

Universidad de las Américas, Puebla

Escuela de Ciencias

Departamento de Ciencias Químico-Biológicas



“Síntesis en masa de Óxido de Zinc por descarga de arco y su procesamiento por oxidación térmica para obtener diferentes nanoestructuras”

Tesis que, para completar los requisitos del Programa de Honores presenta:

Pedro Junior Vicente Valdez

Jurado de examen profesional

Presidente: Dr. Marco Antonio Quiroz Alfaro

Secretario: Dra. Mónica Cerro López

Vocal: Dr. Miguel Ángel Méndez Rojas

Suplente: Dr. Eugenio Sánchez Arreola

Índice de contenido

Sección	Página
Portada	1
Agradecimientos y Dedicatorias	4
Capítulo 1. Introducción	6
Capítulo 2. Planteamiento del Problema y Objetivos	11
Capítulo 3. Antecedentes	13
Capítulo 4. Materiales y Metodología	40
Capítulo 5. Resultados y Discusión	46
Capítulo 6. Conclusiones	56
Referencias	60
Apéndice A. Arreglo utilizado para el método de descarga de arco	
Apéndice B. Arreglo utilizado para el método de oxidación térmica	
Apéndice C. Mediciones del tamaño de las nanoestructuras	
Apéndice D. Espectroscopias de Energía Dispersiva	

Este proyecto de tesis fue realizado con los recursos y equipo disponibles en el Laboratorio de Investigación en el Departamento de Física y Astronomía de la UTSA (University of Texas at San Antonio) bajo el apoyo del Dr. Miguel José Yacamán.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Miguel Ángel Méndez Rojas, director de este proyecto de tesis, por siempre estar ahí en momentos donde la inspiración faltaba y por darme sus consejos y apoyo a lo largo de mi carrera y el proyecto de tesis.

Al Dr. Marco Antonio Quiroz Alfaro y a la Dra. Mónica Cerro López, asesores de este proyecto, por ser parte de mi formación académica y por su apoyo durante mi licenciatura y el proyecto.

Al Dr. Miguel José Yacamán, director externo de este proyecto por darme la oportunidad de trabajar en su laboratorio en la Universidad de Texas en San Antonio, por su tiempo, y por sus consejos en el proyecto de investigación.

A mi universidad y casa, la Universidad de las Américas, Puebla, por ser el nido donde mi conocimiento y mi persona creció.

DEDICATORIA

A mi familia.

Capítulo 1. Introducción

En los últimos años, como consecuencia de la iniciativa de los sectores público y privado, así como de la inversión llevada a cabo por varios países en el área de la nanotecnología, el estudio de materiales nanoestructurados se ha acelerado e incrementado, lo que ha sido clave para el avance científico y tecnológico. Debido a la reducción del tamaño del material en macro a estructuras menores de 100 nm, se tiene un incremento en el área superficial lo cual lleva consigo nuevas propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y ópticas debido a la presencia de efectos cuánticos en esta escala. Los efectos y fenómenos que se manifiestan a este nivel son parte del estudio de la nanotecnología.

Los óxidos metálicos con estructuras en el rango de nanómetros han sido ampliamente investigados por sus potenciales aplicaciones en sectores como la electrónica, óptica, ciencia de materiales y en el sector biomédico. Entre éstos, el óxido de zinc (ZnO) es un material clave en la industria por su versatilidad, alta estabilidad química, su alta capacidad de transporte de electrones y sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y mecánicas derivadas del confinamiento espacial nanométrico. Es un material biocompatible y relativamente barato y puede ser funcionalizado lo que permite expandir sus potenciales aplicaciones médicas. La fase cristalina más común de este material es la hexagonal de wurtzita (Figura 1.1) y posee un band-gap de 3.37 eV lo cual lo hace adecuado para aplicaciones optoelectrónicas de corta longitud de onda. La falta de centro de simetría en esta fase de wurtzita, en combinación con su alto acoplamiento electromecánico, resulta en fuertes propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas y por consecuencia, su uso en una amplia gama de aplicaciones. Mucha de la investigación aplicada ha sido en celdas solares sensibilizada por colorante, nanogeneradores piezoeléctricos, sensores, dispositivos de emisión y

optoelectrónicos, photocatalizadores, actuadores en ciencias biomédicas, energía, y espintrónica. El conocimiento actual de las propiedades físicas y químicas del óxido de zinc, no ha permitido descubrir que al dopar al ZnO con tierras raras se generan nuevas propiedades ferromagnéticas.

Debido a al alto potencial industrial de las nanoestructuras de ZnO, se necesita un método de síntesis confiable y escalable que ofrezca diferentes configuraciones morfológicas. Derivado de su estructura cristalina se han reportado la síntesis de *nanorings*, *nanowires*, *nanocages*, *nanohelices*, *nanotetrapods*, *nanotubos*, *nanobelts*, *nanorods*, *nanosprings*, *nanosheets*, entre otros. Las metodologías para la síntesis de estas nanoestructuras de ZnO más utilizadas en el momento, incluyen básicamente procesos vapor-solido, vapor-liquido-solido, crecimiento epitaxial, síntesis hidrotermal, crecimiento catalítico utilizando metales nobles, crecimiento asistido por una plantilla y por deposición de vapor química y física. Estos métodos permiten obtener productos con una alta calidad cristalina; sin embargo, presentan algunos problemas entre los que se incluyen la eliminación/recuperación del catalizador/plantilla, operaciones tediosas y largas para procesarlos/purificarlos, alto consumo energético, adhesión pobre a los sustratos, entre otros. Estos problemas pueden generar impurezas en el producto y ofrecen un rendimiento adecuado para laboratorio, aunque por lo regular son procesos no escalables para producción industrial. No obstante, con el avance en nuestro entendimiento de los fenómenos físicos y químicos que están detrás de los mecanismos de crecimiento, se ha logrado que éstas tecnologías sean más eficaces económicamente y en rendimiento, ofreciendo mayor calidad y escalabilidad.

En la actualidad existen varias propuestas sobre el mecanismo de crecimiento de las diversas estructuras de óxido de zinc. El mecanismo de vapor-sólido es el más usado para entender la formación de estos, aunque también se toma como base el mecanismo de vapor-líquido-sólido dependiendo de las temperaturas utilizadas en la formación del óxido metálico. Las temperaturas reportadas para la formación de nanoestructuras en la literatura varían desde los 400 grados a 1000 grados centígrados basándose en el hecho de que el zinc tiene temperatura de fusión de 420 grados centígrados y un punto de ebullición de 907 grados centígrados. Dependiendo del rango de temperatura usado, es el mecanismo de crecimiento que se tiende a utilizar para explicar la formación de las estructuras. La descomposición del ZnO sucede a los 1400 grados por lo que no se tienden a superar o llegar a estas temperaturas (Rackauskas, 2012).

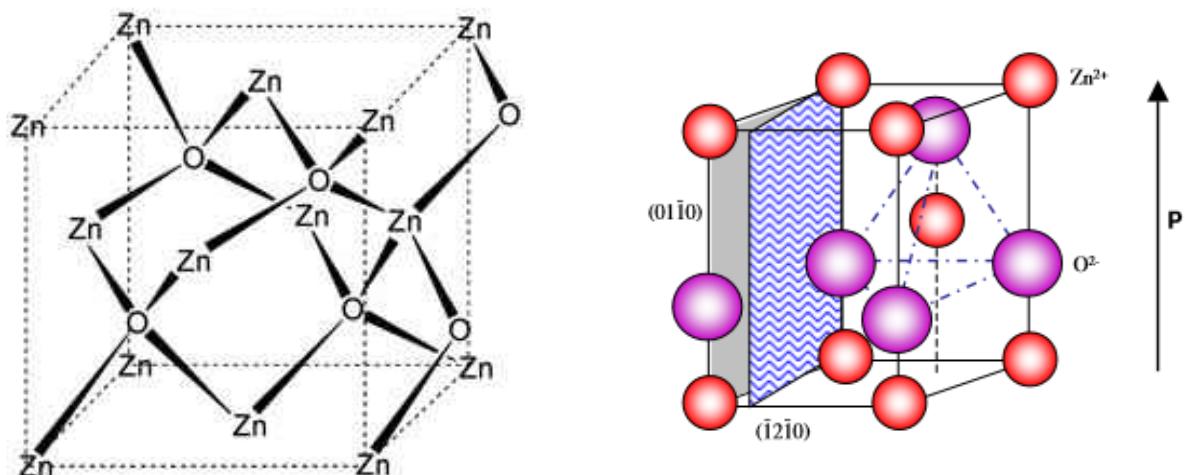


Figure 1.1 Las dos estructuras cristalinas posibles en el ZnO: Blenda de Zinc (izquierda) y Wurtzita, Hexagonal (Derecha).

Muchos de los métodos empleados en preparación de nanomateriales presentan rendimientos extremadamente pequeños o en varios casos, son difíciles de ser escalados

industrialmente. Hoy en día la mayoría de las investigaciones se enfocan en el descubrimiento de nuevos materiales así como en la caracterización de sus propiedades. Mientras que la investigación y descubrimiento de nuevos productos es fundamental para el avance de la ciencia tanto tecnológicamente como teóricamente, es necesario poder utilizar los descubrimientos en la industria. El presente proyecto de investigación se realizó con el objetivo de facilitar el acceso a estos materiales nanoestructurados para avanzar tecnológicamente a un paso más rápido.

En este trabajo, se propuso utilizar y combinar dos tecnologías de preparación para así aprovechar sus ventajas para de esta manera eliminar varias desventajas que se tendrían si se quisieran utilizar por sí solas. Este protocolo ofrece simplicidad, productos de alta calidad cristalina, el proceso es escalable, tiene un alto rendimiento y un bajo costo relativo para la preparación de nanoestructuras de ZnO. Se propone una solución escalable para el acceso a nanoestructuras de óxido de zinc de calidad. Con esta metodología fue posible modular y establecer los parámetros de preparación para obtener *nanobelts*, *nanoribbons* y *nanotetrapods* de óxido de zinc. Primeramente, se sintetizó el ZnO por el método de descarga de arco (Figura 1.2) y posteriormente se procesó el producto por oxidación térmica (Figura 1.3) para definir su morfología y estructura. Se encontró que, en el proceso de oxidación térmica, parámetros como el flujo de gas inerte y temperatura de oxidación juegan un papel importante en las estructuras resultantes. El método de descarga de arco permitiría una producción en masa, ya que además de ser simple es económico. Se pueden producir nanoestructuras utilizando solamente el método de descarga de arco, sin embargo, se necesita controlar delicadamente el ambiente (duración del proceso, presión parcial de gases

acarreadores, corriente de descarga de arco, etc). En este proyecto se diseñó y exploró otra aproximación para la obtención de nanoestructuras de óxido de zinc.

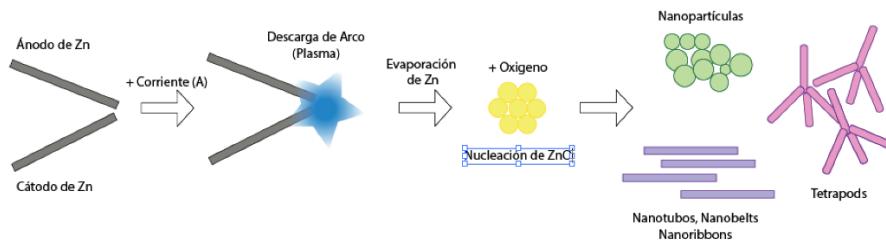


Figure 1.2 Diagrama esquemático del proceso de descarga de arco

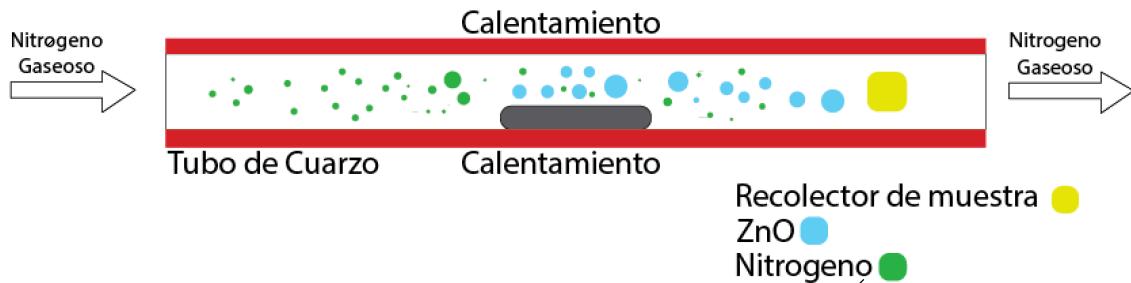


Figure 1.3 Diagrama esquemático general del proceso de oxidación térmica

Para la descarga de arco se trabajó con un reactor horizontal empleando electrodos de zinc metálico y oxígeno gaseoso. La formación de nanoestructuras homogéneas utilizando el método de oxidación térmica se realizó utilizando un tubo de cuarzo en un horno tubular partiendo del óxido de zinc ya sintetizado y un gas inerte (nitrógeno gaseoso). A continuación, se describe la metodología llevada a cabo y las condiciones establecidas para cada método. Posteriormente, se presentan los resultados obtenidos en la etapa experimental y se analiza y discute su validez. Finalmente se concluye destacando los resultados más importantes obtenidos que permiten la existencia de futuras líneas de investigación.

Capítulo 2. Planteamiento del Problema

En la actualidad, el acceso a muchas nanoestructuras de diferentes materiales y moléculas es, por lo general, caracterizado por sus elevados costos de producción. Como se mencionó en la introducción de este proyecto, la investigación en el área de nanotecnología se enfoca, más que en cualquier otra cosa, en el entendimiento y descubrimiento de nuevos fenómenos, propiedades y materiales. Comúnmente, los procesos utilizados para sintetizar nanomateriales de interés tecnológico son de rendimiento extremadamente bajo y solo se generan suficientes cantidades para fines de estudio y caracterización. Por lo regular estos métodos no son escalables. Ya que la investigación y descubrimiento de nuevos productos y sus propiedades es fundamental para el avance y desarrollo de la ciencia, la capacidad de producir nanomateriales en masa en la industria es de igual o mayor importancia.

Es por esta razón, para el avance de la nanotecnología en la industria, que se necesitan mejores métodos de fabricación y síntesis de nanomateriales que permitan la producción en masa de las diferentes nanoestructuras de interés. Para ello, las técnicas deben permitir una síntesis continua sin la necesidad de interrumpir el proceso de producción y cuyos parámetros experimentales permitan ejercer un control sobre el tamaño y morfología de los productos.

Dado que el fin último de la ciencia es generar un producto útil cuyas características puedan ser aplicadas para solucionar diferentes problemas en la vida cotidiana y que puedan ser fabricados o aplicados a gran escala, este tipo de desarrollo en métodos de síntesis es de igual importancia que la investigación de nuevos materiales y sus propiedades. La aplicación en la industria requiere de una producción en masa, que es justamente lo que se busca en la presente tesis.

2.1 Objetivos

Objetivo General

Establecer un protocolo para la obtención de nanoestructuras en masa por medio del procesamiento de óxido de zinc utilizando el método de descarga de arco y de oxidación térmica.

Objetivos Específicos

1. Sintetizar ZnO por el método de descarga de arco a partir de Zn metálico.
2. Procesar el producto obtenido por el método de descarga de arco para obtener nanoestructuras (*nanobelts*, *nanoribbons*, *nanotrapods*) de ZnO utilizando el método de oxidación térmica.
3. Entender el efecto que tienen el flujo de gas inerte, temperatura y tiempo de calentamiento en los productos obtenidos por oxidación térmica.

Capítulo 3. Antecedentes

3.1 Óxido de Zinc: Propiedades

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto inorgánico, relativamente abundante, químicamente estable, fácil de preparar y no tóxico. Es insoluble en agua, pero soluble en ácidos y bases diluidos. Su punto de ebullición es extremadamente elevado, de $1975^{\circ}C$, temperatura a la cual también se descompone (ACS, 2014). Es un semiconductor formado por los elementos del grupo-II^b ($_{30}Zn$) y el grupo-VI ($_{8}O$). El zinc tiene cinco isotopos estables de los cuales los más comunes son el zinc 64 (48.89%), zinc 66 (27.81%), y el zinc 68 (18.57%) mientras que el oxígeno consiste casi puramente en el isótopo de Oxígeno 16 (99.76%) (Stein, M., 2015).

El Zinc tiene una configuración electrónica $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^1(4s)^2$ mientras que el oxígeno tiene una configuración de $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$. El enlace de ZnO en su red cristalina involucra una hibridación sp^3 de los estados electrónicos, lo cual lleva a cuatro orbitales equivalentes en una geometría tetraédrica. En el cristal semiconductor resultante los estados de enlace sp^3 constituyen la banda de valencia, mientras que la banda de conducción se origina de su contraparte de antienlace. El ZnO existe en dos formas cristalinas: wurzita (Figura 3.1) y blenda de zinc (Figura 1B), siendo la forma cristalina de wurzita más estable en condiciones ambientales que la blenda de zinc. La mayor parte del producto comercial se obtiene por medio de la oxidación a altas temperaturas del zinc metálico (ACS, 2014).

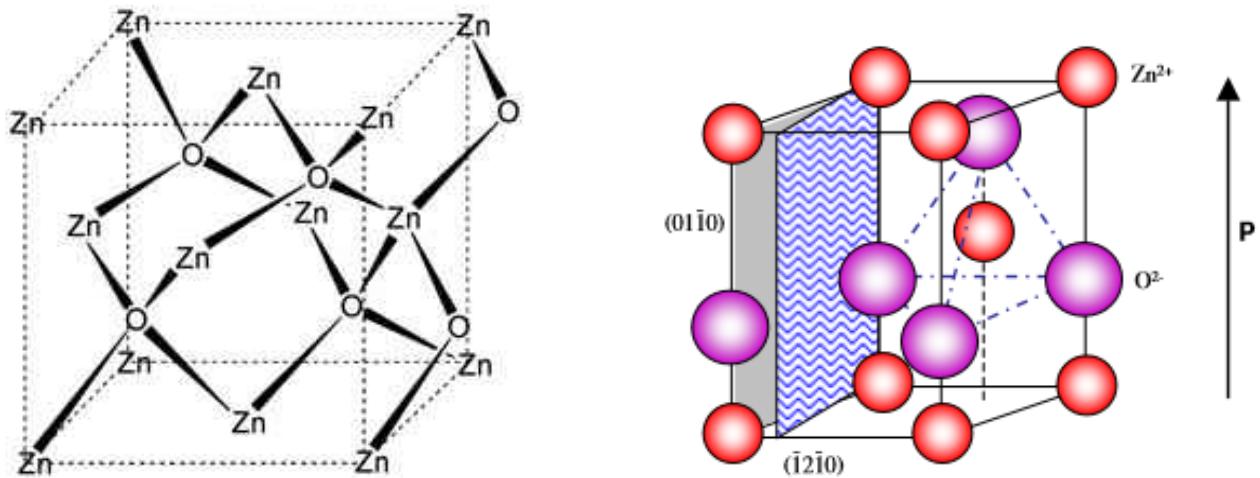


Figura 3.1 A) ZnO en su forma cristalina de blenda de zinc. B) ZnO en su forma cristalina de wurzita. Obtenida de a) ACS y b) Lin Wang Z., 2004

El ZnO posee importantes propiedades piezoeléctricas, que se refieren al efecto descrito por Jacques y Pierre Curie en el que cuando se aplica un estrés mecánico a un material, éste genera energía eléctrica. (Cúlich Rodríguez, M. y Elizondo Garza, F.J., 2000). Además, tiene una fuerte propiedad piroeléctrica, que es la capacidad de algunos materiales cristalinos para generar una corriente eléctrica externa en respuesta a un cambio de temperatura (Pichon, A., 2013). Estas propiedades son resultado de su poca simetría en su forma cristalina de wurzita y de su gran acoplamiento electromecánico.

Aunado a lo anterior, el ZnO tiene una alta energía de enlace de excitones, 60 meV, una brecha energética (*band-gap*) a temperatura ambiente de 3.37 eV y es transparente en la región visible. El ZnO es más estable químicamente que muchos otros materiales y es capaz de operar a más altas temperaturas que el germanio o silicio. Otra habilidad del ZnO es que

puede operar en ambientes más difíciles y es resistente a la radiación. Posee una combinación atractiva de propiedades ópticas, piezoelectricas, piroeléctricas, sensoriales y magnéticas, además de algunas otras propiedades relacionadas con su estructura que le confieren una estabilidad térmica y química (Lupan, O. et al, 2009).

El ZnO en su forma de wurzita tiene una estructura hexagonal, como se puede apreciar en la Figura 1B, cuyos parámetros de red son $a = 0.3296$ y $c = 0.5206$ nm. Su estructura puede describirse como un número de planos alternantes que se componen por iones de oxígeno (O^{2-}) y iones de zinc (Zn^{2+}), que se encuentran alternados en el eje c . Esta estructura tetraédrica coordinada es lo que le confiere su baja simetría y lo que resulta en sus propiedades de piroelectricidad y piezoelectricidad, como se describe en párrafos anteriores.

Otra importante característica del ZnO es su superficie polar, siendo la más común la del plano basal. Los iones de zinc y oxígeno generan superficies cargadas positiva ($Zn-(0001)$) y negativamente ($O-(000\bar{1})$), lo que resulta en un momento dipolo normal y una polarización espontánea. La estabilidad de la superficie polar $ZnO \pm (0001)$ es una de las investigaciones de vanguardia en la física de superficies en la actualidad, porque a diferencia de otras superficies polares que se mantienen estables gracias a reconstrucciones de superficie masivas, $ZnO \pm (0001)$ es atómicamente plana y estable sin reconstrucción (Lin Wang, Z., 2004).

Por todas sus propiedades y características únicas, el ZnO es un material atractivo para un gran número de disciplinas y áreas de la industria. Es un material cuyas aplicaciones se extienden desde la óptica y optoelectrónica, hasta la industria energética, de sensores y otras. Por esto, es un material de interés en la nanotecnología, porque usar materiales

nanoestructurados de ZnO abre más posibilidades técnicas hacia áreas como nanofotónica, nanoelectrónica y nanobiotecnología (Yuan, L. et al, 2013).

3.2 Morfología

El Óxido de Zinc es un material funcional muy versátil que, gracias a su estructura cristalina tetraédrica como se encuentra en la wurzita, puede ser procesado para obtener diferentes morfologías. La diferencia en cada uno de estos procesos consiste en la tasa de crecimiento de las diferentes caras de los planos cristalino del ZnO. Todas las nanoestructuras con ZnO hacen del material uno de los más ricos en la familia de las nanoestructuras, tanto en sus características estructurales como en propiedades (Yan, L. et al, 2015). Entre las estructuras que se han sintetizado a partir de ZnO, encontramos a los *nanowires*, *nanotapes*, *nanocombs*, *nanorods*, nanotubos, *nanotretapodos*, *nanopropellers*, *nanobelts*, *nanorings* y muchos otros. A continuación, se describen algunas de estas morfologías, cuyo potencial de aplicación en diferentes áreas de la ciencia y de la industria ha tomado una importante relevancia en la actualidad.

3.2.1 Tetrápodos

Los tetrápodos fueron descubiertos en humo emitido por planta de fundición de zinc y fueron estudiados por primera vez utilizando deposición química de vapor (Rackauskas, S et al, 2012) Los tetrápodos son nanoestructuras de longitud variable, geometría tridimensional, forma particular y morfología ramificada. Han captado el interés de los científicos debido a su morfología única, que consiste de cuatro brazos conectados a un centro (Ver Figura 3.2).

Además, poseen excelentes propiedades electrónicas cuyas aplicaciones se extienden, aunque no exclusivamente, al desarrollo de fotoelectrodos en dispositivos de conversión de energía por sus ventajas en extracción y transporte de electrones (Yan, L. et al, 2015).

Los tetrápodos son multiterminales por naturaleza y tienen un centro de unión que les confiere nuevas funcionalidades. Se ha considerado que esta unión juega un papel decisivo en las características eléctricas de los dispositivos a base de tetrápodos. Son candidatos prometedores como componentes activos para diversos campos de tecnología debido a sus extraordinarias propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas. No se conoce un mecanismo definitivo para el crecimiento de tetrápodos, pero se han propuesto distintos mecanismos, cuya teoría se basa en la existencia de un núcleo, del cual crecen los brazos del tetrápodos. De cualquier manera, estos mecanismos de crecimiento difieren en su forma de interpretar la geometría y cristalográfica del núcleo. (Modi, G., 2015).

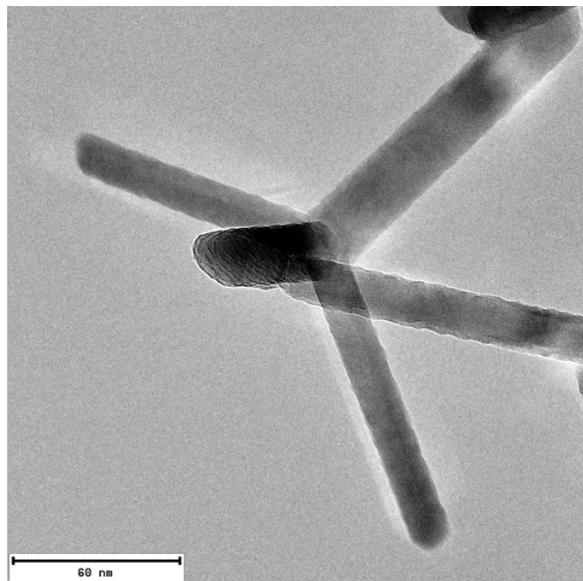


Figura 3.2 Imagen TEM. Estructura de un tetrápedo que consiste de cuatro brazos conectados a un centro.

Shiojiri, M. y Kaito C. propusieron que el núcleo del tetrápodo de ZnO tiene una estructura de blenda de zinc que a su vez posee una polaridad cristalográfica en las direcciones $\langle 111 \rangle$. Posteriormente, se forman los cristales de wurzita en las caras $\{111\}$ y crecen fácilmente por las caras $[0001]$ para formar el tetrápodo (Shiojiri, M. y Kaito, C., 1981). Por su parte, Iwanga, H. et al propusieron que los tetrápodos están compuesto de un núcleo y brazos con la misma estructura wurzita. En su artículo, asumen que se formaron primero múltiples inversiones dobles octaédricas. Durante el crecimiento, se agrietan algunas de las fronteras dobles y el crecimiento de los brazos se hace posible (Iwanga, H. et al, 1993).

Nishio et al. propusieron un modelo de crecimiento en el que el núcleo de los tetrápodos de ZnO está inicialmente formado por una estructura de blenda de zinc. En estas etapas iniciales las condiciones son de altas temperaturas y presión. Eventualmente, la fase que originalmente se encuentra como blenda de zinc se transforma en una estructura más estable de wurzita por medio de un mecanismo de deslizamiento de planos de red (Nishio, K. et al, 1997). Estudios más recientes sugieren que el núcleo consiste de cuatro granos de forma hexagonal que tienen una relación idéntica, la cual forma una configuración tetraédrica distorsionada. Los cuatro granos crecen y forman los cuatro brazos del tetrápodo de ZnO (Ronnig, C. et al, 2005).

Estas propuestas son controversiales entre si y se necesita hacer una combinación de observaciones microscópicas, medidas espectrofotométricas y cálculos teóricos para poder definir el mecanismo o mecanismos reales de crecimiento para los tetrápodos. Asimismo, se necesita más investigación para ver los efectos y controlar de manera más eficiente el *arm length-to-diameter ratio* debido a su influencia en la densidad de empaquetamiento de los

tetrápodos la cual determina la separación de interface de carga así como el transporte de electrones (Yan, L. et al, 2015).

Los tetrápodos han sido sintetizados a nivel laboratorio por varios métodos como reducción carbotermal, oxidación con atmósfera controlada, método de plasma de microondas, método hidrotermal o el simple calentamiento de polvo de ZnO (Yan, L. et al, 2015). Algunos otros métodos para la síntesis de tetrápodos son el transporte vapor-líquido-sólido, crecimiento epitaxial por haces moleculares, deposición química de vapor, transporte de flama, y ablación laser (Pokropivny, V.V., 2007). Aunque se han propuesto muchos métodos de síntesis, el más comúnmente usado en la fabricación de tetrápodos de ZnO es la síntesis por vapor-fase.

El uso de todos estos métodos de síntesis directos tiene ventajas muy importantes, como el uso de condiciones a bajas temperaturas y un alto rendimiento en la obtención del producto. De cualquier manera, para producción en masa, las técnicas deben permitir una síntesis continua sin la necesidad de interrumpir el proceso de producción. Aunado a esto, para que las propiedades del tetrápodo puedan ser debidamente explotadas y optimizadas, se debe tener un buen control en el tamaño de síntesis (por debajo de los 20 nm) para cumplir con los requerimientos de confinamiento cuántico. (Rackuska, S. et al, 2015)

3.2.2 Nanobelts

Los *nanobelts* son una especie de nanocable cuya forma geométrica y superficie lateral están bien definidas (Ver Figura 3.3). Por lo general, presentan una morfología uniforme con una medida de ancho constante en toda la extensión del *nanobelt*. El ancho típico para este tipo

de nanoestructura se encuentra entre 50 y 300 nm y su grosor entre 10 y 30 nm. El *nanobelt* crece a lo largo de [0110], con superficies superiores e inferiores planas \pm (2110) y superficies laterales \pm (0001). El método de crecimiento más comúnmente usado para obtener este tipo de morfología es la sublimación del polvo de ZnO sin la introducción de un catalizador (Lin Wang, Z., 2004).

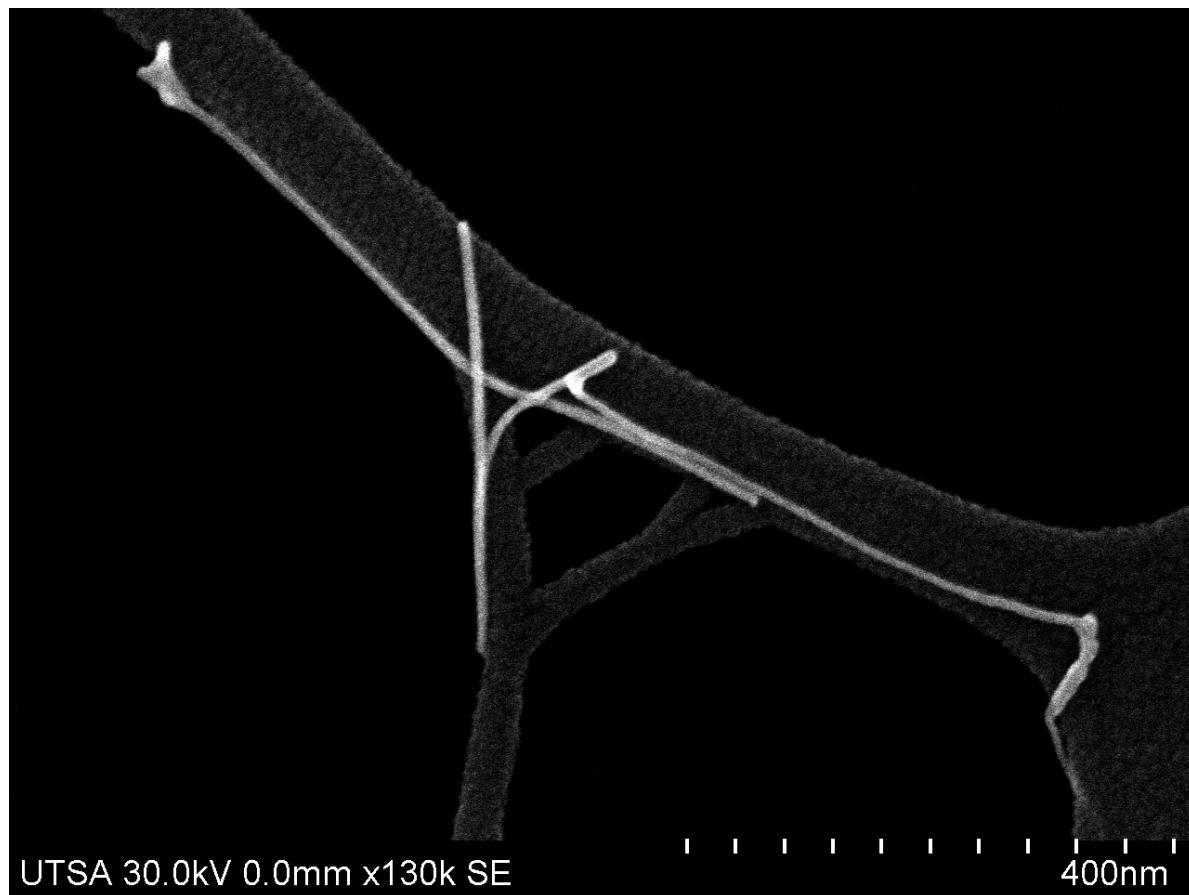


Figura 3.3 Estructura de *nanobelt*

Este tipo de morfología podría ser un sistema ideal para el estudio y comprensión del transporte confinado dimensionalmente en óxidos funcionales, como en el caso del ZnO, y

para el desarrollo de dispositivos funcionales a lo largo de un *nanobelt* individual (Wei Pan, Z., 2001).

3.2.3 Nanopartículas de ZnO

Las nanopartículas son una nanoestructura que consiste de partículas individuales cuyos diámetros se encuentran entre 1-100 nm (Ver Figura 3.4). En la actualidad, las nanopartículas han sido un material que ha permitido el desarrollo de un gran número de aplicaciones en comunicaciones, energía, almacenamiento, sensores, óptica, cosmética, biología y medicina, por no mencionar otras. Las propiedades únicas de cada nanopartícula son definidas por el material con el que son fabricadas, su tamaño y su morfología. Debido al elevado número de métodos de síntesis de nanopartículas que se utilizan, existen diferentes tipos de nanopartículas reportadas en la literatura, por ejemplo, poliméricas y de óxidos metálicos. Las segundas, han sido ampliamente estudiadas por su versatilidad y gran área de aplicación. Gracias a todas las propiedades que el ZnO posee y que lo hacen un material de interés, la síntesis de nanopartículas de ZnO ha sido un estudio atractivo para muchas áreas. Sus aplicaciones se extienden a sensores de gas, celdas solares, sensores químicos, bio-sensores, cosméticos, almacenamiento, dispositivos eléctricos y ópticos y entrega de fármacos (Vaseem, M. et al, 2004).

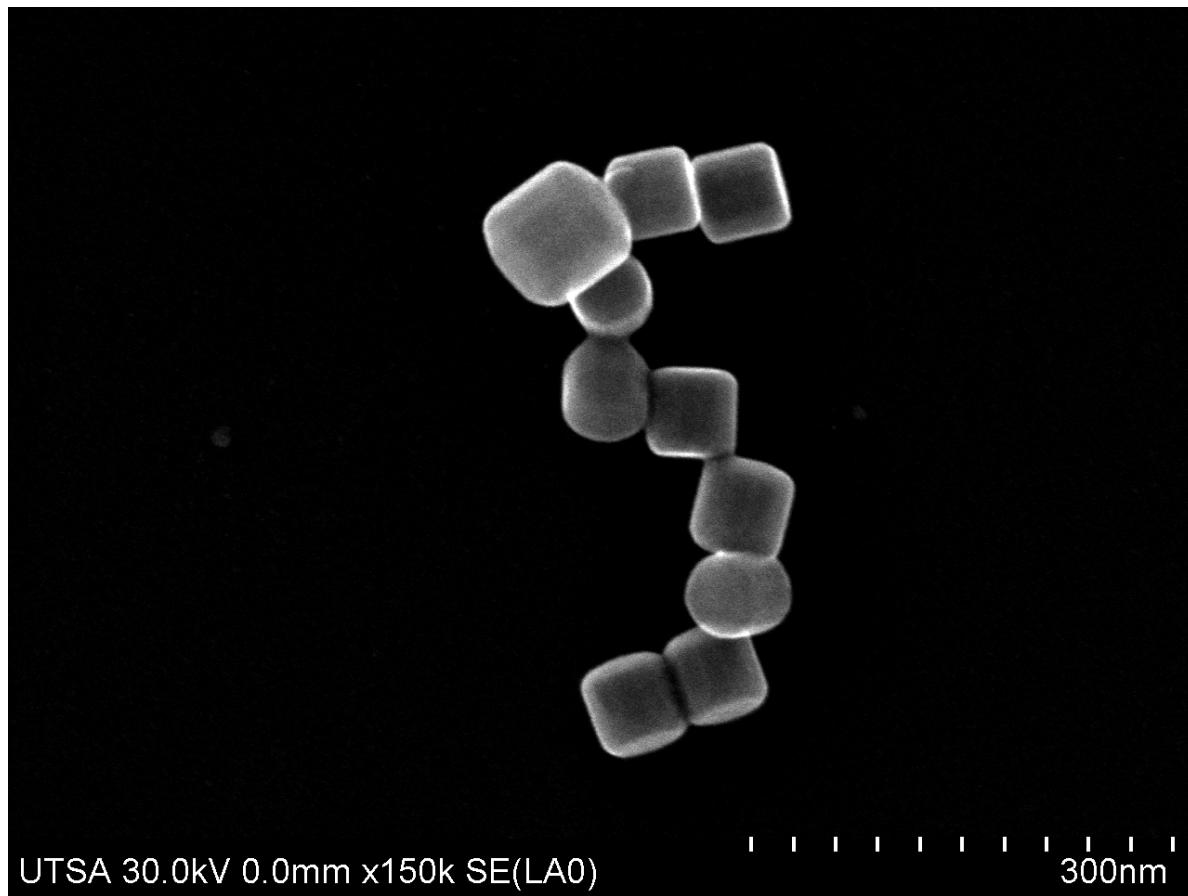


Figura 3.4. Nanopartículas de Óxido de Zinc.

Las nanopartículas de ZnO pueden ser sintetizadas por medio de diferentes métodos, aunque el más comúnmente ocupado es el método de sol-gel (método en solución). La mayor parte de la literatura referente a la síntesis de nanopartículas de ZnO reporta el uso del método en solución para su preparación. Este método presenta un bajo costo y no genera desechos dañinos para el ambiente. Además, aplicando las condiciones adecuadas, se pueden obtener nanopartículas de morfología deseada y se puede ejercer un importante control en el tamaño de las mismas. Algunos otros métodos reportados para la síntesis de nanopartículas de ZnO son el hidrotermal, calcinación, precipitación, precipitación en presencia de surfactantes,

emulsión y microemulsión, entre otros. (Kolodziejczak-Radzimska, A. y Jasionowski, T., 2014)

3.2.4 *Nanoribbons*

Los *nanoribbons* son nanoestructuras uni o bidimensionales que han generado un importante interés en la comunidad científica y en el área de ingeniería por su vasto número de aplicaciones en transistores, sensores biológicos y químicos, láseres ultra-violeta, diodos emisores de luz y fotosensores (Wen, J.G. et al, 2003). Son estructuras uniformes y mucho más cortas que los *nanowires* o los *nanobelts*, con un ancho menor a 50 nm, como puede apreciarse en la Figura 3.5 (Lin, Z., 2004) .

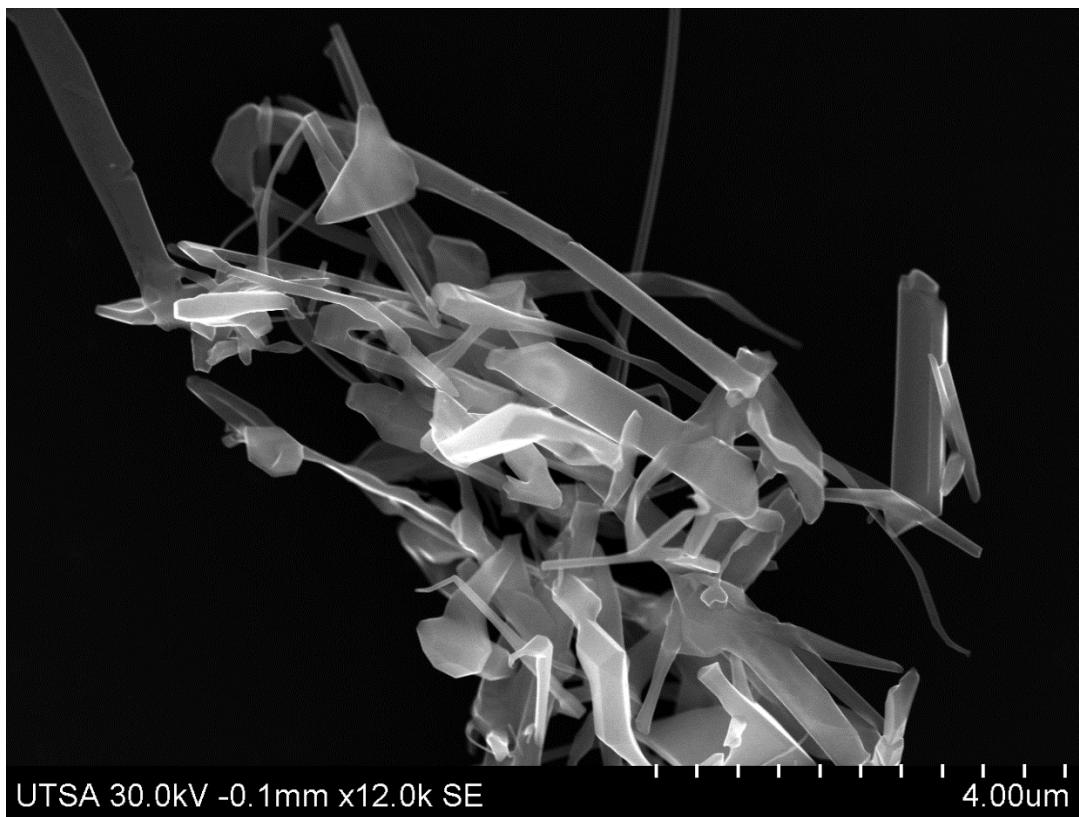


Figura 3.5 Nanoribbons

3.3 Métodos de síntesis

Los diferentes tipos de morfologías que puede presentar el ZnO pueden ser sintetizadas por medio de diferentes métodos. Algunos de estos métodos ya fueron mencionados de manera específica para cada morfología, pero en el presente apartado se describen con mayor detalle. En general, todos los métodos se pueden dividir en dos categorías: los que inician en fase sólida y posteriormente son sometidos a procesos de transporte-condensación sólido-vapor, y los que constan de procesos de reacción líquida (Yan, L. et al, 2015). Los métodos más comunes para sintetizar la mayoría de estas nanoestructuras son el método de transporte vapor-líquido-sólido, evaporación termal, oxidación con atmósfera controlada, reducción carbotermal, oxidación catalítica, oxidación termal combinada con solventes, plasma de microondas, mojado químico, microemulsión combinada con el método hidrotermal, plasmas y descarga de arco y alcohólisis de ruta no hidrolítica (Pokropivny, V.V., 2007). Es importante destacar que estos métodos se utilizan para la fabricación de nanoestructuras a nivel laboratorio.

3.3.1 Síntesis por transporte de vapor-líquido-sólido.

El método de síntesis por transporte de vapor es usado ampliamente debido a su simplicidad, bajo costo, alto rendimiento y baja aglomeración. Consiste en la evaporación del zinc metálico, su posterior oxidación, nucleación y crecimiento. Procesos que se llevan a cabo a altas temperaturas (mayores a 600°C). Los tetrápodos, que son comúnmente preparados por medio de este método, una vez nucleados crecen rápidamente en las regiones de alta temperatura. Además, los tetrápodos sintetizados de esta manera normalmente tienen brazos mayores a 2 micrómetros y un diámetro mayor a 100 nm. Los parámetros importantes en este

proceso son las presiones parciales de los gases reactantes, la temperatura de crecimiento, y el tamaño de partícula del núcleo (Yan, L. et al, 2015).

Aunque la síntesis por transporte de vapor tiene en común los cambios sólido-gas-sólido, se puede dividir en subclases diferentes debido al uso de diferentes parámetros experimentales, definidos en base a la morfología y tamaño que se desea obtener, y diferentes materiales primarios. Para este método controlar todos los parámetros puede ser complicado, pero bajo las condiciones adecuadas se obtienen nanoestructura de ZnO como tetrápodos, nanopartículas, *nanowires* y *nanobelts* (Rackuskas, S. et al, 2015)

3.3.2 Evaporación termal

El polvo de zinc es directamente puesto en el reactor para la evaporación termal y para generar su oxidación. No se necesitan catalizadores en este proceso y la atmósfera del reactor no necesita ser controlada. La cantidad de polvo de zinc se calcula de acuerdo al volumen del reactor, cantidad que debe asegurar la insuficiencia de oxígeno en el reactor. Los brazos del tetrápodo de ZnO se vuelven más delgados gradualmente terminando en puntas en forma de aguja (de 40 nm de diámetro). Tetrápodos sintetizados por este método tienen alta calidad cristalina y morfología óptima. El tamaño de los tetrápodos obtenidos por este método está dentro del rango de los micrones. El crecimiento de los *whiskers* de ZnO está determinado por dos factores: uno es la supersaturación del ZnO por arriba del substrato y la otra es la capacidad de cristalización del ZnO (Yan, L. et al, 2015)

La supersaturación es el parámetro más importante y puede ser regulado controlando la temperatura y la velocidad de reacción. En algunos experimentos reportados en la

literatura, el proceso de calentado se divide en varias etapas contando básicamente con el precalentamiento, calentamiento a la temperatura de reacción y una etapa de preservación de calor en la temperatura de reacción. Los resultados muestran que los resultados más estables son a temperaturas menores a 1000°C, mientras que a temperaturas mayores la integridad y rendimiento de los tetrápodos disminuye.

Los tetrápodos crecen de manera rápidamente en las regiones de alta temperatura y este crecimiento dramático puede ser condicionado para de esta manera controlar su tamaño y morfología. Han desarrollado una técnica de alto flujo para parar el crecimiento de los tetrápodos rápidamente transportando los tetrápodos con un flujo de gas a regiones de baja temperatura. Con esta técnica pueden obtenerse los tetrápodos con un diámetro de brazo promedio en el rango de 10 nm y una longitud de los brazos en el rango de 50 nm a varios micrómetros dependiendo del área (Yan, L. et al, 2015)

3.3.3 Oxidación con atmósfera controlada

Este método se lleva a cabo por medio de la oxidación del polvo de ZnO a altas temperaturas. Se denomina de atmósfera controlada gracias a que las condiciones en que se lleva a cabo la oxidación para el compuesto inorgánico están bien definidas y no representan una importante variación entre lo reportado en la literatura. Para la oxidación del polvo de ZnO se puede utilizar vapor de agua para obtener nanoestructuras de un diámetro menor. Utilizando este método se pueden sintetizar un amplio número de nanoestructuras, entre ellas, tetrápodos, *nanowires*, *nanoribbons*, *nanorods*, entre otros (Thepnurat, M. et al, 2015).

Un paso clave en preparar las nanoestructuras de ZnO es controlar la velocidad de oxidación del zinc formando capas delgadas y homogéneas de ZnO en la superficie de partículas de zinc para prevenir que el vapor de zinc se esparza demasiado rápido y que el oxígeno molecular penetre las partículas. Para lograr sintetizar los tetrápodos, se utiliza una atmósfera mixta utilizando un gas inerte y oxígeno. Se puede agregar también vapor de agua si se desea obtener tetrápodos con brazos más largos y un diámetro promedio menor en comparación a tetrápodos sintetizados sin vapor de agua. Una de las desventajas de utilizar vapor de agua es que disminuye el rendimiento de la reacción (Yan, L. et al, 2015).

3.3.4 Reducción carbotermal

En este método el ZnO en polvo es mezclado con grafito y se eleva la temperatura a 800-1100°C. El grafito reduce el ZnO para formar Zn y generar vapores de CO/CO₂ los cuales vuelven a reaccionar y formar nanocristales de ZnO. La principal ventaja de este método es que el grafito disminuye significativamente la temperatura de descomposición del ZnO. Generalmente se utiliza en una mezcla 1:1 molar en un tubo de cuarzo y se calienta a aproximadamente 1100°C en flujo de nitrógeno. Dependiendo del flujo de nitrógeno son los diferentes productos que se obtienen. Si se incrementa el flujo a 50 sccm, se obtienen tetrápodos uniformes en las paredes internas del tubo a una distancia de 85-100 mm del centro del tubo. Se estima, que la temperatura óptima de crecimiento para los tetrápodos por medio del presente método es de 955 a 990°C. Por lo tanto, el flujo como parámetro es importante en la formación de tetrápodos y otras nanoestructuras por este método. Un flujo moderado crea una supersaturación de vapor de Zn y oxígeno lo cual lleva a la formación de nanotetrápodos de ZnO (Yan, L. et al, 2015).

3.3.5 Oxidación catalítica

El método de oxidación catalítica consiste de la oxidación del polvo de ZnO para la producción de nanoestructuras, pero con la ayuda de un catalizador capaz de alterar la nucleación y el proceso de nucleación (Fan, Z. et al, 2005). Por ejemplo, si se incorpora Pb, Cd, Sn, Al, Ag y Sb en materiales puros de Zn, los tetrápodos crecen después de un proceso de oxidación. Estos elementos de dopado funcionan como los catalizadores en la reacción que altera la nucleación de ZnO y el proceso de crecimiento de los *whiskers* llevando a cambios en las morfologías de ZnO, lo que permite la obtención de una gran variedad de nanoestructuras (Yan, L. et al, 2015).

3.3.6 Oxidación térmica combinada con solventes

En este proceso se lleva a cabo la oxidación térmica de Zinc en polvo mezclado con diferentes solventes como metanol, etanol, y peróxido de hidrógeno en una proporción 10:1. Estas mezclas se calientan hasta temperaturas de 1000°C o superiores, en una atmósfera normal dando como resultado tetrápodos, principalmente, aunque también pueden generarse otras nanoestructuras a partir de la aplicación de este método en ZnO. Las soluciones actúan como oxidantes fuertes los cuales proporcionan óxigenos reactivos (Yan, L. et al, 2015).

3.3.7 Plasma de microondas

Polvo de zinc en un bote de cuarzo se coloca en el centro de un tubo horizontal de cuarzo. Se utilizan gases nobles como argón y oxígeno molecular y se coloca un dispositivo de microondas alrededor del tubo generando un plasma estable. Se utiliza un horno horizontal para ayudar al sistema a llegar a la temperatura necesaria (Yan, L. et al, 2015). Si se establece

adecuadamente el contenido de la mezcla de gases utilizados durante el proceso de nucleación y crecimiento, se pueden obtener nanoestructuras como *nanorods* sin la necesidad de añadir un catalizador a la reacción. Los tetrápodos en este método tienen un diámetro que va desde los 10 nm hasta los 25 nm y longitudes de 160 nm (Liu, X. et al, 2004).

3.3.8 Mojado Químico

Los procesos de transporte de vapor son los métodos de síntesis dominantes para crecer tetrápodos pero existen otros métodos como el mojado químico. Estos métodos permiten la formación de nanocristales de ZnO a bajas temperaturas, facilitando así la formación de nanotetrápodos.

3.3.9 Microemulsión combinada con el método hidrotermal

Microemulsión combinado con hidratación térmica puede ser usada para preparar nanoestructuras de ZnO. El método se basa en las ventajas de las microemulsiones para producir partículas finas y del tratamiento hidrotermal para mejorar la estructura cristalina de las mismas. En las microemulsiones de agua en aceite, las gotas de agua son estabilizadas por el surfactante y el co-surfactante, si es necesario añadirlo, y son usadas como reactores para la formación del nanomaterial. El tamaño del núcleo de agua generado en la microemulsión, favorece la formación de partículas pequeñas y se pude minimizar incrementando la cantidad de aceite y disminuyendo el contenido de agua (Yan, L. et al 2015).

3.3.10 Alcohólisis no-hidrolítica

Para el método de alcohólisis no hidrolítica se utilizan solventes hidrocarbonados (solventes no-coordinados) a altas temperaturas. Estas condiciones se llevan a cabo debido a que las estructuras nanocrystalinas son estables a temperatura ambiente y no sufren agregación. La introducción de dopantes como magnesio puede definir la morfología del ZnO resultante. Por medio de este método se pueden fabricar nanoestructuras como tetrápodos, *nanowires*, *nanorods*, nanopartículas y otras (Yan, L. et al, 2015).

Este método se basa en la reacción de eliminación de éster que involucra un ataque nucleofílico del grupo hidroxilo del alcohol (-OH) al átomo de carbono del carbonilo de los derivados de carboxilato de zinc (Ver Figura 3.6). Con la variación de alcohol se pueden preparar nanoestructuras con diferentes formas y tamaños. En el caso de los tetrápodos, su tamaño puede ser reducido si se lleva a cabo la alcohólisis del estearato de zinc, lo que permite obtener estructuras de dimensiones promedio menores a 100 nm en tamaño (Zhong, X. et al, 2007).

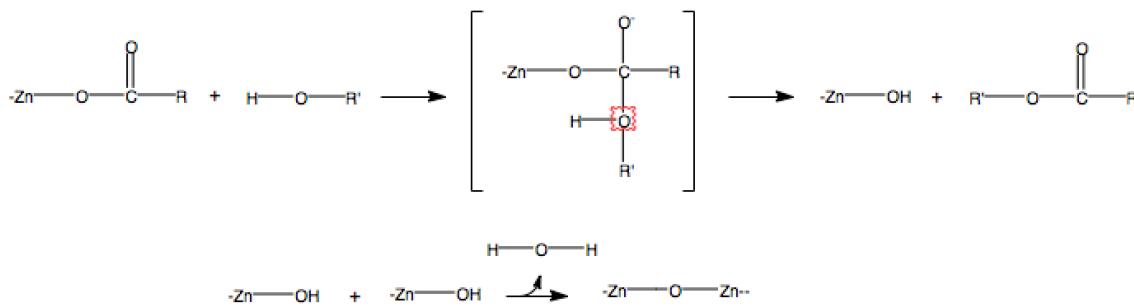


Figura 3.6 Reacción de alcohólisis por eliminación de éster entre un alcohol y el carboxilato de zinc.

3.3.11 Plasmas y Descarga de Arco

La ciencia y tecnología de plasma térmico ha cambiado durante los años y se han visto con un alto potencial como medio de procesamiento en la industria. Desde su invención en el siglo XIX se han investigado los procesos fundamentales de tras de esta tecnología. Al inicio, el uso de descargas de arco y tecnologías de plasma en la industria no tuvieron mucho éxito debido a la falta de conocimiento de los procesos de plasma. Hoy en día se comprenden más los fundamentos detrás de estos procesos y las limitaciones como medio de procesamiento se han vuelto más claros. De esta manera, se pueden identificar estas limitaciones y encontrar una solución para hacer el proceso más efectivo y confiable (Heberlein, J., 2009)

El fenómeno de arco eléctrico es un fenómeno altamente conocido por su importancia no solo en la investigación de leyes de electrónica gaseosa sino también por sus aplicaciones en la industria y tecnología. Su descubrimiento fue hecho por Humphry Davy y Vasilli Petrov a principios del siglo XIX mientras trabajan en nuevas baterías (Stein, M., 2015). Existen otros textos que citan la invención del arco en diferentes fechas y por diferentes personajes, sin embargo, Davy y Petrov son los más mencionados en la literatura (Andrés, A., 2003). Eventualmente se llegó a la primera aplicación del arco, las primeras lámparas eléctricas. El nombre de “arco” es resultado de la forma que toma entre dos electrodos debido a la flotabilidad. Esta descarga de arco ocurre cuando se aplica una corriente alta entre dos electrodos y se forma un plasma entre ambos.

El plasma es un gas altamente ionizado y es el resultado de una descarga de arco cuando la corriente es suficiente para disociar los electrodos a moléculas u átomos de gas. El plasma es un medio químicamente activo. La temperatura depende de la forma en que son

activadas y la energía de trabajo. Debido a su alto rango de temperaturas es una tecnología con varias aplicaciones desde recubrimientos superficiales, destrucción de basura, tratamiento de gas hasta síntesis química (Andrés, A., 2003). El plasma es el cuarto estado de la materia y constituye más del 99% del universo. Consiste de electrones, iones y neutrones los cuales se encuentran en estados fundamentales y excitados. Macroscópicamente es eléctricamente neutro, sin embargo, contiene transportadores de cargas libres y es conductor eléctricamente. La cantidad de energía depende de varios factores como lo son la distancia entre los electrodos, la forma, el material y la energía de ionización del gas. La descarga de arco es una descarga que se mantiene estable mientras que la corriente eléctrica se mantenga y los parámetros mencionados anteriormente no cambien significativamente (Stein, M., 2015).

El arco eléctrico se puede clasificar como una descarga de arco debido a la alta corriente pero bajo voltaje con el que se trabaja [127]. Sin embargo, el voltaje entre el cátodo y el ánodo difieren enfrente de los electrodos y a esto se llama una caída de cátodo o ánodo. La caída de cátodo favorece las emisiones de campo que en combinación con las emisiones termiónicas llevan a una liberación de electrones por parte del cátodo si es que la función de trabajo del material del cátodo se excede. Las emisiones termiónicas del cátodo se basan en el calentamiento del cátodo debido al calor del plasma, la colisión de iones los cuales son acelerados por la caída de cátodo y en el calentamiento debido a la recombinación de iones y electrodos en frente del cátodo. Por lo tanto, debido a la emisión de electrones una corriente es formada entre los electrodos lo cual eventualmente resulta en un plasma de arco (Stein,

M., 2015). Los plasmas de arco pueden ser clasificadas dependiendo de su densidad electrónica y temperatura.

La temperatura depende de la corriente eléctrica aplicada, la atmósfera gaseosa, la forma de los electrodos, etc. Se sabe que la temperatura del ánodo es mayor que la del cátodo debido a la función de trabajo de los electrones cuando entran el ánodo. Un arco eléctrico puede ser encendido por contacto o por encendido de alta frecuencia. El encendido por contacto funciona reuniendo los dos electrodos y aplicando una alta corriente. Este proceso no es muy utilizado debido a que se tienen que desconectar los dos electrodos rápidamente para formar el arco y puede acarrear impurezas. El más utilizado es el encendido de alta frecuencia donde se aplican un alto voltaje mantenido por una alta corriente. Es más fácil de realizar cuando los electrodos se reúnen a cortas distancias. Se esperan menores impurezas debido a que la duración de la chispa de encendido es mucho menor.

En general, el plasma es utilizado como una fuente de calor. Se hace uso de las propiedades de transporte de calor del ánodo en un arco entre el cátodo y el metal. Debido a que el tiempo de proceso son relativamente largos no hay gran importancia en tomar los efectos de inestabilidad. El uso de plasma es más barato que utilizar tecnologías laser o haces de electrones que pueden proveer mayor flujo de energía. Sin embargo, el proceso de transferencia de arco puede ser mejorado utilizando pulsos de corriente y el uso de técnicas de análisis para señales para mejorar la confiabilidad. El plasma, como se hizo mención, provee calor y transferencia de impulso para derretir y acelerar las partículas o para derretir la punta de cables y atomizar el metal derretido. Los tiempos de procesamiento característico

es determinada por la exposición de las partículas al plasma lo cual está en el orden 0.1 a 10 ms haciéndolo susceptible a inestabilidades del plasma.

Aun así, debido a las vastas aplicaciones de esta tecnología, se han desarrollado arreglos para fabricación a grande escala para hacer el proceso más económico, más confiable y con mayor control. A diferencia de otras tecnologías el uso de descargas de arco requiere solo el uso de cables metálicos o polvos para recubrimientos de calidad en materiales o síntesis de nanoestructuras. La inestabilidad del plasma o del arco puede ser monitoreada utilizando sensores con una resolución en el orden de 100 microsegundos (Heberlein, J., 2009).

Los plasmas térmicos ofrecen varias ventajas. Pocos basados en este fundamento ofrece de las mayores densidades energéticas en la industria lo cual resulta en altas velocidades de procesamiento, altos flujos de especies radicales, el potencial para instalaciones pequeñas y una amplia selección de reactivos. El uso de electricidad como fuente de energía primaria asegura independencia del potencial de oxígeno del medio y por lo tanto un ambiente controlado. Debido a este control el flujo de gases es reducido, el control de flujo de energía es facilitado y una respuesta de tiempo corta es posible.

Pero como toda tecnología se tienen algunos retos. Estas altas densidades de energía llevan a gradientes y frecuentemente a procesos no uniformes. La inestabilidad del plasma puede reducir el rendimiento del proceso y un gran número de parámetros independientes del proceso pueden hacer difícil el control del proceso. La energía eléctrica es una de las formas de energía más caras haciendo el proceso un poco cara desde este punto de vista. Sin embargo, alternativas para producir energía eléctrica están siendo desarrolladas con altos

rendimientos, como lo es la energía nuclear. Por otro lado, estas desventajas del procesamiento de plasma térmico pueden ser balanceados con el valor del producto. En la Figura 3.7 se observan las diferentes aplicaciones de este proceso en una forma sistemática de acuerdo a la fase del medio a ser procesado. Procesos que duran más de 1 segundo son menos afectados por la inestabilidad del plasma generado. Sin embargo, procesos que duran menos de 1 segundo son influenciados por la inestabilidad de este mismo plasma (Heberlein, J., 2009).

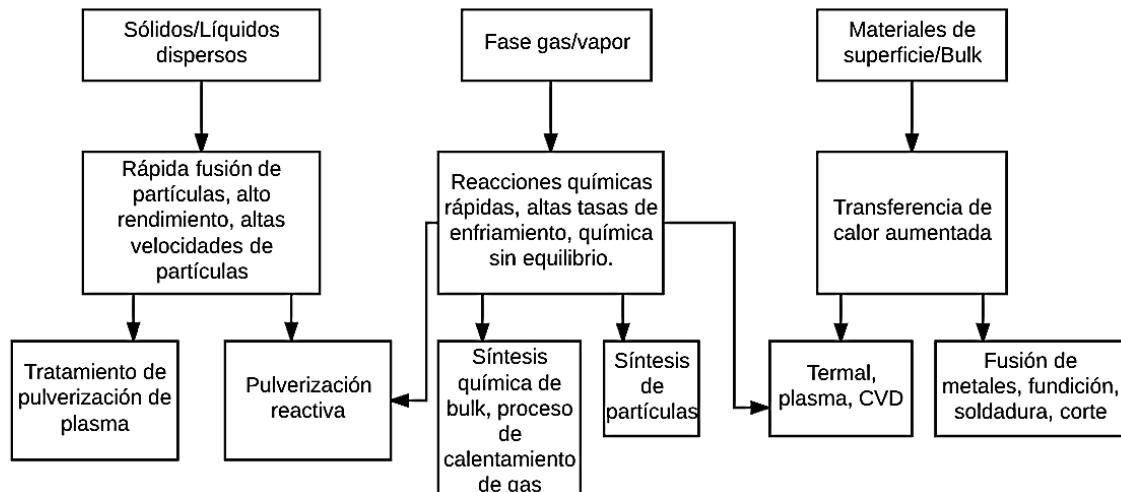


Figura 3.7

Cuando se utiliza el medio de procesamiento como electrodos (arreglo de transferencia de arco) los efectos relacionados al plasma son debido a los términos asociados al transporte de corriente:

$$q_A = j_e \emptyset_w + \left(2 \frac{\kappa}{e} + \frac{\emptyset}{\sigma} \right) j_e T_e - K_a \frac{dT_a}{dz} - K_e \frac{dT_e}{dz} + j_i (X_i - \emptyset_w)$$

Los primeros dos términos de lado derecho representan la condensación de electrones, entalpia y la difusión térmica. El ultimo termino asociado con el flujo de iones describe la contribución de la recombinación. Los últimos dos términos representan la conducción de partículas pesadas y de electrones. En caso de solo ser transferencia de calor convertido el plasma provee transporte de calor debido a una contribución de la conductividad térmica y el número de Prandtl

$$q_p = h(T_\infty - T_p); \quad h = \frac{K}{d_p} (2.0 + 0.6 Re^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{3}})$$

siendo K la conductividad térmica total de las partículas y electrones; Re, Pr el número de Reynolds y Prandtl respectivamente, T_∞ , T_a , T_e , T_p la temperatura del plasma, atomos y iones, electrones y de las partículas superficiales; $j_e j_i$ son la densidad de corriente de los electrones y iones; X_i es el potencial de ionización; \emptyset_w es la función de trabajo; k la constante de boltzmann; e la carga del electron; σ la conductividad eléctrica y \emptyset el coeficiente de difusión termal (Heberlein, J., 2009).

En caso de que el plasma tenga un papel en un proceso químico se debe considerar que el plasma térmico es una fuente eficiente de especies reactivas (radicales disociados o ionizados). Para un eficiente rendimiento y control del proceso se deben controlar las cinéticas de recombinación entre el generador de plasma y el medio a ser procesado. Como el medio a ser procesado (el cable metálico) está a mucho menor temperatura, la recombinación requiere la imposición de condiciones no equilibradas (Heberlein, J., 2009)

El uso de plasmas térmicos ha estado en expansión debido a su potencial y aplicaciones. El control de este proceso significaría que uno entiende los procesos

fundamentales, la inestabilidad del plasma y las condiciones en las fronteras del plasma. En este estudio se utiliza la energía del arco para evaporar el ánodo y formar partículas provenientes del vapor del ánodo. En general se pueden evaporar materiales conductores y no conductores por este medio. En este caso se está evaporando un material conductor por calentamiento directo o arco transferido. Sin embargo, se puede crear un arco entre otro material que tenga alta función de trabajo para evaporar materiales con menor función de trabajo. Se pueden crear materiales de más compleja composición utilizando diferentes procesos de reacción. Se pueden usar varios materiales en el arco, utilizar diferentes gases de reacción, entre otros.

Todos los métodos anteriores muestran una facilidad para controlar el crecimiento de las diferentes nanoestructuras, pero se necesitan métodos más escalables, más económicos y fáciles para producir grandes cantidades de ZnO con morfología definida, que además permitan tener un control mayor en el tamaño y forma de las nanoestructuras. La producción industrial de nanoestructuras de ZnO es de gran interés por sus múltiples aplicaciones en una amplia cantidad de áreas, y es por esto que los parámetros y condiciones para los métodos deben ser optimizados y rediseñados para permitir la fabricación a gran escala de nanoestructuras de ZnO.

3.4 Aplicaciones

El ZnO se puede procesar para tener diferentes morfologías debido a su estructura cristalina de hexagonal wurzita, permitiéndolo ser un material versátil y del que se pueden producir un amplio número de nanoestructuras como nanopartículas, *nanobelts*, *nanowires*, *nanoribbons*, tetrápodos y otras. Todas las propiedades que el ZnO posee, hacen del material uno de los

más ricos en la familia de nanoestructuras. Algunas de las aplicaciones más importantes de las estructuras derivadas de ZnO se mencionan en el presente apartado.

Desde 1960, la síntesis de películas delgadas de ZnO ha sido un campo activo de la ciencia por sus aplicaciones en sensores, transductores y catálisis. Una de las aplicaciones que ha ido mejorando y sigue en desarrollo es en celdas solares fotovoltaicas y celdas solares poliméricas. Tiene aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos tales como sensores piezoelectricos, diodos emisores de luz ultravioleta/azul, transistores, pantallas de emisión de campo, celdas solares hibridas, etc (Lin, Z., 2004).

En los últimos años, especialmente desde que la nanotecnología inició su importante impacto en el mundo de la ciencia, el estudio de las nanoestructuras derivadas de ZnO se convirtió en investigación de vanguardia en las nanociencias y la nanotecnología. Con la optimización de los métodos de síntesis, se logró una reducción de tamaño en estas estructuras, lo que les confirió nuevas propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y ópticas. Los *nanowires* de ZnO, por ejemplo, son las estructuras ideales para estudiar el proceso de transporte en objetos unidimensionales, lo que abre las posibilidades para el estudio de fenómenos fundamentales de sistemas de baja dimensión, lo que permitirá el desarrollo de la nueva generación de nanodispositivos de alto rendimiento (Lin, Z., 2004).

En el caso de los tetrápodos, éstos poseen excelentes propiedades ópticas y una significativa baja densidad de defectos nativos en comparación a otras morfologías. Los tetrápodos de ZnO consisten de un núcleo de ZnO del cual se extienden cuatro brazos lo cual permite que se ensamblen en una red con cierta porosidad y fuerza mecánica. Este material

se ha usado como un material reforzante en materiales compuestos, y ya se ha demostrado su aplicación en ingeniería biomédica y tecnologías avanzadas de enlace.

Otra de las aplicaciones que ha ido mejorando y sigue en desarrollo es en celdas solares fotovoltaicas y celdas solares poliméricas. Por ejemplo, los *nanowires*, cuya movilidad eléctrica es de $17 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para *nanowires* singulares de ZnO, similar al de los tetrápodos, han sido estudiados por sus aplicaciones en esta área. Las redes porosas del ZnO son superiores en proveer extracción de electrones a estructuras unidimensionales como los *nanorods* o a materiales bulk, por lo que han sido usados como interconexiones y componentes funcionales en el dispositivo fotovoltaico, ya que los tetrápodos siempre pueden transportar electrones en la dirección perpendicular al substrato conductor debido a la dirección tetraédrica de sus brazos. Las redes porosas también son importantes para incrementar la velocidad de difusión sin incrementar la velocidad de recombinación y por lo tanto pueden incrementar la eficiencia del sistema de conversión de energía fotoelectroquímica. Los investigadores ven el potencial en los tetrápodos de ZnO debido a su transporte de carga vectorial, colección de carga excelente y por su procesamiento de películas a bajas temperaturas (Yan, L. et al, 2015).

El interés por las nanoestructuras derivadas de ZnO está creciendo. Sus aplicaciones en energía fotovoltaica, biomédica, sensores, detección de moléculas químicas y biológicas, astronomía, óptica, optoelectrónica, electrónica, nanociencias y nanotecnología lo vuelven un material atractivo para el estudio y optimización de métodos de síntesis para generar un posible impacto industrial y comercial (Lupan, O. et al, 2009).

4. Materiales y Metodología

4.1 Equipo Utilizado

El equipo utilizado para la parte experimental se encuentra en el Departamento de Física y Astronomía de la UTSA.

- Sistema de Descarga de Arco desarrollado en casa en UTSA (Apéndice A)
- Sistema de Oxidación Térmica (Apéndice B)
- Hitachi SEM S5500 con EDS
- JEOL JEM ARM200F con difracción de rayos X
- JEOL 2010 TEM con difracción de rayos X

4.2 Reactivos

- Cable de zinc metálico de diámetro 2.0 mm
- Grafito (Sigma-Aldrich, Polvo <150um 99.99%)
- Oxígeno Gaseoso
- Nitrógeno Gaseoso

Todas las sustancias de Sigma-Aldrich no fueron purificadas posteriormente, empleándose como fueron recibidas.

4.3 Procedimiento general para la síntesis de ZnO por descarga de arco

El sistema de descarga de arco consiste en dos soldadoras montadas con cable de zinc metálico 99.9%, arregladas de forma que las dos puntas del cable se encuentran para poder crear un arco al pasar una corriente a través de ellas cuando se acerca. Una de las soldadoras actúa como el ánodo mientras que la otra funciona como cátodo. En este punto donde se unen los dos cables metálicos también se tiene la fuente de oxígeno (Figura 4.1) el cual es regulado por una válvula electrónica (O_2).

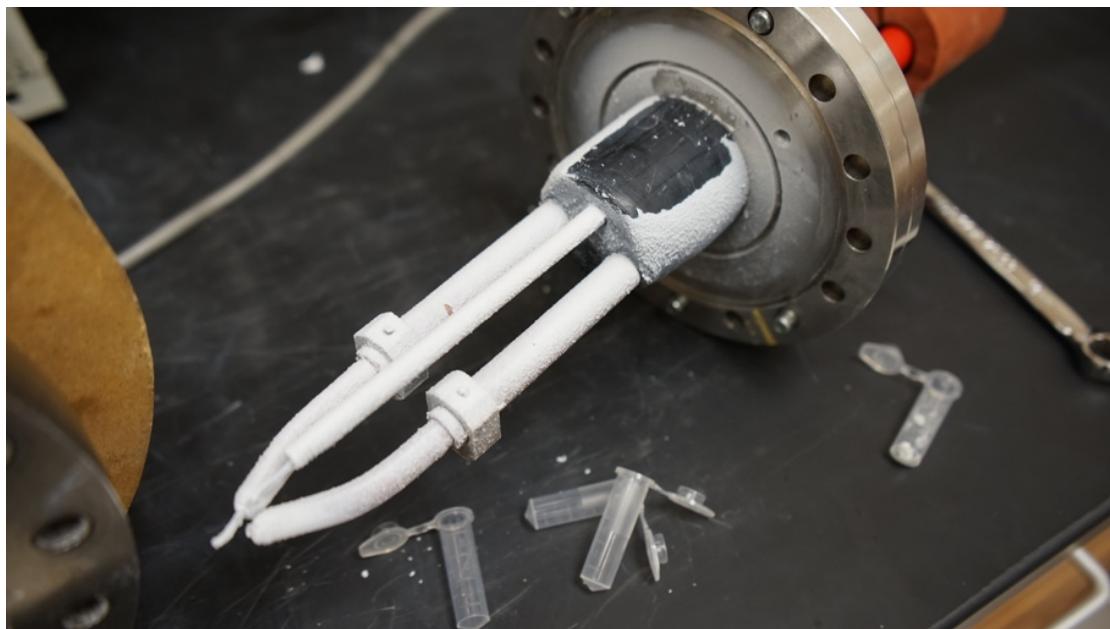


Figura 4.1 Se muestra el arreglo de descarga de arco que se encuentra en el interior de la cámara de reacción después de que se llevó a cabo la reacción. La imagen muestra tres componentes convergiendo en un solo punto: ánodo (Zn metálico), cátodo (Zn metálico), y la fuente de oxígeno.

Antes de encender la soldadora se cerró la cámara de reacción (Figura 4.2) y se ajustó la velocidad de alimentación de cable y la corriente. Se encendió el flujo de oxígeno y posteriormente se encendió la soldadora. Se tiene un interruptor el cual se encarga de

alimentar ambos cables a una misma velocidad. Se debe de tener una corriente adecuada para que la evaporación del cable metálico se haga a la misma velocidad con la que se alimentan los cables. Por medio de un interruptor se inició el proceso y se mantuvo el arco con una fuente constante de energía por aproximadamente 60 segundos para obtener una muestra considerable.

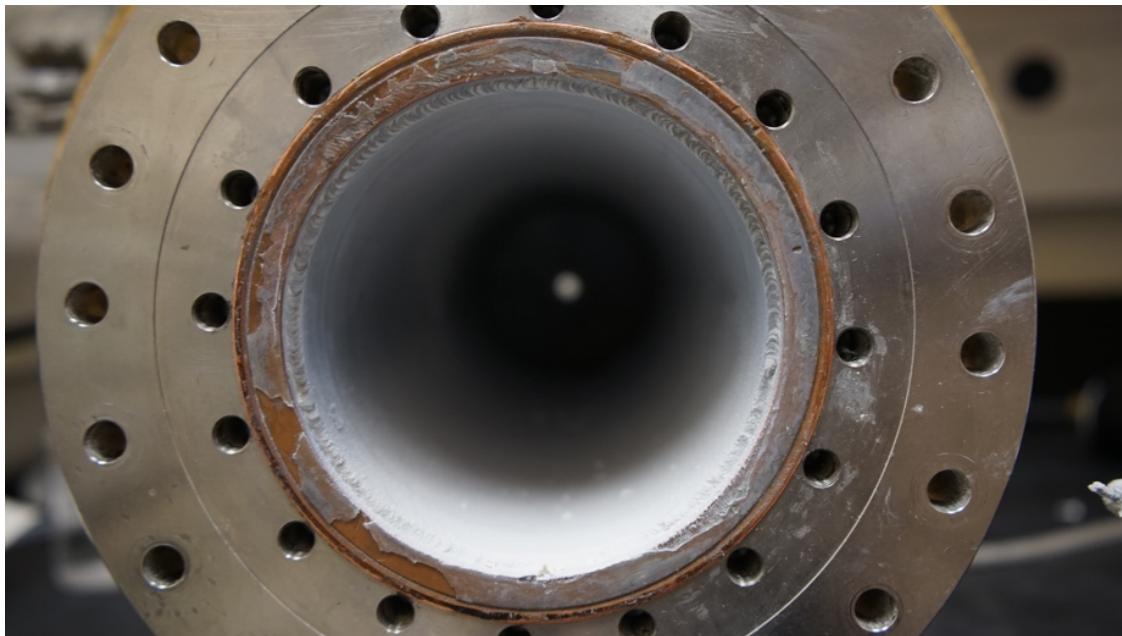


Figura 4.2. Cámara de reacción de acero inoxidable después de llevarse a cabo la reacción.
El polvo blanco es el Óxido de Zinc antes de ser recolectado.

Los cables de zinc metálico fueron golpeados con una descarga eléctrica de alto voltaje dentro de la atmósfera de oxígeno molecular. Al iniciar el proceso, se observaban emisiones de luz indicadores de que el proceso se está llevando a cabo. Los iones emitidos por el ánodo están ionizados en la superficie del ánodo debido a los electrones que llegan del cátodo. Una representación esquemática del proceso de descarga de arco se encuentra en la figura 4.3. Ésta alta corriente causa un calentamiento local intenso, el cual resulta en la evaporación del zinc metálico en el ánodo. Se dejó una corriente de 50 Amperes por la

duración del proceso. El polvo resultante se adhirió a superficie del ánodo y cátodo y a las paredes internas de la cámara de reacción. No se mantuvo controlada la presión dentro de la cámara, haciendo de este proceso uno a presión atmosférica. El proceso resulta en la evaporación del cable metálico de Zn para formar un polvo blanco. Antes de abrir la cámara se dejó asentar el polvo durante aproximadamente diez minutos, y una vez pasado este tiempo se abrió la cámara y se recolectó el ZnO de las paredes de la cámara de reacción. Este proceso se repitió las veces necesarias para tener suficiente muestra para el siguiente proceso.

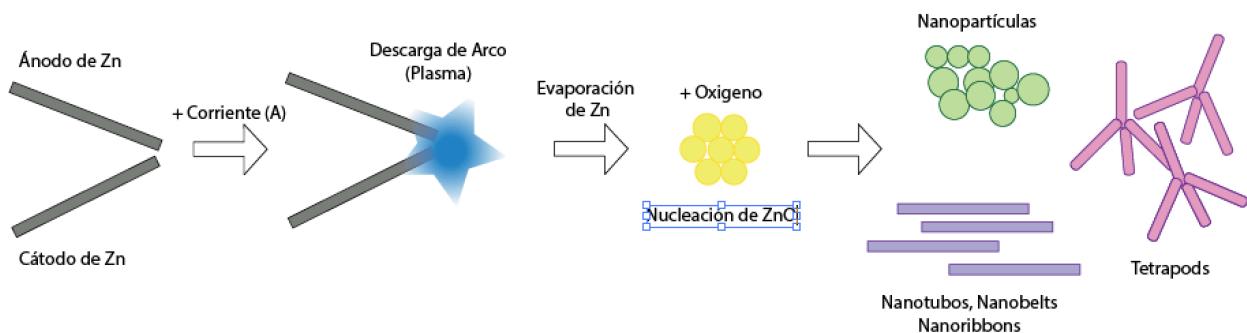


Figura 4.3 Representación esquemática del proceso de descarga de arco

4.4 Procedimiento general para la oxidación térmica de ZnO

El proceso de oxidación térmica se llevó a cabo en un horno tubular. Se utilizó un tubo de cuarzo en el cual se insertó un bote de cuarzo con óxido de zinc y grafito en una proporción 1:1 molar. El tubo de cuarzo se colocó dentro del horno tubular y se conectó a la fuente de nitrógeno mediante un controlador de flujo. Antes de iniciar el proceso de oxidación térmica, se programó el horno y el medidor de flujo de masa con los parámetros propios de cada experimento, en donde se definió la velocidad de calentamiento, flujo de nitrógeno y tiempo de calentamiento (Ver tabla 4.1). Los experimentos se repitieron tres veces cada uno para

comprobar que los resultados fueran consistentes y reproducibles. En la siguiente tabla 4.1 se indican los principales parámetros utilizados.

Tabla 4.1. Parámetros utilizados para la obtención de nanoestructuras de ZnO

# Experimento	Velocidad de Calentamiento ($T \text{ min}^{-1}$)	Tiempo de Calentamiento (min)	Flujo de nitrógeno (sccm)	Temperatura de Calentamiento (C)
1	50	40	30	300
2	50	40	50	500
3	50	40	90	700
4	50	40	120	900

Antes de iniciar los experimentos se purgo la atmósfera con nitrógeno gaseoso por cinco minutos y, posteriormente, se inició el proceso de oxidación. Después de la oxidación, se deja enfriar permitiendo el flujo de nitrógeno hasta que se llega a temperatura ambiente.

Una representación de la oxidación térmica se muestra a continuación en la figura 4.4.

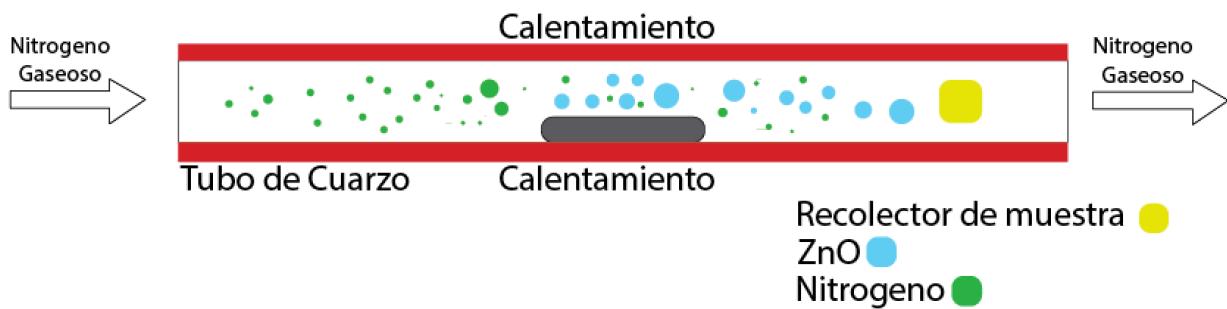


Figura 4.4 Diagrama esquemático general del proceso de oxidación térmica.

4.5 Caracterización de los productos

Las distintas morfologías de las muestras obtenidas fueron caracterizadas utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM; Hitachi S5500), un microscopio electrónico de trasmisión (TEM; JEOL 2010) y un microscopio de fuerza atómica (JEOL JEM ARM200F).

Se caracterizó elementalmente utilizando un módulo de EDS (*Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*) adjunto al microscopio electrónico de barrido y la estructura cristalina se caracterizó utilizando un módulo de difracción de rayos X adjuntado al microscopio electrónico de trasmisión.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS)

Para todos los experimentos se comprobó que efectivamente se tuvieran estructuras de óxido de zinc. Utilizando el módulo detector de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) en el microscopio electrónico de barrido se realizó un mapeo elemental. Se puede observar que el tetrápodo y las partículas adyacentes en la Figura 5.1 están formados por átomos de Zinc y átomos de Oxígeno exclusivamente.

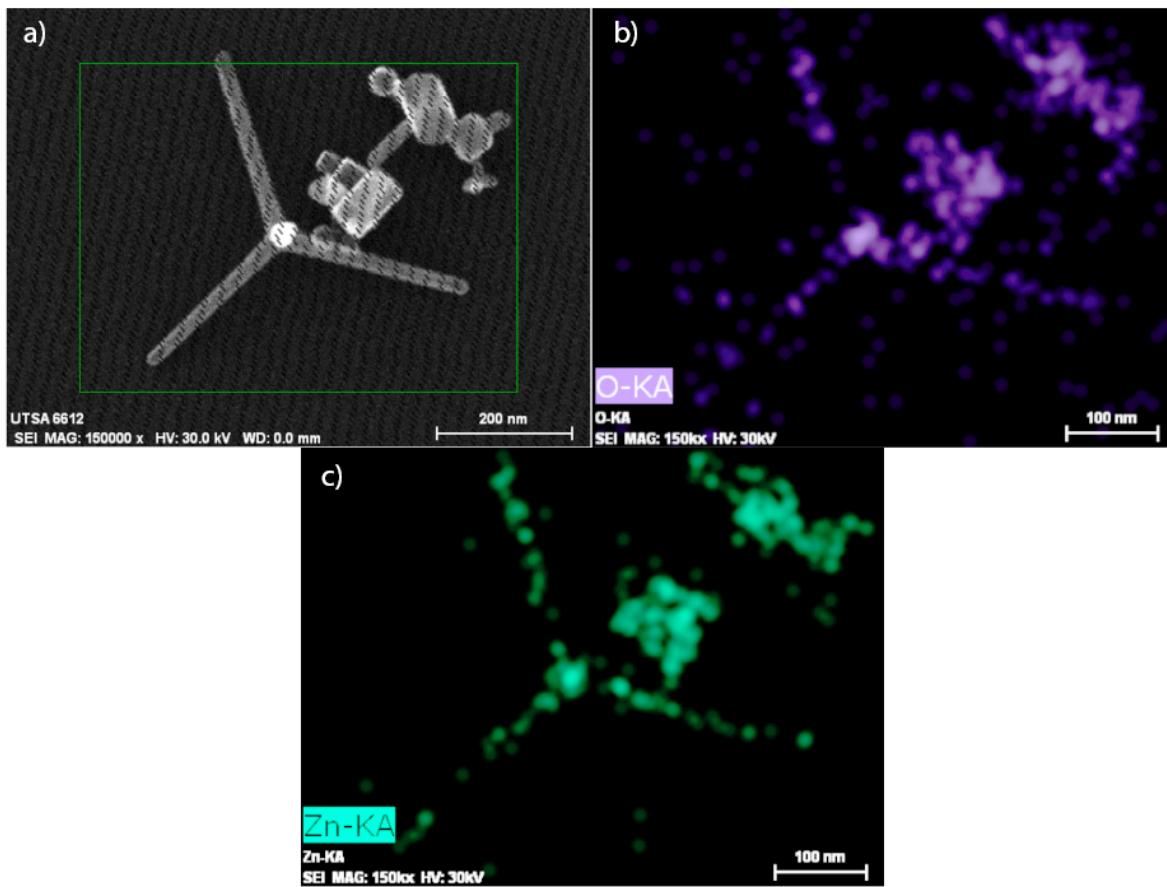


Figure 5.1 - a) Área analizada con EDS tomada en el microscopio electrónico de barrido (SEM), b) Mapeo elemental de átomos de Oxígeno, y c) mapeo elemental de átomos de Zinc.

Para tener mayor seguridad de la composición de los productos, también se realizó una espectroscopia de energía dispersiva utilizando el mismo módulo de EDS en el SEM. Se puede

observar en la figura 5.2 que la muestra consiste básicamente de zinc y oxígeno. No solo se tienen señales de oxígeno y de zinc si no también muy fuertes señales de cobre y carbono. Las señales de cobre y carbono provienen de la rejilla donde se depositó la muestra y del filme de carbono que se depositó sobre la rejilla, respectivamente.

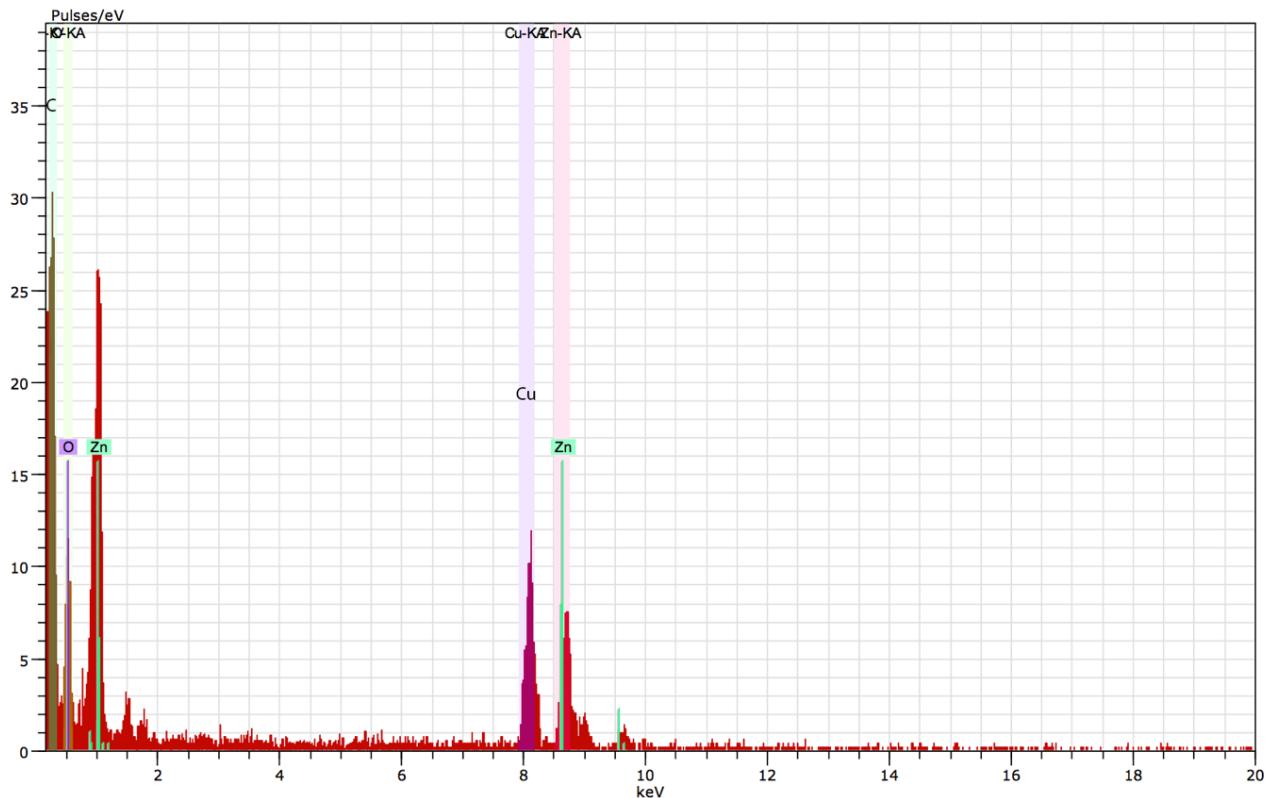


Figure 5.2. Espectroscopia de Energía Dispersiva

5.2 Descarga de Arco

Antes de optar por un tratamiento térmico del ZnO se experimentó cambiando el flujo de oxígeno, el amperaje y voltaje en la cámara de reacción para observar los efectos que tienen en el producto resultante de la descarga de arco. Así inicio el proyecto en busca de nanoestructuras de ZnO en masa. Se encontró que la variación de estos parámetros tenía poco efecto en la morfología del producto si no se tenían control sobre la presión en el interior de la cámara, el flujo de oxígeno y

el amperaje y voltaje. En los experimentos se obtuvieron diversas estructuras y esto se debe a que el método de descarga de arco es un proceso altamente energético y no homogéneo. En la figura 5.3 se muestran imágenes tomadas en SEM de dos diferentes experimentos. Se pueden encontrar diferentes tipos de morfologías de ZnO como nanotetrápodos, nanopartículas, nanorods, y masas grandes sin morfología, sin embargo, no hay una uniformidad. Por lo tanto, se optó por producir en masa por este método el ZnO y utilizar una oxidación térmica para definir la morfología utilizando estas nano estructuras y partículas como semillas de crecimiento.

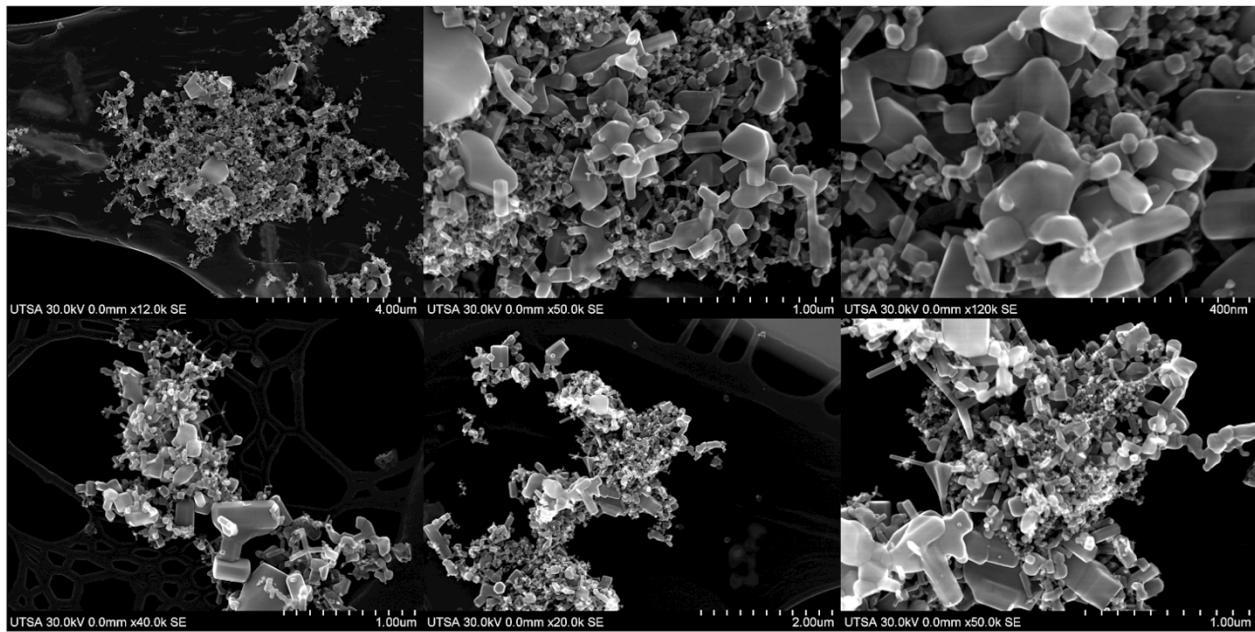


Figure 5.3 Imágenes SEM de los productos por descarga de arco de ZnO.

5.3 Oxidación Térmica

Después de observar que el método de descarga de arco producía todo tipo de estructuras, el objetivo cambio de producir en masa nanoestructuras por descarga de arco a la obtención de nanotetrápodos en masa por de oxidación térmica. Sin embargo, conforme se fue experimentando, cambiando los parámetros como temperatura, tiempo de calentamiento y flujo de gas inerte, se encontró que se tenían otras nanoestructuras. Los resultados prometedores inspiraron a investigar

los parámetros para obtener, no solo nanotetrápodos, si no también nanobelts, nanoribbons, y nanotetrápodos. Todos las medidas y promedios de diámetro, grosor, ancho y largo están colocados en el Apéndice C. En el experimento #4 realizado a 120 sccm no se obtuvieron morfologías definidas (Figura 5.4) (Apéndice D).

5.3.1 Nanobelts

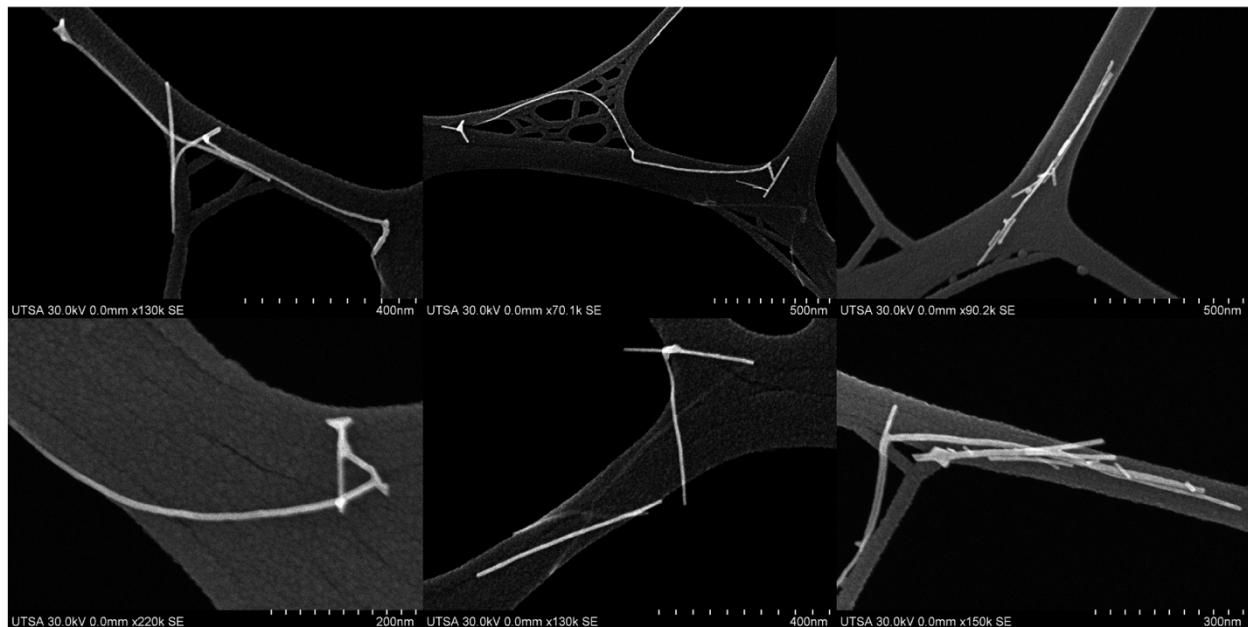


Figure 5.5 Nanobelts de ZnO

Se obtuvieron nanobelts (Figura 5.5) de óxido de zinc con un diámetro promedio de 9.09 nm.

Los nanobelts se obtuvieron fijando los parámetros siguientes (Tabla 5.1):

Tabla 5.1

# Experimento	Velocidad de Calentamiento ($T \text{ min}^{-1}$)	Tiempo de Calentamiento (min)	Flujo de nitrógeno (sccm)	Temperatura de Calentamiento (C)
2	50	40	50	500

5.3.2 Nanoribbons

Los nanoribbons se obtuvieron fijando los siguientes parámetros (Tabla 5.2):

Tabla 5.2

# Experimento	Velocidad de Calentamiento ($T \text{ min}^{-1}$)	Tiempo de Calentamiento (min)	Flujo de nitrógeno (scm)	Temperatura de Calentamiento (C)
3	50	40	90	700

Los “nanoribbons” (Figura 5.6) obtenidos tienen tamaños muy variados lo cual es característico de este tipo de morfología. El ancho va desde 62 nm en las puntas hasta 563 nm en la mitad y el grosor en promedio es de 9.41 nm independientemente del ancho.

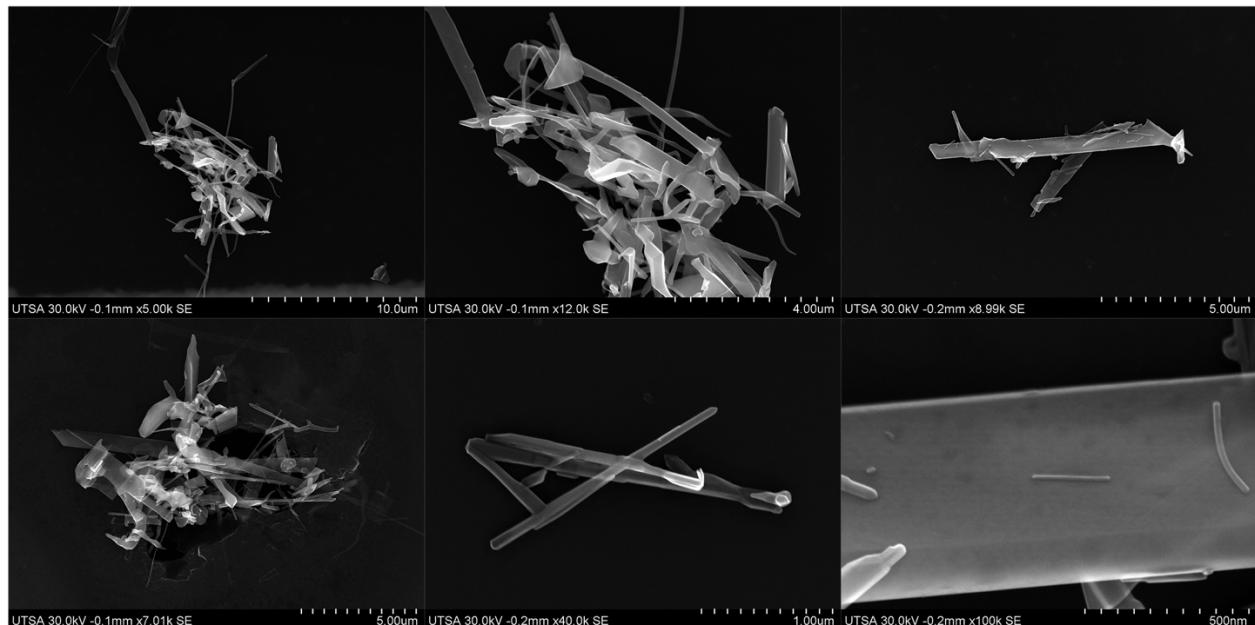


Figure 5.6 Nanoribbons obtenidos por oxidación térmica de ZnO.

5.3.3 Nanotetrápodos

Los nanotetrápodos (Figura 5.7) se obtuvieron utilizando los siguientes parámetros (Tabla 5.3):

Tabla 5.3

# Experimento	Velocidad de Calentamiento ($T \text{ min}^{-1}$)	Tiempo de Calentamiento (min)	Flujo de nitrógeno (scm)	Temperatura de Calentamiento (C)
4	50	40	120	900

Estos, a pesar de ser de la misma morfología, resultaron con tamaños que variaban desde 49 nm hasta 262 nm de largo (refiriéndose al largo al largo de un *pod* de los cuatro por tetrápodo) y con diámetros que van desde 12 nm hasta 37 nm. No se obtuvieron tetrápodos con tamaños uniformes durante el periodo de investigación sin embargo si se obtuvieron exclusivamente nanotetrápodos.

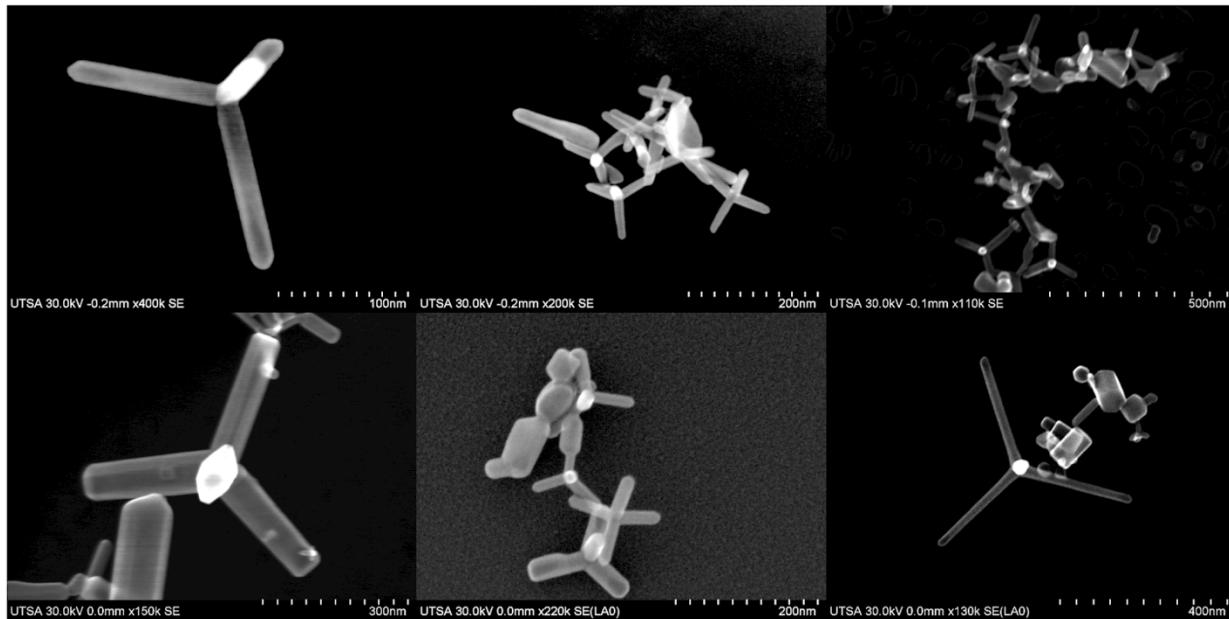


Figure 5.7 Nanotetrápodos

5.4 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X se realizó exclusivamente en nano tetrápodos con el fin de comprobar que las estructuras efectivamente sean de estructura wurtzita (Figura 5.8). Los parámetros de red de wurtzita se comprobaron midiendo la distancia entre planos e interatómica en las imágenes captadas por HRTEM (Figura 5.9). En base a estas imágenes y patrones de difracción se comprobó que los parámetros de red son $a = 0.192 \text{ nm}$ y $c = 0.314 \text{ nm}$ y la relación “ $c/a = 1.631 \text{ nm}$ ”.

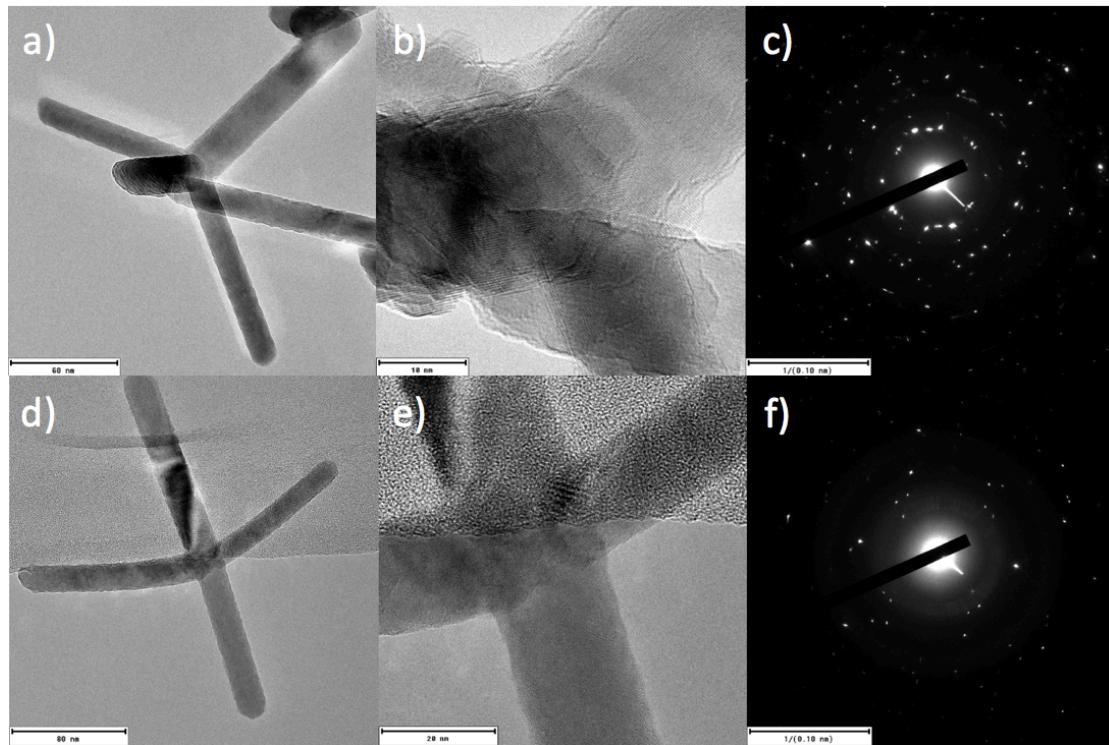


Figure 5.8 a,b,d,e) Imágenes TEM del tetrápodo tomado para difracción de rayos X. c,f) Patron de Difraccion de rayos X.

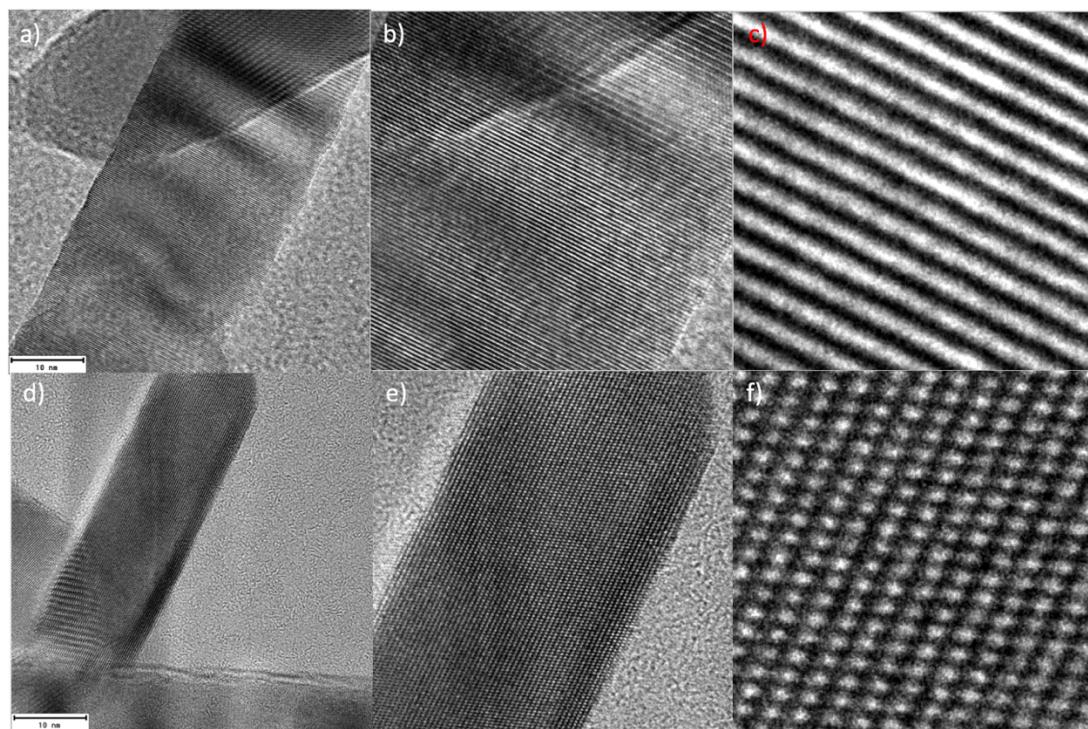


Figure 5.9. Imágenes TEM de ZnO. c) planos f) átomos

5.5 Discusión de Resultados

5.5.1 Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS)

En esta sección se comprobó que los productos obtenidos se trataran de óxido de zinc. Se pueden observar básicamente cinco señales. La primera señal a 0.277 keV pertenece al carbono. Esto se debe al filme depositado sobre la rejilla de microscopia para poder visualizar el producto. Siguiente a esta se tiene una señal de 0.523 keV perteneciente al elemento de oxígeno. Posterior a esto se tiene la señal de 1.012 keV perteneciente al zinc el cual también es responsable de la señal a 8.637 keV. Estas últimas dos señales son del óxido de zinc (ZnO). La última señal de 8.040 keV es perteneciente al cobre de la rejilla donde se depositó el producto (Figura 5.2). Para todas las muestras se hizo la caracterización por EDS (Apéndice D.)

5.5.2 Descarga de Arco

La figura 5.3 muestra las estructuras obtenidas por descarga de arco. Se puede observar que se tienen muchas estructuras en el rango de los nanómetros sin embargo sin morfología definida. Esto se debe a que es difícil mantener las condiciones de síntesis estables en un proceso de alta energía y no homogéneo. Esto debido a que el arco que se crea causa una evaporación rápida del Zn metálico que reacciona casi inmediatamente con el flujo de oxígeno gaseoso. Ambos componentes forman el óxido de zinc y son acarreados por el flujo de oxígeno hacia regiones de menor temperatura en la cámara de reacción. Estas zonas de menor temperatura son donde el proceso de crecimiento se limita y se detiene después de una saturación creando núcleos de diversos tamaños.

5.5.3 Oxidación térmica

Sistématicamente, estudiando el efecto de los diferentes parámetros que afectan la formación de las nanoestructuras presentadas, se encontró que la temperatura y el flujo de gas inerte tienen un papel importante en la definición de la morfología. Se encontró que a los 500 grados centígrados

con un flujo de nitrógeno de 50 sccm se obtienen nanobelts con un diámetro promedio de 9.09 nm. Esta estructura proviene de una presión de vapor baja lo cual favorece una baja velocidad de crecimiento cinético. Utilizando 700 grados centígrados y un flujo de 90 sccm se obtuvieron nanoribbons debido a las altas presiones de ZnO lo cual favorece núcleos de diámetro pequeños y de ahí un crecimiento a partir de los granos de ZnO. A 900 grados y un flujo de 120 sccm se obtuvieron nano tetrápodos debido al crecimiento rápido en sitios reactivos. Se realizó un experimento a 300 grados centígrados con un flujo de 30 sccm sin embargo no se obtuvieron estructuras definidas debido a que la temperatura de transición de estas estructuras es mayor. Fue a partir de los 400 grados que se empezaron a observar la aparición de nanoestructuras anisotropías debido a la presión de ZnO generada por el calentamiento. crecimiento nanoestructurado.

Utilizando la combinación de descarga de arco y oxidación térmica con flujo de gas inerte se puede deducir algunos puntos sobre el crecimiento de estas estructuras. Debido a que, en el proceso de oxidación, no hay más átomos oxígenos disponibles el crecimiento de estas estructuras proviene exclusivamente de la reestructuración de especies ya existentes. Es por esto que es importante que del proceso de descarga de arco resulten estructuras nanométricas para que, a partir de estos granos, se puedan generar nanoestructuras definidas.

Esto se puede traducir en que a mayor temperatura se favorece el crecimiento en la dirección (0001) del núcleo cristalino. Sin embargo, a menores temperaturas de 900 grados centígrados se tiene una reestructuración altamente anisotrópica de los granos existentes de ZnO. La temperatura es fundamental y es el efecto más importante detrás de la formación de estas estructuras. De las imágenes TEM se pueden deducir varias observaciones. La distancia entre planos medida por HRTEM son de 0.31 nm correspondiente al espaciado calculado de ZnO $\{10\bar{1}0\}$. Confirmando que la estructura cristalina es la misma en todos los experimentos realizados.

En los nano tetrápodos se observó, en el patrón de difracción de rayos x, que el material resultante es altamente cristalino y que crecen a lo largo de la dirección [0001]. La ausencia de ramificaciones implica que las nanoestructuras tienen alta cristalinidad. La imagen en la figura muestra una parte de un tetrápodo y su difracción correspondiente indicando una naturaleza unicristalina. La alta cristalinidad esta evidenciada además por el espaciado constante de 0.52 nm entre capas correspondiente al espaciado entre planos de los planos cristalográficos (0001) dando evidencia que crecen a lo largo de la dirección [0001] (figura 5.10).

El objetivo de formar estas tres nanoestructuras se cumplió. Una línea de investigación que se puede derivar de este trabajo son los cálculos cinéticos detrás de la formación de estas estructuras.

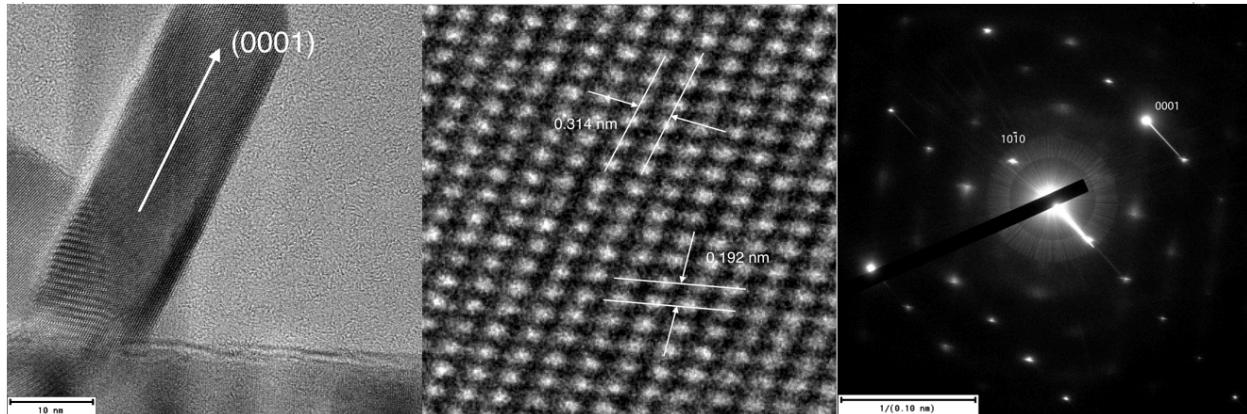


Figura 5.10 Dirección de crecimiento de uno de los pods (izquierda), distancia entre planos y entre átomos (centro), patrón de difracción de rayos X (derecha)

6. CONCLUSIONES

El objetivo fundamental de la presente tesis consistió en establecer un protocolo para la obtención de nanoestructuras en masa por medio del procesamiento de óxido de zinc utilizando el método de descarga de arco y de oxidación térmica. Para ello, se propuso y se desarrolló un protocolo para lidiar con el problema de inaccesibilidad a nanoestructuras en masa. Con esto, se busca crear un estándar económico para la producción de nano-objetos de calidad y de alta cristalinidad producibles de forma escalable para poder abrir más el acceso industrial a nanoestructuras, de manera que puedan ser aplicadas para solucionar problemas de la vida cotidiana.

En este proyecto de tesis se reporta el crecimiento de diferentes nanoestructuras, específicamente de nanotetrápodos, nanobelts y nanoribbons, para las que se llevó a cabo el mismo protocolo de fabricación. Para lograr el óptimo crecimiento y control sobre las propiedades de dichas nanoestructuras, se necesitó encontrar los parámetros adecuados (temperatura de calentamiento, flujo de gas inerte y tiempo de calentamiento) para que las condiciones fueran adecuadas, efectivas y óptimas. Las imágenes tomadas por SEM y TEM muestran que las nanoestructuras son densas y de alta cristalinidad. Por medio de la observación y el análisis de las nanoestructuras sintetizadas, se concluyó que la temperatura de procesamiento es el parámetro más importante. Las estructuras que se obtuvieron fueron todas unicristalinas, lo que fue más notorio en el caso de los nano tetrápodos. Esto fue probado utilizando imágenes por SEM y TEM incluyendo patrones de difracción de rayos X e imágenes de alta resolución.

Se cumplieron con todos los objetivos de manera satisfactoria. Se sintetizó exitosamente ZnO en masa partiendo de zinc metálico y oxígeno gaseoso por el método de

descarga de arco. Derivado del cumplimiento de este primer objetivo, se pudo cumplir con el segundo objetivo: se procesó la masa de ZnO obtenida para la obtención de nanoestructuras de ZnO utilizando el método de oxidación térmica. Inicialmente, se planeó la formación de nanotetrápodos, sin embargo se logró sintetizar tres nanoestructuras diferentes excediendo el objetivo planteado (nanotetrápodos, nanobelts y nanoribbons). Por último, se logró tener un mejor entendimiento del papel del flujo de gas inerte y la temperatura en el proceso de oxidación térmica siendo, de estos dos, la temperatura de procesamiento el factor más importante en la formación de estructuras nanométricas.

En resumen, se pueden concluir dos cosas: (1) El método de descarga de arco es altamente efectivo para la producción en masa de estructuras en el rango nanométrico como semillas para el crecimiento de estructuras más complejas y, (2) la oxidación térmica permite el tratamiento de ZnO para producir nanoestructuras definidas en masa.

Por sus propiedades, las nanoestructuras derivadas del ZnO son de gran interés en la industria. Sus aplicaciones se extienden a una amplia gama de áreas, en las que sin duda representan estructuras de interés por el gran número de usos que poseen. Es por esto que la síntesis y crecimiento a gran escala de nanestructuras de ZnO, son actualmente un estudio de vanguardia en las nanociencias y la nanotecnología. La importancia del presente estudio reside en la facilidad para obtener nanoestructuras en masa y en la escalabilidad de este protocolo a la industria.

La combinación de estos dos métodos llevados a cabo para el presente estudio (descarga de arco y oxidación térmica), ofrece la gran ventaja de obtener nanoestructuras listas para ser utilizadas en un sin número de aplicaciones. Debido a su versatilidad y diversidad en morfologías, el ZnO es adecuado para su uso en sensores, transductores y

catálisis. En la actualidad su uso se ha visto crecer en el sector energético como componente de celdas solares. Esto debido a su alta transferencia de electrones y su brecha de valencia. También se han reportado aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicas como en sensores piezoelectricos, diodos emisores de luz ultravioleta/azul, transistores y pantallas de emisión de campo.

El protocolo propuesto cuenta con sus propias limitaciones, como es el caso de todo método de síntesis. Primero, obtener y mantener constantes las condiciones experimentales puede resultar complicado debido a que es necesario el uso de altas temperaturas (entre 500 y 1000 grados centígrados) y el uso de un flujo constante de gas inerte. En el caso del proceso de descarga de arco, necesita de un alto consumo energético y esto puede parecer económicamente contraproducente, pero se contrarresta con las ventajas de tener nanoestructuras en masa y su valor comercial.

Finalmente, destacando el gran número de aplicaciones de estas nanoestructuras sintetizadas a gran escala, del presente trabajo se puede concluir que fue llevado a cabo de manera efectiva y óptima, lo que se demuestra en los resultados obtenidos. Para futuras líneas de investigación, el estudio debe concentrarse en la optimización del control sobre el tamaño de las estructuras nanométricas en el proceso de oxidación térmica. Para esto se sugiere investigar más sobre los mecanismos de crecimiento de estas estructuras para simplificar el debate actual sobre su crecimiento. Para ampliar las aplicaciones de este material se puede abrir una línea de investigación sobre como incorporar elementos de dopaje en el tratamiento de oxidación térmica ya que el efectivo dopaje de óxido de zinc es una meta en la comunidad científica ampliamente buscada. De cualquier manera, las nanoestructuras de óxido de zinc ya poseen por sí solas una gran capacidad para revolucionar una gran cantidad de áreas

científicas e industriales, por lo que merece la pena este tipo de estudios en donde se buscó y, hasta cierto grado, se logró optimizar los métodos de síntesis y crecimiento para la fabricación en masa de dichas estructuras.

Referencias Bibliográficas

- (2014) “Molecule of the Week: Zinc oxide” en *American Chemical Society* recuperado de https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/z/zinc-oxide.html?_ga=1.160174717.1319608154.1473609294
- Andrés, A. (2003). *Tracking down the origin of Arc Plasma Science-II. Early Continuous Discharges.* Transactions on Plasma Science, (31) 4, 1060-1069. Doi: 10.1109/TPS.2003.815477
- Cúpich Rodríguez, M. y Elizondo Garza, F.J. (2000) *Actuadores piezoelectricos.* Rev Ingenierías (3) 6, 23-28.
- Fan, Z. y Lu J.G. (2005). *Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology, (5), 1561-1573. Doi: 10.1166/jnn.2005.182
- Heberlein, J. (2009). *New approaches in thermal plasma technology.* Pure and Applied Chemistry, (74) 3, 327-335. Doi; 10.1351/pac200274030327.
- Iwanga, H., Fujii, M. y Takeuchi, S. (1993). *Growth model of tetrapod zinc oxide particles.* Journal of Crystal Growth, (134) 3, 275-280. Doi: 10.1016/0022-0248(93)90136-K
- Kolodziejczak-Radzimska, A. y Jasionowski, T. (2014). *Zinc Oxide-From synthesis to application: a review .*Materials 2833-2881. Doi: 10.3390/ma77042833
- Lin Wang, Z. (2004) *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications.* Journal of Physics: Condensed Matter. (16) R829. Doi: 10.1088/0953-8984/16/25/R01
- Lin Wang, Z. (2004). *Nanostructures of zinc oxide.* Materials Today (Review), 26-32.
- Liu, X., Liu, C., Shao, L. y Mu, R. (2004). *Excitonic properties of ZnO nanocrystalline films prepared bu oxidation of zinc-implanted silica.* Journad of Physics D: Applied Physics, 837), 3025-3029. Doi; 10.1088/0022-372/21/013.
- Lupan, O., Chow, L. y Chai, G. (2009) *Sensor and Actuators B: Chemical.* Sensors and Actuators 141, 511-517. Doi: 10.1016/j.snb.2009.07.011
- Modi, G. (2015). *Zinc oxide tetrapod: a morphology with multifunctional applications.* Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 6, 8pp. Doi: 10.1088/2043-6262/6/3/033002
- Nishio, K., Isshiki, T. y Shiojiri, M. (1997). *Structure and growth mechanism of tetrapod-like ZnO particles.* Journal Pilosophical Magazine, (76) 4, 889-904. Doi: 10.1080/01418619708214216

- Pichon, A. (2013). *Pyroelectricity: Surface effects.* Nature Chemistry (5) 551, doi: 10.1038/nchem.1698
- Pokropivny, V.V. (2007). *Synthesis and Growth Mechanism of Zinc Oxide Nanostructures in Arc Discharge.* Technical Physics Letters, (33) 1, 44-47. Doi: 10.1134/S1063785007010129
- Rackauskas, S., Talka, T., Kauppinen E.J. y Nasibulin A.G. (2012). *Zinc oxide tetrapod synthesis and application for UV sensors.* Materials Physics and Mechanics 13, 175-180.
- Rackuskas, S., Klimova, O., Jiang, H., Nikitenko, A., Chernenko, K.A., Shandakov, S., Kauppinen, E., Tolochko O.V. y Nasibulin, A.G. (2015). *A Novel Method for Continuous Synthesis of ZnO Tetrapods.* Journal of Physical Chemistry, (119), 16366-16373. Doi: 10.1021/acs.jpcc.5b03702
- Ronning, C., Shang, N.G., Gerhards, I. y Hofssass, H. (2005). *Nucleation mechanism of the seed of tetrapod ZnO nanostructures.* Journal of Applied Physics, (98) 3, 5pp. Doi: 10.1063/1.1997290
- Shiojiri, M. y Kaito, C. (1981). *Structure and growth of ZnO smoke particles prepared by gas evaporation technique.* Journal of Crystal Growth, (52) 1, 173-177. Doi: 10.1016/0022-0248(81)90189-5
- Stein, M. (2015) *Synthesis of Metal Nanoparticles by Transferred Arc Discharge* (Tesis Doctoral). Universität Duisburg-Essen. Alemania.
- Thepnurat, M., Chairuangsri, T., Hongsith, N., Ruankham, P. y Choopun, S. (2015). *Realization of interlinked ZnO Tetrapod Networks or UV Sensor and Room-Temperature Gas Sensor.* Applied Materials & Interfaces, (7), 24177-24184. Doi: 10.1021/acsami.5b07491.
- Vaseem, M., Umar, A. y Hahn, Y. (2004). *ZnO Nanoparticles: Growth, Properties and Applications.* Metal Oxide Nanostructures and Their Applications, (5), 1-36
- Wei Pan, Z., Rong Dai, Z. y Li Wang, Z. (2001). *Nanobelts of Semiconducting Oxides.* Science, (290) 5510, 1947-1949. Doi: 10.1126/science.1058120
- Wen, J.G., Lao, J.Y., Wang, D.Z., Kyaw, T.M., Foo, Y.L. y Ren, Z.F. (2003). *Self-assembly of semiconducting oxide nanowires, nanorods and nanoribbons.* Chemical Physics Letter, (372), 717-722. Doi: 10.1016/S0009-2621(03)00485-8
- Yan, L., Uddin, A. y Wang, H. (2015). *ZnO Tetrapods: Synthesis and Applications in Solar Cells.* Nanomaterials and Nanotechnology, (5) 19, 1-14. Doi: 10.5772/60939

- Yuan, L., Wang, C., Cia, R., Wang, Y. y Zhou, G. (2013) *Temperature-dependent growth mechanism and microstructure of ZnO nanstructures grown from the thermal oxidation of zinc.* Journal of Crystal Growth 390, 101-108. Doi: 10.1016/j.jcrysGro.2013.12.036
- Zhong, X., Feng, Y., Zhang, Y., Lieberwirth, I. y Knoll, W. (2007). *Nonhydrolytic Alcoholysis Route to Morphology-Controlled ZnO Nanocrystals.* Small, (3) 7, 1194-1199. Doi: 10.1001/smll.200600684

APENDICE A – Sistema de descarga de arco



Figura 1A. Cable de Zinc montando en una de las dos soldadoras utilizadas.

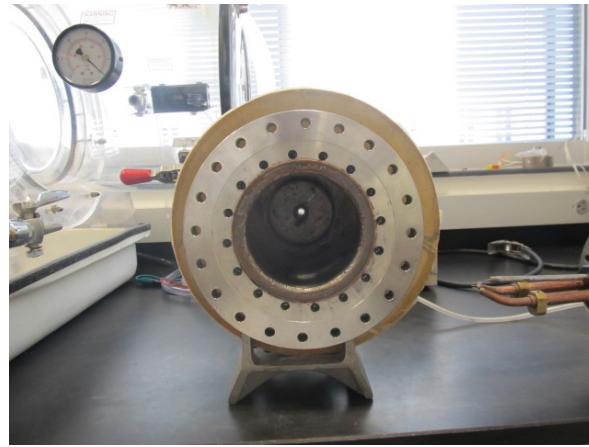


Figura 2A. Cámara de acero inoxidable donde se lleva a cabo la descarga de arco.



Figure 3A. Las dos soldadoras utilizadas para el sistema de descarga de arco.

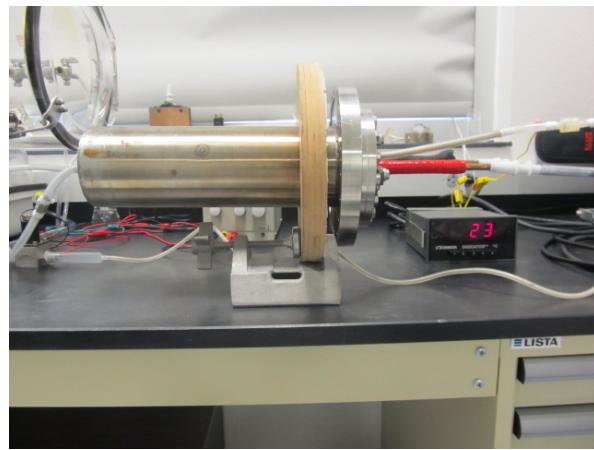


Figure 4A. Sistema de descarga de arco cerrado con el medidor de flujo de oxígeno.

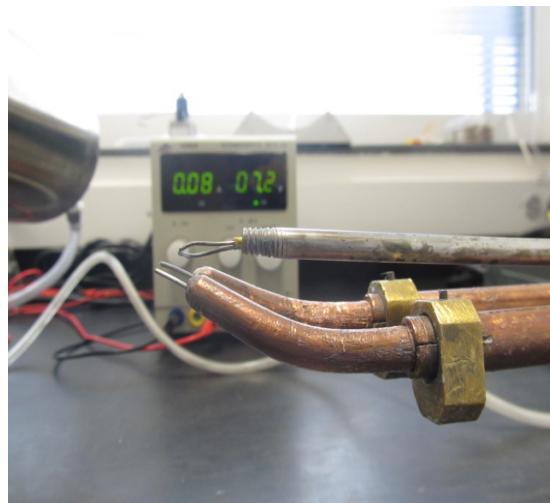


Figure 5A. Punto donde se lleva la descarga de arco. Se observan los dos electrodos de Zinc metálico (dos tubos de abajo) y la fuente de oxígeno (arriba).

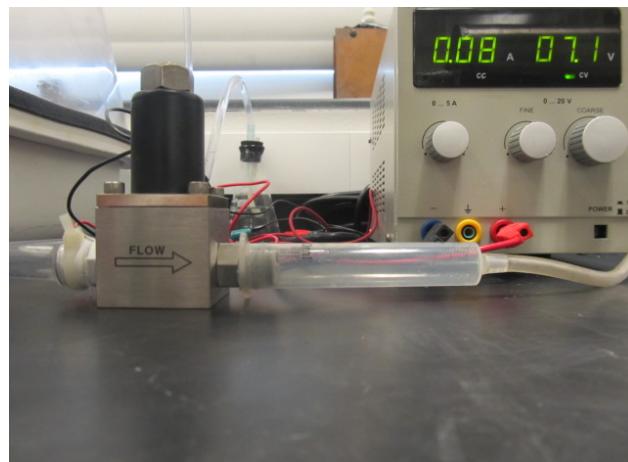


Figure 6A. Válvula electrónica de Oxígeno gaseoso



Figure 7A. Conexión del ánodo y el cátodo en el sistema de descarga de arco

APENDICE B – Sistema de Oxidación Térmica



Figure 1B. Tubo de Cuarzo en un horno tubular. Dentro del tubo de cuarzo se tiene el bote de cuarzo donde se lleva a cabo la oxidación térmica.

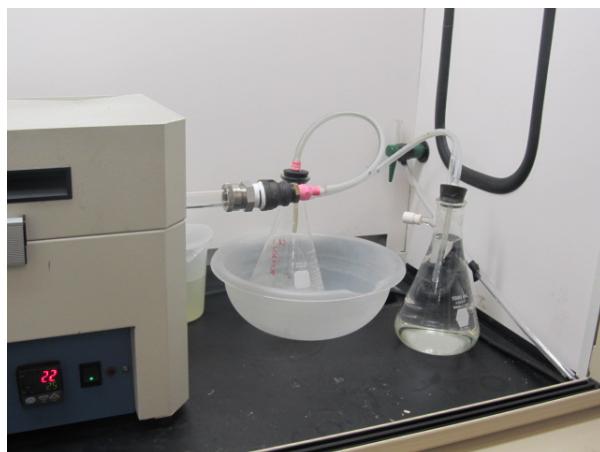


Figure 2B. Trampa de NaOH y Agua.

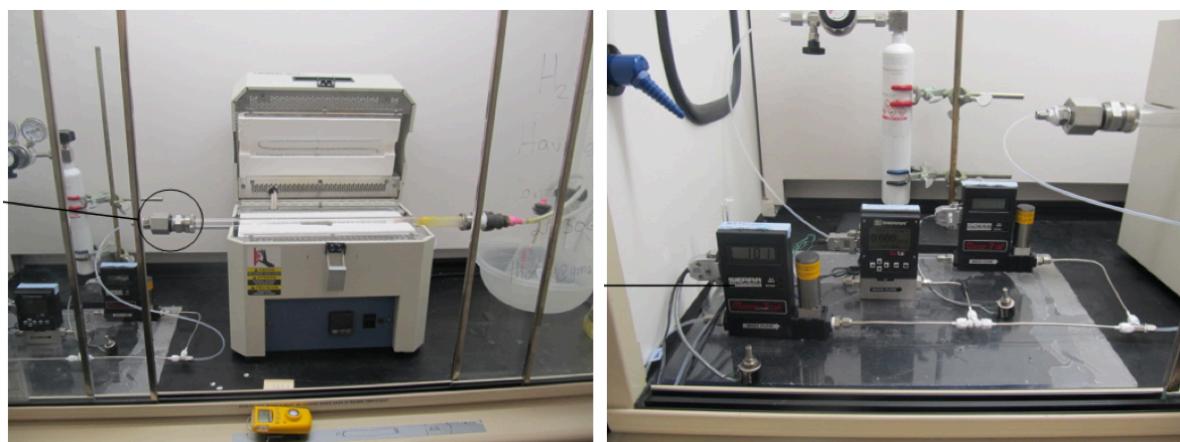


Figure 3B. Imagen del sistema de oxidación térmica y del medidor de flujo de nitrógeno gaseoso.

APENDICE C

C.1 Mediciones de diámetro de Nanotubos de ZnO

Nanotubos	
# Medición	Diámetro (nm)
1	11.014
2	10.142
3	10.263
4	8.792
5	9.681
6	9.984
7	9.542
8	10.333
9	8.789
10	10.071
11	7.928
12	8.194
13	8.287
14	8.043
15	9.599
16	8.066
17	9.264
18	8.54
19	7.902
20	9.256
21	9.033
22	9.617
23	8.931
24	8.54
25	8.914
26	8.704
27	8.645
28	8.54
29	8.816
30	9.44
Promedio	9.095666667

C.2 Mediciones de ancho y grosor de *Nanoribbons*

Nanoribbons		
# Medición	Ancho (um)	Ancho (nm)
8	0.062	62
11	0.083	83
5	0.106	106
13	0.109	109
12	0.124	124
10	0.137	137
7	0.191	191
6	0.205	205
1	0.251	251
2	0.252	252
4	0.269	269
3	0.271	271
15	0.495	495
9	0.509	509
14	0.563	563

Nanoribbons	Grosor (um)	Grosor (nm)
# Medición	Grosor (um)	Grosor (nm)
1	0.015	15
2	0.008	8
3	0.007	7
4	0.008	8
5	0.007	7
6	0.01	10
7	0.01	10
8	0.01	10
9	0.011	11
10	0.007	7
11	0.01	10
12	0.01	10
Promedio	0.009416667	9.416666667

C.3 Mediciones de un “pod” por nanotetrapods de ZnO

Nanotetrapods	
# Medición	Largo de un "pod" (nm)
6	49.099
5	50.657
25	67.364
4	68.743
1	72.392
2	75.055
3	75.6
24	80.34
23	92.182
26	92.822
11	117.27
13	130.22
28	130.949
27	132.162

Nanotetrapods	
# Medición	Largo de un "pod" (nm)
14	141.85
12	149.84
18	157.025
17	158.213
16	162.696
7	171.12
10	171.76
15	172.207
9	177.33
8	197.54
22	250.718
20	255.501
19	256.184
21	262.761

C.4 Mediciones del diámetro de los “*pod's*” de ZnO

<i>Nanotetrapods</i>	
# Medición	Diámetro de los "pod's" (nm)
1	11.726
3	12.595
6	12.957
8	13.078
2	13.734
7	14.526
5	15.659
11	16.991
12	17.189
4	18.329
18	20.1
28	20.859
9	24.198
14	25.968
22	27.985
10	28.812
13	29.081
16	29.463
17	29.463
26	30.083
25	30.599
24	31.051
20	31.771
15	31.863
19	31.935
23	32.636
21	37.546
27	37.777

C.5 Mediciones de los parámetros de red de nanotetrapods de ZnO

Nanotetrapods					
Parámetro de red	# Medición	Parámetro de Red (nm)	Promedios	Resultado Promedios	Relación "c/a"
a	1	0.146	Promedio "a"	0.192473684	1.631969131
a	2	0.155	Promedio "c"	0.314111111	
a	3	0.171			
a	4	0.175			
a	5	0.179			
a	6	0.179			
a	7	0.179			
a	8	0.181			
a	9	0.195			
a	10	0.197			
a	11	0.197			
a	12	0.197			
a	13	0.202			
a	14	0.204			
a	15	0.208			
a	16	0.208			
a	17	0.211			
a	18	0.229			
a	19	0.244			
c	20	0.297			
c	21	0.3			
c	22	0.303			
c	23	0.303			
c	24	0.306			
c	25	0.32			
c	26	0.323			
c	27	0.326			
c	28	0.349			

APENDICE D – Espectroscopias de Energía Dispersiva

