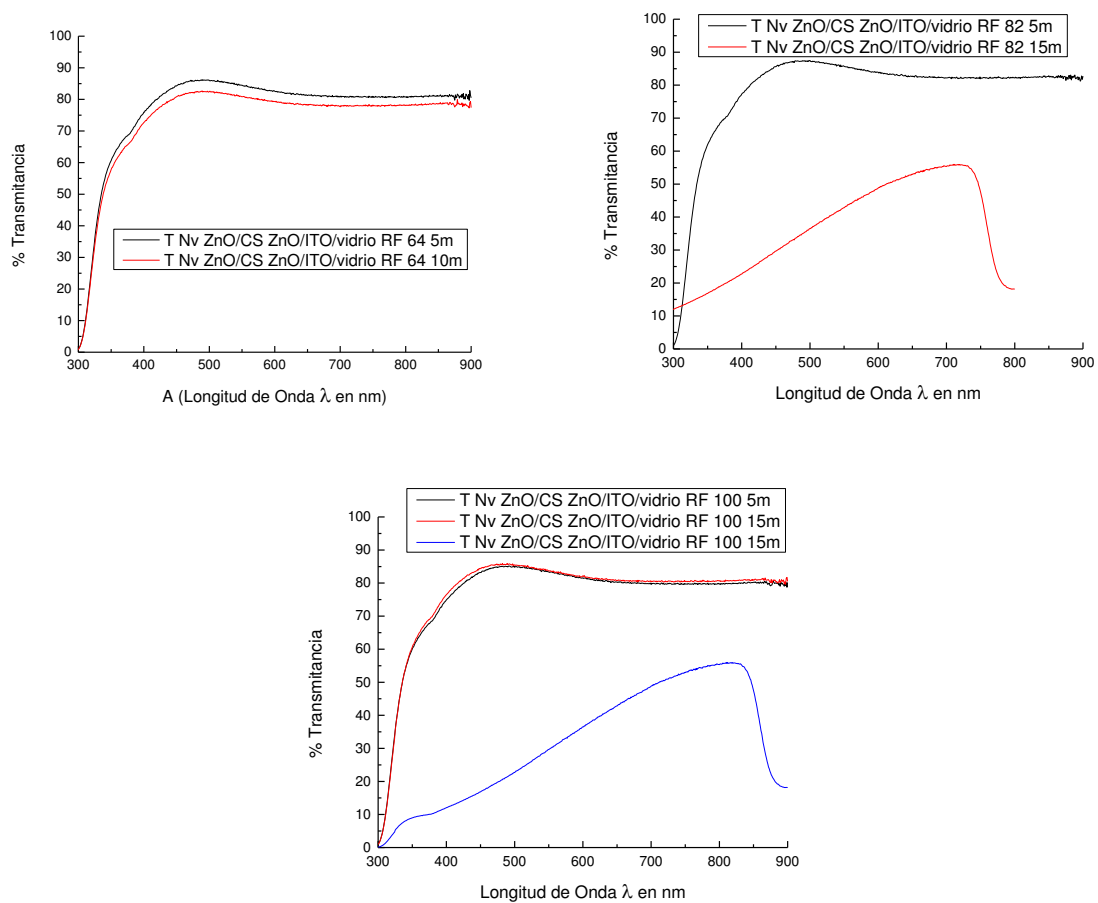


Figura 4.30 Micrografía de SEM de las Nanovarillas de ZnO/ITO/Vidrio crecidas con 100 sccm de Ar depositadas a diferentes tiempos: a) 5 min, b) 10 min y c) 15 min respectivamente.

En las Figuras 4.28, 4.29 y 4.30 se muestran las micrografías de SEM de las Nanovarillas de ZnO crecidas sobre ITO/Vidrio por la técnica de erosión iónica, depositadas a diferentes tiempos. Como se puede apreciar, se favorece el crecimiento vertical en todos los casos. Eso significa que las condiciones de depósitos que se usaron para la capas semillas, fueron favorables para el crecimiento de las Nanovarillas de ZnO verticalmente. En el caso de las Nanovarillas de ZnO crecidas con una mezcla de gases de Ar/O<sub>2</sub> de 60/40 de sccm se observan más redondeadas que las Nanovarillas de ZnO sin mezcla de gases es decir a 100 sccm de Ar, cuyas Nanovarillas de ZnO son en formas de agujas de 20 μm de altura. Podemos concluir que las Nanovarillas de ZnO crecidas sobre capas semillas de ZnO/ITO/Vidrio en la que no se utilizó mezcla de gases, son las que mejores razón-aspecto tiene, lo cual responde al objetivo inicialmente planteado en el inicio de la tesis. Aunque es notorio destacar que las Nanovarillas de ZnO crecidas sobre las capas semilla de ZnO/ITO/Vidrio a 5 min de depósito sin mezcla de gases, con un flujo de 100 sccm de Ar, se observan los llamados Nanobosques, los cuales están asociados a un fenómeno conocido como crecimiento preferencial jerárquico denominado Nanovarillas "Arboladas".[95] Como se menciona en la Referencia, este fenómeno favorece que se incremente significativamente la eficiencia de conversión en una celda solar.

En la Figura 4.31 se muestran los patrones UV-VIS de todas las Nanovarillas de ZnO sintetizadas sobre capa semillas de ZnO/ITO/Vidrio depositadas en las diferentes condiciones de depósitos que hemos ido analizando en esta sección





*Figura 4.31 Espectros de UV-VIS de las Nanovarillas de ZnO sintetizadas por el método Solvotermal*

Teniendo en cuenta que en la Figura 4.30 a), donde se observan los Nanobosques de ZnO, permite tener mejores valores de transmitancia que el resto de las Nanovarillas de ZnO depositadas sobre capas semillas ZnO/ITO/Vidrio a mayores tiempos de depósitos. Se puede afirmar [95], entonces que el área superficial se mejora considerablemente y permite entonces una mayor eficiencia de la tinta sensibilizante ya que aumenta la recolección de fotones, así como la recombinación de cargas

(electrón-hueco) a lo largo de la multigeneración de las ramas de los Nanobosques de ZnO.

#### **4.4.- Resultados y discusión de la Síntesis de Nanovarillas de ZnO, a gran escala, por Descomposición Térmica Asistida por Microondas (DTAM).**

En presencia de Grafito, se produce una descomposición térmica en el método **DTAM**, mediante el calentamiento por microondas. En este método, se separaron los materiales precursores, de los productos de reacción en un recipiente de cuarzo interno con capacidad aproximada de un litro, el cual denominamos Zona de reacción y un recipiente de cuarzo externo al cual le llamamos Zona de Nucleación, acumulación y crecimiento. Esto permitió, separar los productos de la reacción con el fin de evitar cualquier contaminación debido al grafito residual. Con un flujo constante de 5 sccm de Oxígeno, el cual concede un vapor rico en especies de Oxígeno, para prevenir la formación de vacantes de estos elementos residuales. Es muy probable que este fenómeno, sea la fuerza impulsora del crecimiento preferencial en una dirección que no sea la (001) por lo cual se generan Nanoestructuras de ZnO hexagonal la típica Wurtzita [96]. En el recipiente exterior, se obtuvo un material blanco esponjoso como si fuera algodón, siempre permaneciendo la potencia, alrededor de 1000 W, ya que por debajo de este valor no se pudieron obtener las Nanovarillas (Nv) de ZnO, además de que el tiempo de reacción no fue mayor de 3 minutos, y fue suficiente para completar la reacción del material. El Grafito, fue añadido para facilitar la evaporación de los productos y promover una descomposición reductora del material de partida.

Los resultados experimentales se muestran en las Figuras 4.32. Las imágenes revelaron varios materiales sintetizados que se recogieron en las diferentes zonas descritas en el procedimiento experimental (sección 3.4, capítulo anterior) (**M1**, **M3** y **M4**). Las imágenes mostradas en las Figuras 4.32 a y b corresponden a las muestras **M4** y **M3**, respectivamente. La Figura 4.32 c corresponde a una imagen SEM de ampliación baja, donde es posible observar Nv de ZnO obtenidas en el recipiente interior (muestra **M3**).

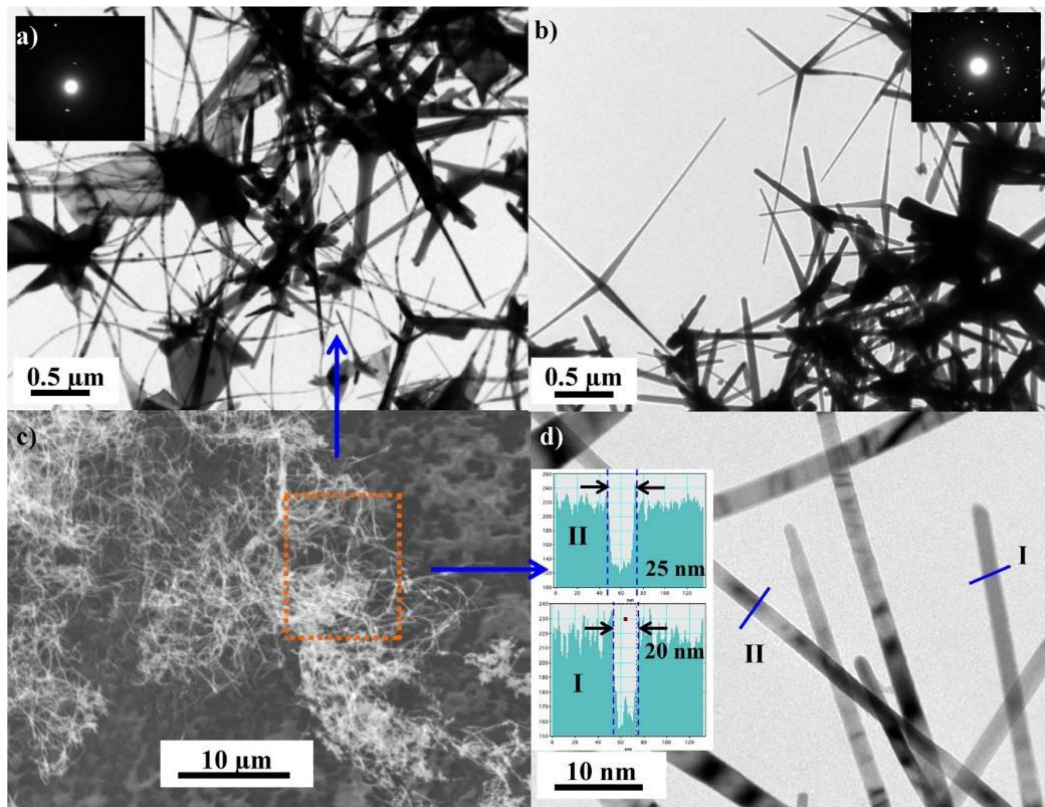


Fig. 4.32 Micrografías de ZnO-Nvs obtenidas por DTAM. **a)**, **c)** y **d)** Imágenes de ZnO-Nvs correspondientes a la muestra **M3** (recipiente interior). **b)** ZnO-Nvs correspondientes a la muestra **M4** (tubo de cuarzo 20 cm). En ambas muestras, los tamaños y morfologías de los Nvs fueron similares, su diámetro varió entre 20 y 100 nm.

Estas Nanovarillas, presentaron forma de tetrápodo, con diámetros entre 20nm a 100nm. Las Nv de ZnO, obtenidas presentaron forma irregular con algunas partes más delgadas y más anchas. Además, ambas muestras (**M3** y **M4**) presentaron características morfológicas similares. Este tipo de estructura se encuentra comúnmente en la síntesis de las nanoestructuras, de ZnO, obtenidas por el método físico [97] o métodos químicos [98]; por una relación óptima entre el Zn y el O, en fase de vapor durante el proceso de síntesis.

Las figuras 4.33 c y d muestran las Nv de ZnO correspondientes a la muestra M1. La imagen de baja ampliación (figura 4.33c) demuestra que mediante el método **DTAM** es posible obtener un alto porcentaje de Nvs. Esto fue corroborado por el análisis del material producido en el recipiente exterior. Las Nv de ZnO mostraron diámetros entre 20 nm y 70 nm (Fig. 4.33d). Sin embargo, algunas de ellas no eran uniformes, observándose zonas más anchas o más delgadas con diámetros que varían de 70 nm a 100 nm y entre 15 nm a 20 nm, respectivamente. La longitud de las Nv de ZnO varió de 5 a 10  $\mu\text{m}$ . En el proceso de síntesis, el gas precursor transporta el vapor al recipiente exterior, provisto de una válvula de filtro de grafito, para evitar el flujo de salida del material sintetizado. El material total recogido en este recipiente (**M1**) corresponde al 80% del material inicial. El resto 20% permanece en el recipiente interior, en el recipiente del material precursor y en el tubo de interconexión de cuarzo (**M2, M3, M4**). Este material no utilizado puede reprocesarse mejorando hasta un 95% de la cantidad obtenida de Nv.

La Figura 4.33a mostró el análisis de EDS realizado a los Nv de la muestra **M1**. Los espectros mostraron los picos característicos de Zn (L), Zn (K) y Oxígeno O (K). El

grafito observado en el análisis corresponde a la rejilla donde se colocaron las muestras. Esto fue corroborado por el análisis XRD, donde la señal de grafito (carbono) no se observó (Figura 4.34). El material precursor utilizado en la síntesis se presenta en la figura 4.34b, donde el tamaño de las partículas reveló una dispersión entre 0,2 y 0,7  $\mu\text{m}$ . Durante la reacción, el polvo de ZnO se descompone en presencia de grafito, para producir las nanovarillas mostrados en la figura 4.34d.

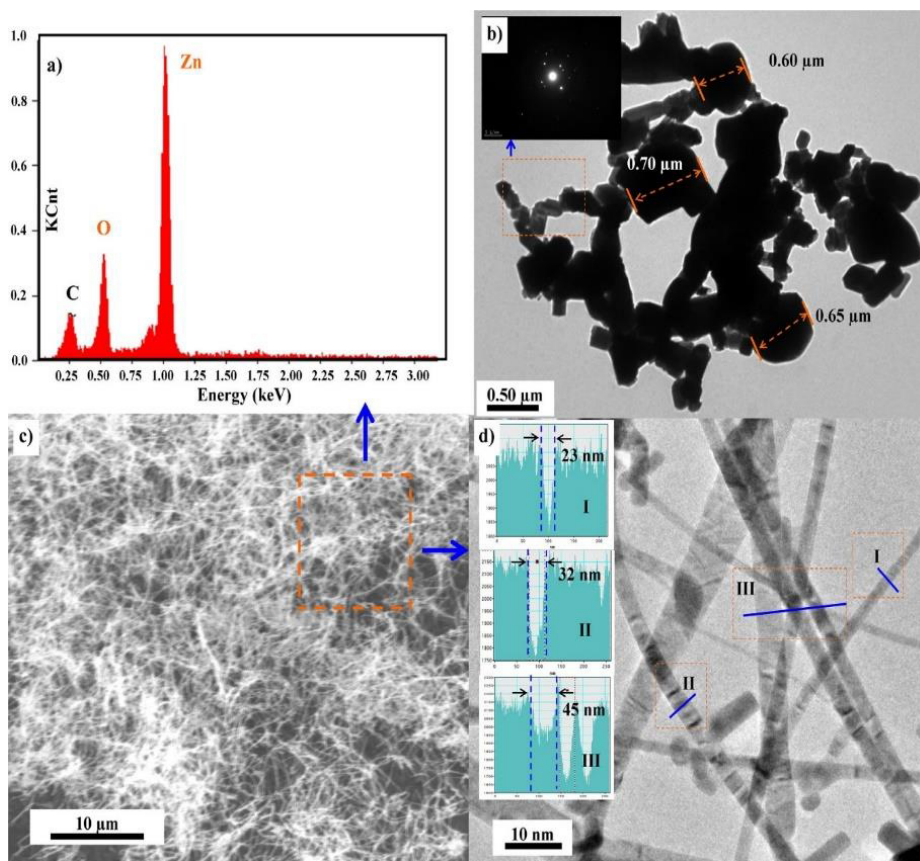


Figura. 4.34. **c)** Imagen STEM de baja magnificación donde se muestra la gran cantidad de ZnO-Nvs obtenida en la **cámara de acumulación (muestra M4)**. **a) EDX de NWs mostrado en "C"** .**b) Micrografía de material precursor (polvo de ZnO)** utilizado en la reacción por DTAM. **d)** micrografía de TEM de Nvs obtenida donde se pueden ver los diámetros de ZnO-Nvs.

Se realizaron varios análisis DRx en diferentes zonas, con el fin de estudiar la pureza del material obtenido y su estructura. El análisis DRx se presenta en la Figura 4.34, mostrando que las muestras **M1** (recogidas en el recipiente exterior) corresponden claramente a ZnO con una estructura de tipo wurtzita hexagonal (JCPDS 75-0576) ( $a = 0,3249 \text{ nm}$ ,  $c = 0,5205 \text{ nm}$ ) [99]. Como se mencionó arriba, la muestra no se contaminó con grafito, ya que los picos de grafito no se observaron en el análisis de DRx. Las muestras **M3** y **M4** también corresponden a los nanovarillas de ZnO, como fue corroborado por los picos de ZnO en los espectros. Sin embargo, estas muestras fueron contaminadas con grafito en el proceso de síntesis

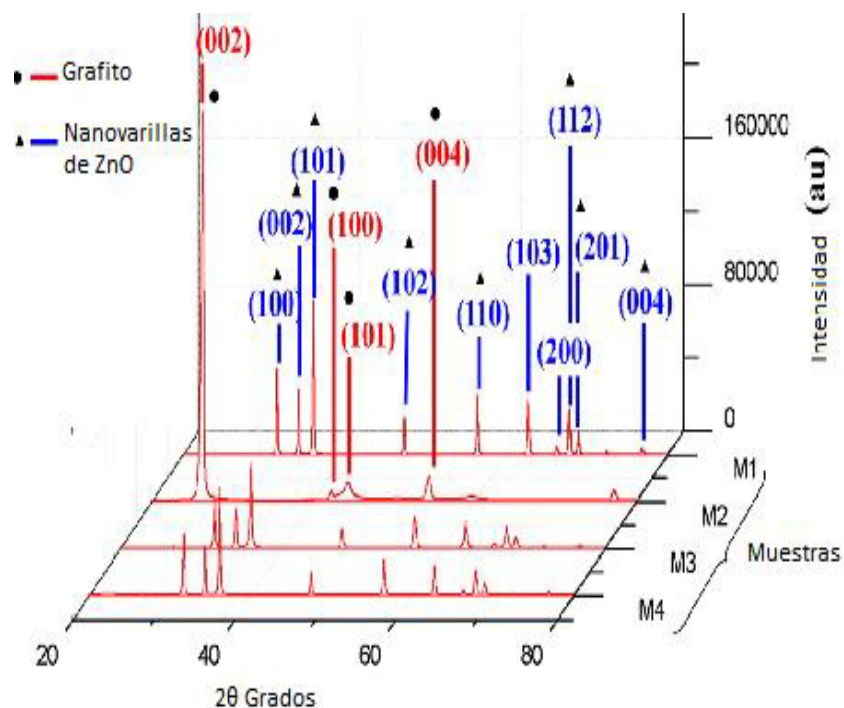


Figura 4.34 DRx de Nanovarillas (Nvs) de ZnO obtenidas a 1000 W en el sistema de reacción. Las muestras (**M1-M4**) se recogieron de diferentes partes del reactor como se muestra en la Figura 3.2.

Los espectros mostrados en la Figura 4.34, revelaron picos de grafito, verificando la contaminación de las muestras. Además, esto podría confirmarse por el color de las muestras (**M1**, **M2**, **M3** y **M4**) mostradas en la figura 4.35. La figura mostró el aspecto de las muestras después del proceso de reacción, donde las muestras **M3** y **M4** mostraron un gris claro indicando alguna contaminación de grafito en comparación con **M1**, que presentó un material blanco esponjoso parecido al algodón (sin contaminación de grafito).

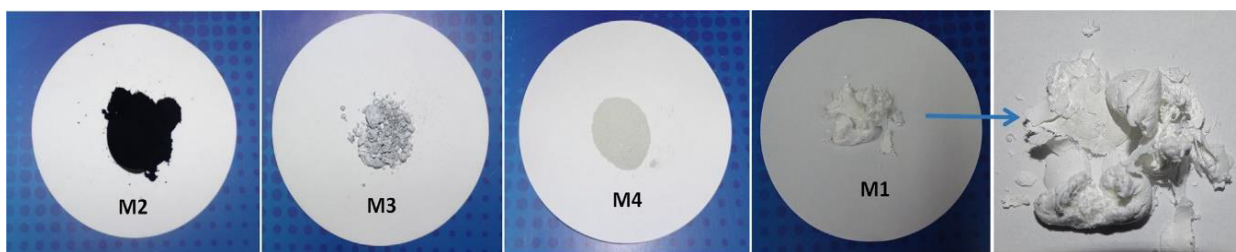


Figura. 4.36 Imágenes de las muestras de las diversas zonas del reactor. Se puede observar que la muestra **M1** correspondiente al recipiente interior y es más limpia que las otras y de tal forma, que parece algodón.

La imagen TEM de alta resolución tomada de la porción cuadrada de la figura 4.37b muestra claramente las franjas de los planos de ZnO (001) con la separación interplanar de aproximadamente 0,52 nm y confirma la cristalinidad única con el crecimiento preferencial en la dirección [001] (Figura. 4.37c).



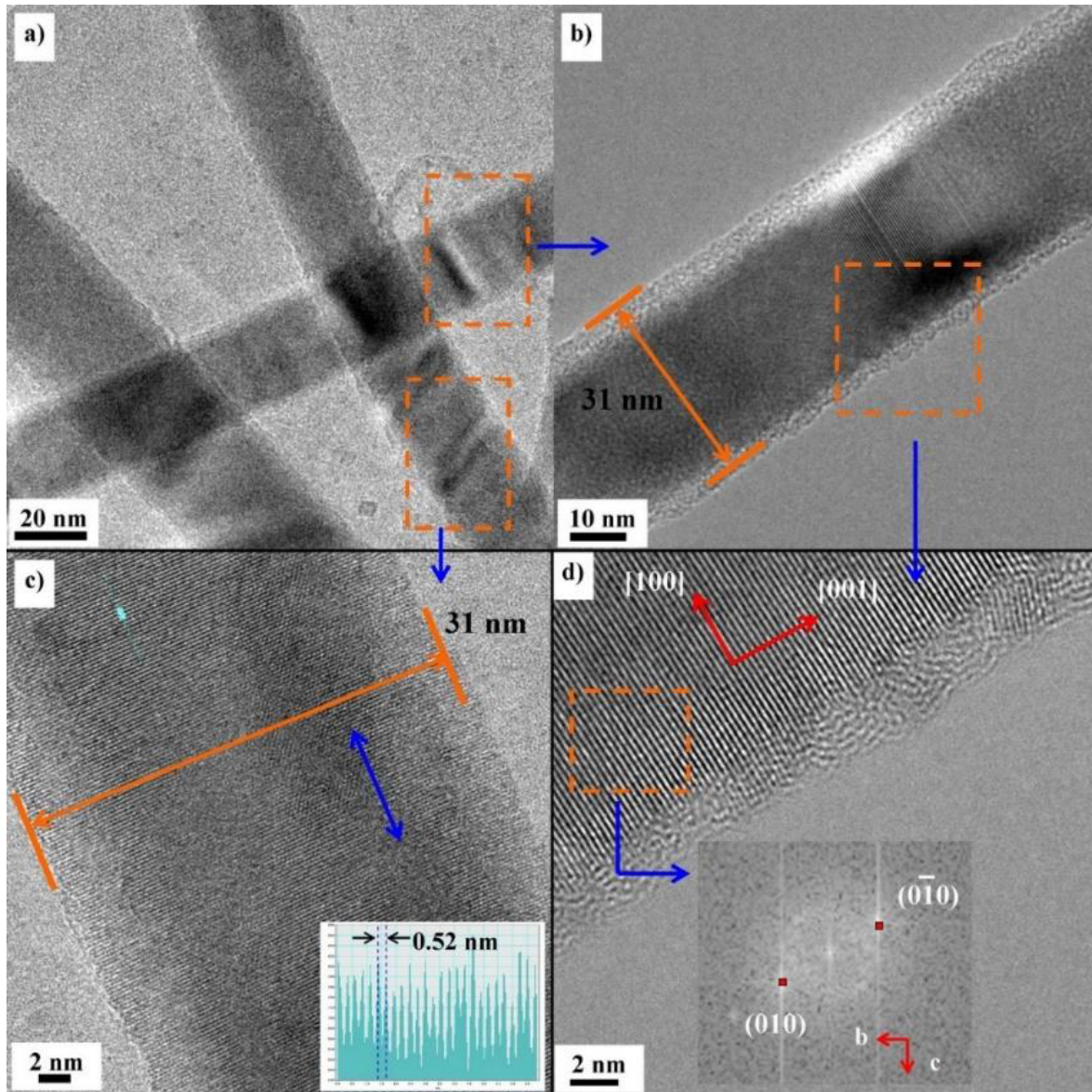


Figura 4.37. **a)** Análisis de TEM de Alta Resolución (HRTEM) de ZnO-Nvs. **b)** y **c)** Imagen de alta magnificación en la que se muestran los espesores de las nanovarillas. **c)** Distancia interplanar 0,52 nm. **d)** imagen HRTEM y una sección FFT de nanovarillas, que indican una dirección de crecimiento a lo largo de (001)



# Capítulo 5

## Conclusiones Generales

Nanovarillas de ZnO sintetizadas por el método Solvotermal sobre capas semillas de ZnO

- Se obtuvieron las capas semillas ZnO/ITO/Vidrio por las técnicas de deposición de capas atómicas (ALD) y por Erosión Iónica, estas fueron caracterizadas por DRX y SEM mostraron una buena cristalinidad.
- En caso de las capas semillas de ZnO/ITO/Vidrio depositadas por ALD la que mejor resultados mostró, fue a la que se le realizó tratamiento térmico a 600°C donde se favoreció el crecimiento en la dirección (002) siendo ideal para el crecimiento de las Nanovarillas de ZnO verticales y con buena razón-aspecto.
- Por el método de Erosión Iónica se obtuvieron capas semillas de ZnO/ITO/Vidrio utilizando varias mezclas de Ar/O<sub>2</sub> (60/40 y 80/20) sccm y con puro Ar sccm y varios tiempos de depósitos (5, 10 y 15 min). En todas las capas observó un crecimiento homogéneo y orientado en la dirección preferencial (002) de la estructura Wurtzita y este se fue incrementando en la medida que se incrementó el tiempo de depósito.
- Teniendo en cuenta las capas semillas ZnO/ITO/Vidrio depositadas por ALD y por Erosión Iónica, se realizaron crecimientos de Nanovarillas de ZnO por el método de Solvotermal obteniendo como resultados excelentes Nanovarillas de ZnO orientadas verticalmente y con buena razón-aspecto.
- Cabe señalar que las Nanovarillas de ZnO crecidas sobre capas semillas de ZnO/ITO/Vidrio por el método de Erosión Iónica sin utilizar mezcla de gases, es

decir con 100 sccm, son en formas de agujas de 20 $\mu$ m de altura con la mejor razón-aspecto, lo cual responde al objetivo principal de nuestra tesis.

- No obstante es necesario destacar que las Nanovarillas de ZnO, sintetizadas sobre capas semillas de ZnO/ITO/Vidrio con solo 5 minutos de depósito con puro Argón, mostraron un crecimiento de los llamados Nanobosques, los cuales están asociados al fenómeno de un alto crecimiento preferencial denominado nanovarillas “Arboladas”. Es conocido en la literatura que esta forma de crecimiento de las Nanovarillas de ZnO favorece significativamente la eficiencia de conversión de las celdas solares [100].
- A todas las Nanovarillas de ZnO sintetizadas por el método Solvotermal se le realizó un estudio de UV-VIS, mostrando valores de Transmitancia entre el 60 al 90 por ciento.
- En el caso de las Nanovarillas de ZnO que fueron sintetizadas sobre las capas semillas con puro Argón a 5 minutos, donde se observaron los Nanobosques, los valores de transmitancia fueron los mejores que el resto, esto se debe a que el área superficial de las Nanovarillas de ZnO mejora considerablemente y permite entonces una mayor eficiencia de la tinta sensibilizante ya que aumenta la recolección de fotones, así como la recombinación de cargas (electrón-hueco).
- Las nanovarillas de ZnO se pueden sintetizar independientemente o sintetizarse en ciertos sustratos. Sin embargo, un crecimiento alineado verticalmente sobre un sustrato, tiene más ventajas en aplicaciones fotocatalíticas, pero principalmente aquellas Nanovarillas, con alta razón-

aspecto, como se menciona al inicio de este trabajo, para buscar una mayor área de contacto con la tinta sensibilizante.

- El área superficial total de las Nanovarillas de ZnO, lo determina principalmente la tasa de crecimiento y la densidad por unidad de área, se observó que la morfología de las Nanovarillas está influenciada fuertemente por el tipo de capa semilla, esto es, el espesor, el método y tiempo de depósito y la mezcla de gases y el diámetro de las semillas. Hay una gran diferencia, entre las Nanovarillas sintetizadas con una capa semilla cultivada a menor tiempo que las Nanovarillas sintetizadas sobre una capa semilla cultivada a mayor tiempo. Lo que indica que una Capa semilla cultivada a menor tiempo y con semillas de menor diámetro pero con una fuerte orientación en la dirección (002), producirá nanovarillas más delgadas y como se estableció en un principio de este trabajo, a menor diámetro más densidad y mayor área efectiva de la tinta sensibilizante, lo que provocará una mayor captura de fotones efectivos y con ello una mejor eficiencia en los dispositivos fotoeléctricos.
- Los métodos de síntesis utilizados en este estudio van desde lo más simple hasta algunos métodos híbridos con mayor trabajo y por lo mismo mayor control de los procesos, con los resultados descritos, habiendo obtenido Nanovarillas de excelente calidad con Capa Semilla de ALD, pero con diámetros mayores, que con la Capa semilla depositada con método de Erosión Iónica obteniendo Nanovarillas de ZnO agrupadas en lotes con diámetros delgados “Nanoagujas y el porcentaje de producción de material es significativamente mayor, en comparación con otros métodos reportados, para la síntesis de las nanoestructuras de ZnO 1D.

## Nanovarillas sintetizadas de ZnO sintetizada por el método de Descomposición Térmica Asistida por Microondas

- Las Nanovarillas de ZnO han sido sintetizados por el método de Descomposición Térmica Asistida por Microondas (**DTAM**), que es reproducible, barato, simple y tiene un porcentaje de producción de material por encima del 95% y no excede de 3 minutos el proceso.
- El método **DTAM** no utiliza otros precursores diferentes sólo ZnO; por lo tanto, la superficie de las nanovarillas de ZnO, no es pasivada
- **DTAM** no requiere ninguna molécula precursora de crecimiento preferencial para obtener las Nanovarillas de ZnO y esta no es pasiva la superficie de las Nanovarillas con residuos de reacción u otros contaminantes.
- La síntesis depende de la potencia del horno de microondas porque las Nanovarillas se obtienen sólo con potencia superior a 1000 W, con menores poderes la evaporación del material precursor no se logra.
- El diámetro de las Nanovarillas, osciló entre 20 y 70 nm y su longitud entre 1 y 15  $\mu\text{m}$ . Las dimensiones de las Nanovarillas de ZnO eran independientes del sistema de potencia y del tiempo de reacción
- Las Nanovarillas tenían una estructura de tipo wurtzita hexagonal de ZnO, completamente cristalinos y crecen en la dirección (001) y su área de superficie era 20 veces más alta que la ZnO comercial utilizada en la síntesis.

## Referencias:

- 1.- M Wackernagel, Nuestra huella ecológica: Reduciendo el impacto humano sobre la TierraÑ WE Rees – 2001
- 2.- EG Pérez - Estado del ambiente y contaminación ambiente 2001: servicio.bc.uc.edu
- 3- Sylvia Uval “El Hombre depredador de la Naturaleza” 28/10/2008 revista Barómetro Internacional.
- 4.- <http://www.iea.org/newsroom/news/2016/november/world-energy-outlook-2016.html>
- 5.- Enrique Amorocho Cortés y Germán Oliveros Villamizar “Apuntes sobre energía y recursos energéticos” Universidad Autónoma de Bucaramanga primera edición año 2000.
6. - BYBEE, R. (1991). Planet Earth in Crisis: How Should Science Educators Respond, The American Biology Teacher, 53(3), 146-153.
- 7.- CALVO ROY, A. y FERNÁNDEZ BAYO, I. (2002). Misión Verde: ¡Salva tu planeta! Madrid: Ediciones SM.
- 8.- H Ulloa, H Rudnick, E Recordón - 2008 - [ing.puc.cl](http://ing.puc.cl) “Evaluación comparativa de centrales de energía renovable”
- 9.- MP Barrera - 2009 - [intranet.tandar.cnea.gov.ar](http://intranet.tandar.cnea.gov.ar) “Simulación y caracterización de celdas solares multijuntura y de silicio cristalino para aplicaciones espaciales”
- 10.- National Renewable Energy Lab (NREL) de USA: 2016
- 11.- Abal-Durañona.- 2013 ISBN: 978-9974-0-0910-3 “Manual Técnico de Energía Solar Térmica” Editado por URU
- 12.- El oro solar y otras fuentes de energía: J Tonda – 1993
- 13.- Simulación y caracterización de celdas solares multijuntura y de silicio cristalino para aplicaciones espaciales: MP Barrera – 2009
- 14.- El efecto de la atmósfera en la atenuación del poder eritemático de la radiación solar ultravioleta: J Lorente, Á Redaño, X de Cabo, B Codina, 2014
- 15.- Notas sobre radiación solar: HG Gallegos - Universidad Nacional de Lujan 2004
- 16.- Masa de aire | PVEducation: [pveducation.org/es/node/802](http://pveducation.org/es/node/802)

- 17.- La historia de la energía solar fotovoltaica: sitiosolar.com, 2016
- 18.- Eiseberg-Resnick- "Física Cuántica" Limusa Wiley -2009 ISBN: 978-968-18-0419-0
19. - B O'regan, M Grätzel - nature, 1991 "A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films"
- 20.- Energía – Las Celdas Solares de Grätzel.- ciencia y salud España: 2009
- 21.-J.A. Diffie and W.A. Beckman, "Solar Engineering of Thermal Processes" Wiley 2009 p 908
22. - "Nanostructures of zinc oxide, materials today": Zhong Lin Wang, June 2004
- 23.- "Structural and spectroscopic Characteristics of ZnO and ZnO:Er<sup>3+</sup> nanostructures"; A. K. Pradman, Kai Zhang, G. B. Loutts, U. N. Roy, Y Cui and A. Burger; J. Physcondens Matter 16, 7123-7129 (2004)
- 24.- Energía Solar: Células Solares de Silicio:  
[www.scienceinschool.org/es/2012/issue23/solar](http://www.scienceinschool.org/es/2012/issue23/solar)
- 25.- Smart Grid, Fundamentos, Tecnologías y Aplicaciones: Osvaldo M./Rommel Vinci. ISBN: 978-607481736-2
- 26.- Tipos de paneles fotovoltaicos, Energías Renovables,  
[www.energiasrenovablesinfo.com](http://www.energiasrenovablesinfo.com) 2014
- 27.- Avances Recientes Y Monitoreo De Celdas Solares Foto electroquímicas: E Rocha, P Carbo, J Rodríguez, E Martínez 2014
28. - Photo electrochemical Solar Energy Conversion, In: MEISSNER, D., Ullmann's Encyclopedia Solar Technology of Industrial Chemistry, German –1999
29. - Frontiers of Research in Photo electrochemical, LEWIS, N S.: New Directions and Challenges in Electrochemistry: Solar Energy Conversion, Journal of Electroanalytical Chemistry, 508, 1-10, 2001.
- 30.- Proceso electroquímico en celdas solares sensibilizadas con un colorante natural: PCC Vela, ER Rangel - Investigación y Ciencia, 2012
31. - Zinc Oxide, Fundamentals, Materials and Device Technology: Hadis Morkoc and Ümit Özgür; Wiley-VCH: 2007.
32. - *Valentin Aleskovskii". Saint Petersburg State University. Retrieved 3 October 2016.*

- 33.- Malygin, Anatolii A.; Drozd, Victor E.; Malkov, Anatolii A.; Smirnov, Vladimir M. (3 October 2016). "From V. B. Aleskovskii's "Framework" Hypothesis to the Method of Molecular Layering/Atomic Layer Deposition". *ISSN 1521-3862*. Doi:10.1002/cvde.201502013.
- 34.- Puurunen, Riikka L. (2005-06-15). "Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process". *Journal of Applied Physics*. 97 (12): 121301. ISSN 0021-8979. Doi: 10.1063/1.1940727
35. - Lee Suk *et al.*, *Korean J. Chem. Eng.* (2005) 22(2), 334-338.
36. - George S.M. *et al*, *Chem. Mater.* (2003), 15, 1020-1028.
- 37.- Depósito de películas ultra delgadas de óxido de zinc (ZnO) por ALD. – E. Mtz G., J. A. Flores, E. Pérez T. - CIENCIA UANL / VOL. XIII, No. 3, JULIO - Septiembre 2010
38. - A Short History of Atomic Layer Deposition: Tuomo Suntola's Atomic Layer Epitaxy; 15 October 2014, DOI: 10.1002/cvde.201402012
39. - Morus (2004) "Grove, Sir William Robert (1811–1896)", *Oxford Dictionary of National Biography*, Oxford University Press, online edn, May 2005, accessed 25 July 2007
40. – S.A. Kumar, S.M. Chen, Nanostructured zinc oxide particles in chemically modified electrodes for biosensor applications, *Anal. Lett.* 41 (2008) 141–158.
- 41.- Zhong Lin Wang, Nanostructures of zinc oxide, *materials today* June 2004 (26-33)
42. - W.I. Park, Y.H. Jun, S.W. Jung, Y. Gyu Chul, Excitonic emissions observed in ZnO single crystal nanorods, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 964–966.
43. - K.Y.C. Yu, D.P. Zhang, B. Fang, W.S.Q. Feng, Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 407–409.
44. - M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H.Q. Yan, Y.Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. D. Yang, Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers, *Science* 292 (2001) 1897–1899.
45. - C.J. Lee, T.J. Lee, S.C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H.J. Lee, Field emission from well- aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3648–3650.
46. - M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P.D. Yang, Nanowire dye sensitized solar cells, *Nat. Mater.* 4 (2005) 455–459.

47. - Z.W. Pan, Z.R. Dai, Z.L. Wang, Nanobelts of semiconducting oxides, *Science* 291 (2001) 1947–1949.
48. - X.W. Sun, L.D. Wang, H.S. Kwok, Improved ITO thin films with a thin ZnO buffer layer by sputtering, *Thin Solid Films* 360 (2000) 75–81.
49. - J.J. Wu, S.C. Liu, Catalyst-free growth and characterization of ZnO nanorods, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9546–9551.
50. - X. Wang, Q. Li, Z. Liu, J. Zhang, Z. Liu, R. Wang, Low-temperature growth and properties of ZnO nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 4941–4943.
51. -X.D. Wang, Y. Ding, C.J. Summers, Z.L. Wang, Large-scale synthesis of six-nanometer-wide ZnO nanobelts, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 8773–8777.
52. - J.Q. Hu, Q. Li, X.M. Meng, C.S. Lee, S.T. Lee, Thermal reduction route to the fabrication of coaxial Zn/ZnO nanocables and ZnO nanotubes, *Chem. Mater.* 15 (2003) 305–308.
53. - J.Y. Park, D.J. Lee, Y.S. Yun, J.H. Moon, B.T. Lee, S.S. Kim, Temperature induced morphological changes of ZnO grown by metalorganic chemical vapor deposition, *J. Cryst. Growth* 276 (2005) 158–164.
54. - F. Solís Pomar, E. Martínez Guerra, M. Meléndrez Castro, E. Pérez Tijerina, Growth of ZnO nanowires using Au/Pd nanoparticles as catalyst, *J. Nanopart. Res.* 14 (2011) 145–154.
55. - J.S. Jie, G.Z. Wang, Q.T. Wang, Y.M. Chen, X.H. Han, X.P. Wang, J.G. Hou, Synthesis and characterization of aligned ZnO nanorods on porous aluminum oxide template, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 11976–11980.
- 56.- A. K. Pradman, Kai Zhang, G. B. Loutts, U. N. Roy, Y Cui and A. Burger; Structural and spectroscopic Characteristics of ZnO and ZnO: Er<sup>3+</sup> nanostructures; *J. Physcondens Matter* 16, 7123-7129 (2004)
57. - E. De la Rosa, S. Sepúlveda-Guzman, B. Reeja-Jayan, A. Torres, P. Salas, N. Elizondo, and M. Jose Yacaman, Controlling the Growth and Luminescence Properties of Well-Faceted ZnO Nanorods, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 8489-8495
58. - M.J. Zheng, L.D. Zhang, G.H. Li, W.Z. Shen, Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique, *Chem. Phys. Lett.* 363 (2002) 123–128.



59. - H.Q. Le, S.J. Chua, K.P. Loh, E.A. Fitzgerald, Y.W. Koh, Synthesis and optical properties of well aligned ZnO nanorods on GaN by hydrothermal synthesis, *Nanotechnology* 17 (2006) 483–488.
60. - Z.L. Wang, Ten years' venturing in ZnO nanostructures: from discovery to scientific understanding and to technology applications, *Chin. Sci. Bull.* 54 (2009) 4021–4034.
61. - Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications, *Adv. Mater.* 15 (2003) 353–389.
62. - G.C. Yi, C. Wang, W.I. Park, ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 22–34.
- 63.- De la Rosa, E.; Díaz-Torres, L. A.; Rodríguez, R. A.; Meneses-Nava, M. A.; and Barbosa-García, O. Luminescence and visible upconversion in nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup>. *Appl. Phys. Lett.* 83, 4903-05 (2003)
64. - Preparation and Characterization of Semiconductor Ternary Thin Films of ZnO Grown by Electrodeposition: M. D. T. Jorques - (Mayo 2011) Riunet.upv.es
65. - O. Dulub, L. A. Boatner, U. Diebold, *Surf. Sci.* Vol. 519 (2002), p. 201.
66. - J. C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic, New York, 1973.
67. - D. R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd Edition, CRC Press, New York, 1992
68. - C.N.R. Rao, F.L. Deepak, Gautam Gundiah, A. Govindaraj. *Progress in Solid State Chemistry*. Vol. 31 (2003), p. 5–147
69. - Variable band gap ZnO nanostructures grown L. M. Kukreja, S. Barik, P. Misra, *J. Crystal Growth* No-268, p531 (2004).
- 70.- L. M. Kukreja, S. Barik, P. Misra, *J. Cryst. Growth* 268, 531 (2004).
71. - Tsai, I.-H. Hong, R. Klauser, J. F. Lee, J. J. Wu, and S. C. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 85, 3220
- 72.- Y. Zhang, A. Kolmakov, S. Chretien, H. Metiu, M. Moskowitz, *Nano Lett.* 4, 403 (2004).
- 73.- Aradilla D, Oliver R, Estrany F, *Rev. Técnica Industrial.* 284(1), 56 (2009)

- 74.- Lenardão EJ, Freitag RA, Dabdoub MJ, Batista AC, Silveira C “Green chemistry: Os 12 principios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa”, Química Nova. 26(1) ,123 (2003)
75. - R. Godey et al., Tetrahedron Lett. 1986, 27, 279; (b) R. J. Giguere et al., Tetrahedron Lett. 1986, 27, 4945.
76. - E. Neas, M. Collins, in Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice (Eds.: H. M. Kingston, L. B. Jassie) 1988, American Chemical Society, Washington, DC.
77. - F. Solís Pomar, M.F. Meléndrez, R. Esparza, E. Pérez Tijerina, Pb (core)/ZnO (shell) nanowires obtained by microwave-assisted method, Nanoscale Res. Lett. 6 (2011) 553–559.
78. - Mario Birkholz, Thin Film Analysis by X-Ray Scattering, wileyvch (2006)
79. - O. C. Wells, Scanning Electron Microscopy, McGraw-Hill, New York (1974)
- 80 F.- Solís Pomar. Síntesis de Nanoestructuras en 1D de ZnO para su uso en aplicaciones de energía y ambientales. UANL, 2012
81. - Wellie Zhou, Zhong Lin Wang, Scanning Microscopy for Nanotechnology
82. - Microscopía Electrónica. Una Visión del microcosmos. Miguel José Yacamán/José Reyes. Fondo de Cultura Económica. 1995. México. D.F.
83. - M.F. Melendrez/ K. Hanks/F.Leonard-Deepak/F. Solís Pomar/E. Martínez Guerra/E. Pérez Tijerina/M. José Yacamán. Growth of aligned ZnO nanorods on transparent electrodes by Hybrid Methods. - J Mater Sci (2012) 47:2025–2032  
DOI 10.1007/s10853-011-6002-x
- 84.- V.C. Castro Peña (2014) “Estudio del Crecimiento cristalino de Nanovarillas de ZnO Verticalmente alineadas”
85. - Luisa Whittaker-Brooks, Jeffrey M. Mativetsky, Arthur Woll, Detlef Smilgies, Yueh-Lin Loo. Sputtered ZnO seed layer enhances photovoltaic behavior in hybrid ZnO/P3HT solar cells. -Organic Electronics 14 (2013) 3477 3483
86. - N.O.V. Plank, H.J. Snaith, C. Ducati, J.S. Bendall, L. Schmidt-Mende, M.E. Welland, A simple low temperature synthesis route for ZnO– MgO core–shell nanowires, Nanotechnology 19 (2008) 465603 465610.
- 87.- N.O.V. Plank, M.E. Welland, J.L. MacManus-Driscoll, L. Schmidt- Mende, The backing layer dependence of open circuit voltage in ZnO/polymer composite solar cells, Thin Solid Films 516 (2008) 7218 7222.
- 88.- 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;254, DOI: 10.1186/1556-276

- 89.- Brian O'Regan, Michael Grätzel, A Low-Cost, High-Efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $TiO_2$  films; LETTERS OF NATURE, NATURE VOL. 353, 24 Octobre 1991.
90. - Luisa Whittaker-Brooks, Jeffrey M. Mativetsky, Arthur Woll, Detlef Smilgies, Yueh-Lin Loo. Sputtered ZnO seed layer enhances photovoltaic behavior in hybrid ZnO/P3HT solar cells; Organic Electronics 14 (2013) 3477–3483.
- 91.-C. R. Aita, A. J. Purdes, R. J. Lad, and P. D. Funkenbusc. The effect of O<sub>2</sub> on reactively sputtered zinc oxide, c. Gould Laboratories, Rolling Meadows, Illinois 60008 24/03/1980  
10. DOI: 10.1021/jp0655017
92. - Wen-Jun Li, Er-Wei Shi, Wei-Zhuo Zhong, Zhi-Wen Yin. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals; Journal of Crystal Growth 203 (1999) 186}196
93. - Jaejin Song and Sangwoo Lim. Effect of Seed Layer on the Growth of ZnO Nanorods  
DOI: 10.1021/jp0655017
94. - Guo, M.; Diao, P.; Wang, X.; Cai, S. J. Solid State Chem. 2005, 178, 3120-3215
- 95.- [XX].- Seung Hwan Ko, Daeho Lee, Hyun Wook Kang, Koo Hyun Nam, Joon Yeob Yeo, Suk Joon Hong, Costas P. Grigoropoulos, and Hyung Jin Sung; Nanoforest of Hydrothermally Grown Hierarchical ZnO Nanowires for a High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cell; Nano Lett., 2011, 11 (2), pp 666–671 DOI: 10.1021/nl1037962
96. - M.F. Meléndrez, F. Solis Pomar, C.D. Gutierrez Lazos, P. Flores, A.F. Jaramillo, A. Fundora, E. Pérez Tijerina, A new synthesis route of ZnO nanonails via microwave plasma-assisted chemical vapor deposition, Ceram. Int. 42 (2016) 1160–1168.
97. - G.H. Lee, Optimal Zn/O ratio in vapor phase for the synthesis of high quality ZnO tetrapod nanocrystals via thermal evaporation of Zn in air, Appl. Surf. Sci. 259 (2012) 562–565.
- 98.- P.K. Baviskar, P.R. Nikam, S.S. Gargote, A. Ennaoui, B.R. Sankapal, Controlled synthesis of ZnO nanostructures with assorted morphologies via simple solution chemistry, J. Alloy. Compd. 551 (2013) 233–242.
- 99.- M.F. Melendrez, K. Hanks, Francis Leonard Deepak, F. Solis Pomar, E. Martinez Guerra, E. Pérez Tijerina, M. Jose Yacaman, Growth of aligned ZnO nanorods on transparent electrodes by hybrid methods, J. Mater. Sci. 47 (2012) 2025–2032.
100. - Seung Hwan Ko, Daeho Lee, Hyun Wook Kang, Koo Hyun Nam, Joon Yeob Yeo, Suk Joon Hong, Costas P. Grigoropoulos, and Hyung Jin Sung. Nanoforest of Hydrothermally Grown Hierarchical ZnO Nanowires for a High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cell. DOI 10.1021/nl1037962 Nano Lett. 2011, 11, 666–671