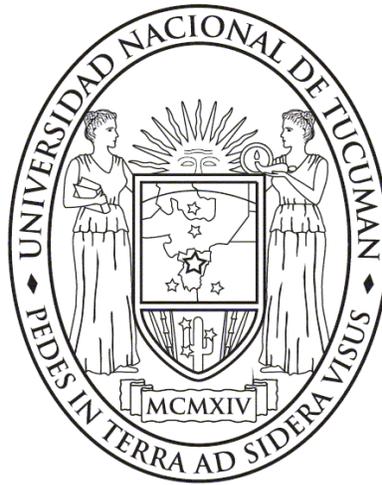


UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMAN
Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología
Departamento de Física



***Parámetros que afectan el crecimiento de nanoestructuras de
ZnO por síntesis hidrotérmal.***

Tesis presentada para optar por el título de
Licenciada en Física por la Universidad Nacional de Tucumán.

María Lourdes Gramajo

Director: Dr. David Comedi

Co- director: Dr. Oscar Marín Ramírez

Fecha: 20 de diciembre de 2021

Autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología:

Decano: Dr. Ing. Miguel Ángel Cabrera

Vicedecano: Mg. Ing. Eduardo Martel

Sec. Académica: Ing. María Fernanda Guzmán

Sec. De Asuntos Administrativos: Ing. Carlos Andrés Ivan

Sec. De Bienestar Estudiantil: Sr. Fabián Ayarde

Jefe del Depto. De Física: Dra. Ana Clelia Gómez Marigliano

Comisión de Seguimiento:

Dra. Mónica Cecilia Tirado

Dra. Ana Georgina Elías

Dr. David Mario Comedi

Integrantes del Jurado:

Dra. Mónica Cecilia Tirado

Dr. Blas de Haro Barbás

Dr. Carlos Miguel Figueroa

A quienes nos dieron todo y más, mamá y papá.

A mis hermanos, Mario y Franco

A Sara e Isadorita

A quien fue mi gran compañero canino de estudios, Body.

Resumen

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto semiconductor del grupo II-VI, de interés creciente en el ámbito científico-tecnológico debido a que reúne un conjunto de propiedades ópticas, electrónicas y fotónicas que lo convierten en un material promisorio para aplicaciones prácticas. Entre sus propiedades se destacan su banda ancha de energía prohibida de 3,37eV y su alta energía de ligadura excitónica (60 meV), que le otorgan gran potencial para aplicaciones optoelectrónicas en el rango UV, incluso a temperatura ambiente. Adicionalmente, el ZnO nanoestructurado, presenta novedosas propiedades y fenómenos que sólo aparecen en el dominio nanométrico, como por ejemplo el confinamiento cuántico.

Motivados por lo precedente, en este trabajo buscamos crecer nanoestructuras de ZnO y para ello elegimos la síntesis hidrotermal (SH), puesto que permite obtener nanoestructuras de alta cristalinidad y morfologías variadas, a partir de un montaje experimental sencillo, de bajo costo y amigable con el medio ambiente. Una vez alcanzado el objetivo de crecimiento, buscamos mostrar la relación directa que hay entre los parámetros de la SH y algunas de las propiedades de las nanoestructuras obtenidas. Mostramos que mediante la variación de parámetros de síntesis como tipo de solvente, agente alcalino y sal precursora de zinc se puede inducir cambios profundos, tanto en la estructura, como en las propiedades ópticas de las nanoestructuras. Esto último pone de manifiesto la versatilidad de este método de fabricación.

Índice

Resumen.....	4
Capítulo I: Introducción	7
I.1.1 Introducción a la tecnología en la nano-escala.....	7
I.1.2 Nanomateriales	8
Clasificación de los nanomateriales	10
Aplicaciones de los materiales nanoestructurados	11
I.2 Métodos de fabricación de nanoestructuras.....	12
I.2.1 Aproximaciones Bottom-up y Top-Down.....	13
I.2.2 Métodos desde la fase gaseosa y desde la fase líquida.....	14
I.2.3 Síntesis hidrotermal.	15
I.3 Óxido de zinc	18
Nanoestructuras de ZnO	18
I.3.1 Propiedades semiconductoras: estructura de bandas electrónicas	19
Emisión de luz en un material semiconductor.....	21
I.3.2 Propiedades estructurales	23
I.3.3 Propiedades ópticas.....	25
Capítulo II: Desarrollo experimental y caracterización	28
II.1.1 Método experimental general de la síntesis hidrotermal.	28
II.1.2 Síntesis hidrotermal del ZnO: rol de los parámetros de síntesis.....	28
II.1.2.a Agente alcalino	29
II.1.2.b Solvente	30
II.1.2.c Sal precursora de zinc.....	31
II.2 Fabricación de las muestras.....	32
II.3 Caracterización estructural de las muestras: Microscopía electrónica de barrido.	33

II.4 Caracterización óptica de las muestras: Espectroscopía de fotoluminiscencia.....	35
Capítulo III: Resultados y discusión.....	37
III.1 Caracterización estructural.....	37
III.1.a Función Agente Alcalino.....	37
III.1.b Función Solvente	40
III.1.c Función Sal Precursora.....	41
III.2 Caracterización óptica.....	43
III.2.a Función Agente Alcalino.....	44
III.2.b Función Solvente	46
III.2.c Función Sal Precursora.....	47
Capítulo IV: Conclusiones	50
Capítulo V: Referencias	52
Apéndice A.....	57
Apéndice B	59

Capítulo I: Introducción

I.1.1 Introducción a la tecnología en la nano-escala

El prefijo *nano* proviene del griego *nanos* que significa enano e indica un factor de 10^{-9} . Luego, un nanómetro (nm) es igual a 0.000000001 metro, es decir a la mil millonésima parte de un metro. Para dimensionar cual es el tamaño de un nanómetro es útil imaginarnos que, si todas las personas fuéramos del tamaño de un nanómetro, la población total del planeta Tierra entraría en un pequeño autito de juguete de unos 8cm de largo. Otros datos que puede resultar representativos de estas dimensiones son que nuestras uñas crecen aproximadamente 86000 nm por día y que un nanómetro cubico (nm^3) es aproximadamente 20 veces el volumen de un átomo individual[1]. [Figura 1]

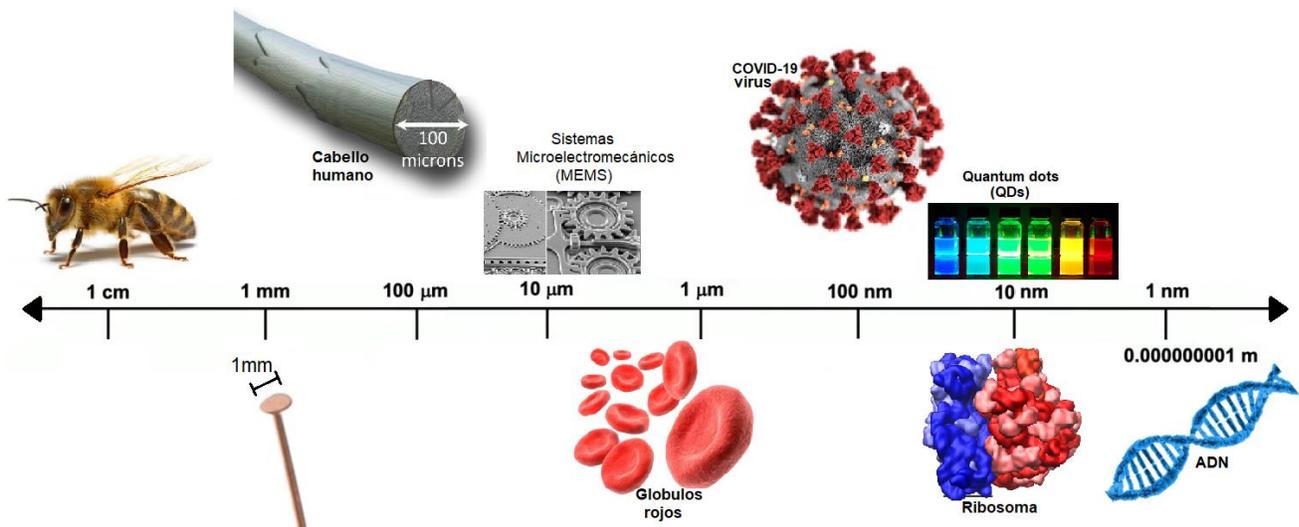


Figura 1: Escala métrica ilustrada

El término nanotecnología hace referencia a la habilidad de construir materiales, dispositivos y sistemas con precisión a escala nanométrica (en el rango de 0.1nm y 100nm). Fue acuñado por Norio Taniguchi (1974), pero fue el físico Richard Feynman quien, en su discurso “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” (1959), hizo referencia por primera vez a este fascinante campo interdisciplinario que se abriría paso al estudiar y ser capaces de diseñar la materia en la nano-escala. Señaló que el desarrollo científico en esa dirección tendría un enorme número de aplicaciones tecnológicas[2], como la miniaturización de los dispositivos electrónicos, de la cual hoy somos testigos. Feynman además predijo el gran impacto económico de estos avances tecnológicos y destacó el formidable desafío científico que representaría alcanzarlos, dado que el comportamiento de los materiales en la nano-escala debe satisfacer las leyes de la mecánica cuántica. Sin embargo, instó a aunar esfuerzos con otras áreas del conocimiento, como la química, en pos de alcanzar el prometedor horizonte que él avizoraba. Actualmente, la nanotecnología es un campo en constante crecimiento y que involucra disciplinas científicas variadas: biología molecular, química, ciencia de materiales, electrónica, entre otras [3]; se trata de una ciencia que se enriquece profundamente de la interdisciplinariedad.

1.1.2 Nanomateriales

En la escala nanométrica los materiales pueden exhibir comportamientos que no se corresponden con los predecibles en base a las leyes físicas que gobiernan el mundo macroscópico. Así, las propiedades de un sistema material nanométrico pueden ser distintas a las del mismo en escala macrométrica; un claro ejemplo de esto es el oro, que en dimensiones nanométricas puede ser de color rojo o violeta, mientras que el oro macroscópico es amarillo. En este caso, el cambio de color se debe a que en el oro nanométrico los electrones se encuentran confinados (en una, dos o tres de sus dimensiones), con lo cual sus trayectorias de movimiento están restringidas y la luz interacciona con el nanomaterial de modo diferente al que lo hace con un volumen macroscópico (*bulk*) de oro.



Figura 2: a) Oro de dimensiones macroscópicas b) Nanopartículas comerciales de oro en solución coloidal.

En términos generales, los cambios en las propiedades y el comportamiento de los sistemas nanométricos se deben principalmente a que la reducción de tamaño trae consigo una reducción de volumen y un aumento de área superficial, cuyos efectos analizamos a continuación:

- Efectos del aumento de área superficial: las propiedades del nanomaterial estarán fuertemente influenciadas por las características de la superficie (que son diferentes a las del interior del material). Esto se debe a que, al nanoestructurar un material, realizamos numerosas particiones que tienen como resultado un aumento significativo del área superficial. [Figura 3]. Consideremos por ejemplo un cubo de un centímetro de lado cuya área superficial es de 6cm^2 , si a este cubo lo particionamos en 8 cubos de $0,5\text{cm}$ de lado, tendremos el mismo volumen de material, pero ahora tendremos una superficie total de 24cm^2 ; de esto podemos inferir que, si realizamos un número suficiente de particiones para obtener nanocubos, lograremos un importante aumento de área superficial. Ese gran incremento de área superficial vendrá acompañado de un cambio de propiedades del material, donde las propiedades de la superficie serán dominantes por sobre las propiedades del interior del material.

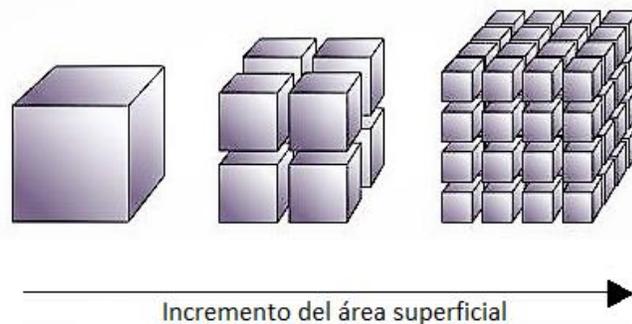


Figura 3: Incremento de área superficial como resultado de particionar un volumen de material.

- Efectos de la reducción de volumen: cuando el volumen se reduce hasta alcanzar dimensiones de orden nanométrico, es necesario tomar en consideración el fenómeno de confinamiento cuántico. El mismo se dará en aquellas dimensiones del material cuyo orden de magnitud sea comparable con la longitud de onda de de Broglie de los electrones, que presentarán comportamiento ondulatorio al estar restringidos a moverse en una región nanométrica del espacio. La energía promedio de estos electrones guarda relación con el parámetro de confinamiento espacial (esto se explica a través del Principio de Incertidumbre de Heisenberg), mientras más confinados se encuentren los electrones, mayor será su energía.

Más adelante abordaremos un concepto clave en el estudio de materiales semiconductores, el de “gap de energía”, pero resulta oportuno adelantar que el gap está relacionado con el parámetro de confinamiento espacial r , siendo su energía (E_{gap}) inversamente proporcional al cuadrado de dicho parámetro: $E_{gap} \sim \frac{h^2}{2m r^2}$ [Figura 4]. Esto es muy importante porque indica que es posible modificar la energía de gap de un material, mediante el ajuste del parámetro de confinamiento y con ello, poder controlar la longitud de onda de la emisión del material. Así es posible, por ejemplo, lograr que un material pase de emitir en el infrarrojo a emitir en el visible, mediante la reducción del parámetro de confinamiento. A la vez, observando la emisión de un material, podremos conocer su tamaño.

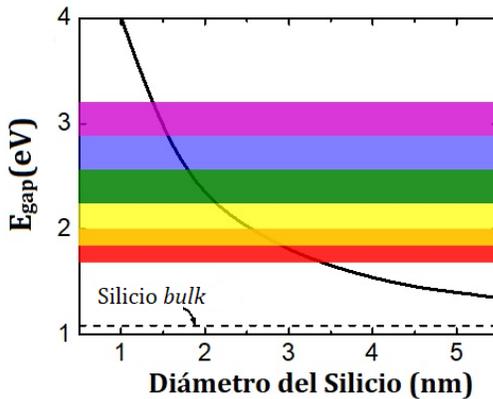


Figura 4: Energía del gap de silicio como función del parámetro de confinamiento espacial, en este caso dado por el diámetro.

Clasificación de los nanomateriales

Tal como lo expusimos, al trabajar con dimensiones en la nanoescala aparecen nuevos efectos y fenómenos a considerar, por lo que será útil contar con una clasificación que indique cuántas de las

dimensiones del material se encuentran en el rango nanométrico. La clasificación que utilizaremos agrupa los materiales teniendo en cuenta la cantidad de dimensiones de la nanoestructura superan el régimen nano, se establecen así tres categorías:

- **Nanomateriales 0D:**

Los nanomateriales “de dimensión cero” son aquellos que no cuentan con dimensiones macrométricas, ergo sus tres dimensiones están dentro de la nano-escala. En esta categoría se incluyen nanopartículas y los nanoclusters isotrópicos, los “puntos cuánticos”, entre otros.

- **Nanomateriales 1D:**

Los nanomateriales de dimensión uno, cuentan con una dimensión que excede el rango nanométrico y dos dimensiones en la nano-escala. A este grupo corresponden las nanobarras, nanohilos, nanoagujas y cualquier otra estructura donde sólo una de sus dimensiones supere los 100nm.

· **Nanomateriales 2D:**

Los nanomateriales bidimensionales tienen solo una de sus dimensiones en el régimen nanométrico. En esta categoría se encuentran las películas delgadas o nanocapas, cuyo espesor es nanométrico y su área supera estas dimensiones.

En la Figura 5 se presentan algunos ejemplos de nanoestructuras 0D, 1D y 2D.

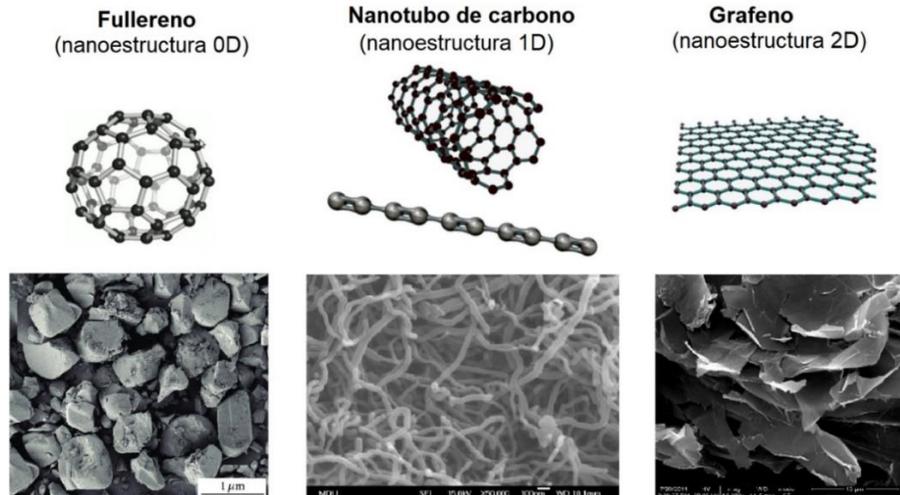


Figura 5: Alótropos del carbono como ejemplos de nanoestructuras 0D,1D y 2D.

Aplicaciones de los materiales nanoestructurados

Las nuevas propiedades que adquiere un material al ser nanoestructurado, debidas a los fenómenos que sólo se dan en la nano-escala, permiten utilizarlos en un vasto número de aplicaciones prácticas en áreas de lo más diversas:

Farmacología: el sistema de suministro dirigido de drogas medicinales es uno de los campos de desarrollo más prometedores de la nanotecnología, ya que permite el aumento de la solubilidad y biodisponibilidad de las drogas, como así también nuevas formas de dosaje y mejores rutas de administración[4].

Medicina: en esta área se encuentran numerosas aplicaciones que permiten el diagnóstico y tratamiento de enfermedades.

Bioingeniería: a partir de materiales nanoestructurados, se amplían las posibilidades de desarrollar nuevos tejidos y materiales biomiméticos [5], también se pueden generar recubrimientos nanotecnológicos que mejoran la biocompatibilidad de implantes.

Electrónica, optoelectrónica, informática y espintrónica: se trata de las áreas donde ha cobrado más fuerza y se ha hecho más evidente el avance tecnológico logrado a partir de la capacidad de nanoestructurar la materia. Por mencionar sólo algunas de las innumerables aplicaciones en estas áreas: celdas solares fotovoltaicas, LEDs, láseres, sensores, sistemas de almacenamiento de información de muy alta densidad de registro y componentes electrónicos en general[6].

Agricultura y ecología: sistemas de remediación de aguas, de la contaminación atmosférica y de suelos.

Además, hay numerosos productos de uso diario que pueden ser optimizados a partir de la nanotecnología: superficies autolimpiantes, pinturas resistentes al rayado, telas antiarrugas y antimanchas, raquetas de tenis más resistentes a partir de nanoestructuras de carbono[5], lociones solares y productos cosméticos, entre otros.

1.2 Métodos de fabricación de nanoestructuras

En la actualidad existen múltiples métodos de fabricación de nanoestructuras, que surgen gracias al trabajo sinérgico entre científicos de diferentes áreas del conocimiento [Figura 6]. Su objetivo en común es el estudio y aprovechamiento de las propiedades y fenómenos que se dan en la materia a escala nanométrica.

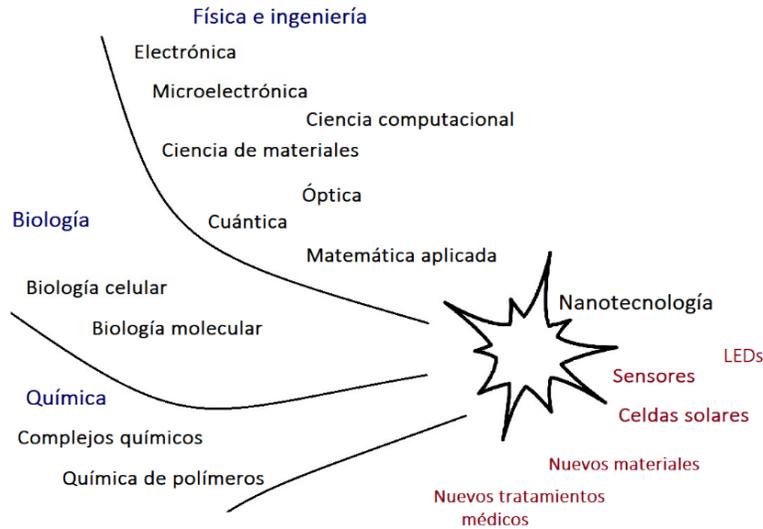


Figura 6: Algunas de las áreas del conocimiento que convergen en la nanotecnología y posibles aplicaciones.

Veremos a continuación dos aproximaciones a la fabricación de materiales en la nano-escala y también consideraremos una clasificación según el medio en el cual se lleva a cabo el proceso de fabricación.

1.2.1 Aproximaciones Bottom-up y Top-Down

Comúnmente, los métodos utilizados para fabricar nanoestructuras suelen ser agrupados según se traten de vías “Top-down” o “Bottom-up” [Figura7]. Estos términos hacen referencia a la manera de aproximarnos a la nanotecnología:

Top-down: Los métodos de “arriba hacia abajo” son aquellos donde se busca alcanzar dimensiones nanométricas partiendo de materiales que se encuentran en una mayor escala. La mayoría de estos métodos de fabricación provienen de la industria microelectrónica[5]; de hecho fue en los años 70’ que, con el objetivo de desarrollar herramientas para crear dispositivos electrónicos más pequeños sobre chips de silicio, empezó este camino hacia la miniaturización. En aquellos años, fueron los científicos de IBM quienes crearon nanoestructuras y dispositivos de entre 40nm y 70nm mediante la técnica de litografía por haz de electrones[7]. Las técnicas litográficas hoy siguen siendo las dominantes entre las técnicas de miniaturización de materiales *bulk*, entre ellas la litografía óptica y las litografías con radiación UV y rayos X [8]; también se utilizan otras técnicas *top-down* como la molienda mecanizada ultrafina.

Bottom-up: Los métodos “de abajo hacia arriba”, también conocidos como de “autoensamblaje”, están inspirados en los sistemas biológicos [63]. Se trata de aproximaciones donde se parte de unidades básicas a escala atómico-molecular y se alcanzan estructuras mayores, gracias al control estratégico y aprovechamiento de los fenómenos de interacción atómica y molecular. Este tipo de metodología es considerada como el enfoque principal de la nanotecnología ya que permite un control preciso de la materia[6]. Entre las técnicas más conocidas de esta categoría se encuentran la Deposición de Vapores Químicos (CVD), la Epitaxia por Haces Moleculares (MBE), la Síntesis Solvotermal, Spray Pirolysis[9], entre otros.

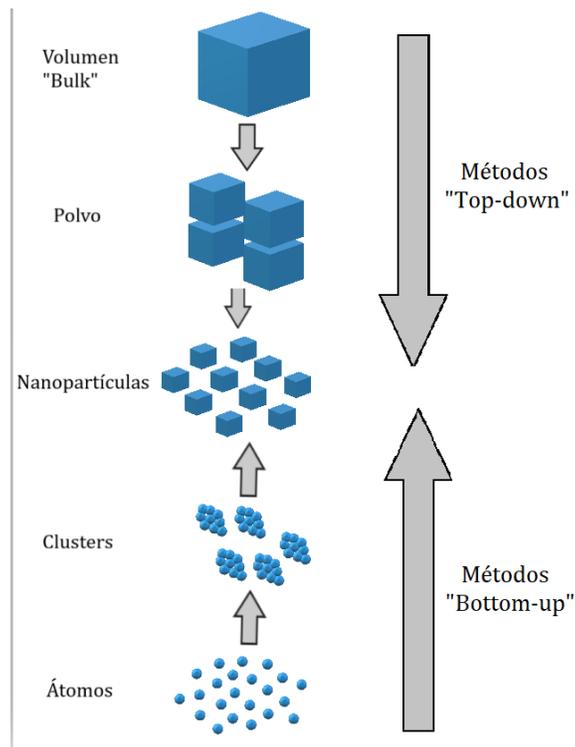


Figura 7: Métodos de aproximación a la nanotecnología: Top-Down y Bottom-Up.

1.2.2 Métodos desde la fase gaseosa y desde la fase líquida.

Según cual sea el medio en que se desarrolla el proceso de crecimiento, los métodos de síntesis pueden ser clasificados principalmente en dos grandes categorías:

- a) Métodos desde la fase líquida: Se trata de un conjunto de métodos desarrollados en un medio líquido, muy utilizados por su gran versatilidad para el control de tamaño, morfología y composición de los nanomateriales[10], entre ellos se encuentran la

deposición electroforética (EPD), sol-gel, co-precipitación, spray pirolisis y la síntesis solvotermal (conocida como síntesis hidrotermal cuando el solvente empleado es agua). Con frecuencia se eligen estos procesos para trabajar con sistemas biológicos, como membranas y enzimas[11], también en el desarrollo de nanopartículas de proteínas, nanopartículas lipídicas, entre otros nanomateriales cuya aplicación final será en un medio líquido.

- b) Métodos desde la fase gaseosa: también llamados “métodos secos”, en su gran mayoría se desarrollan en ambientes gaseosos en cámaras cerradas y se llevan a cabo a altas temperaturas (entre 500°C y 1500°C)[12]. Integran esta categoría la deposición química de vapores (CVD), el crecimiento vapor-líquido-sólido (VLS), la ablación laser, la deposición química de vapores metalorgánicos (MOCVD), entre otras. Son métodos muy elegidos para el desarrollo de nanomateriales cuya aplicación final será en un “medio seco”, tal es el caso de las aplicaciones en dispositivos electrónicos y el desarrollo de materiales inorgánicos[11].

Al momento de elegir un método de fabricación con el cual trabajar, es importante tener en cuenta los recursos necesarios para llevarlo a cabo, el grado de complejidad que presenta su ejecución y la calidad del producto obtenido. Se destacan al hacer estas consideraciones los métodos de fabricación desde la fase líquida, en particular la síntesis hidrotermal (SH), ya que no requieren equipamiento sofisticado, se trabaja con temperaturas intermedias y bajas (comparadas con las involucradas en métodos de fase gaseosa); además son económicos, efectivos en la producción a gran escala y permiten un buen control de las propiedades del material fabricado. Por esto, en nuestro trabajo decidimos utilizar el método de síntesis hidrotermal.

1.2.3 Síntesis hidrotermal.

El montaje experimental necesario para llevar a cabo la SH es sencillo, se trata de un recipiente de acero que permite un cerrado hermético y en su interior contiene una cápsula de teflón. Dentro de esa cápsula se coloca la solución precursora formada por el solvente, la sal precursora del compuesto de interés y el agente alcalino. Este recipiente se conoce como autoclave [Figura 8].



Figura 8: Autoclave.

Una vez cerrada la autoclave, la presión en su interior es mayor a la atmosférica y es función tanto del porcentaje de llenado de la misma, como de la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de síntesis; dicha temperatura es cercana al punto de ebullición del solvente. Estas condiciones de presión y temperatura propician que en el interior de la autoclave ocurra un conjunto de reacciones heterogéneas, como la re-cristalización y disolución de materiales, incluso de aquellos que en condiciones normales presentan baja solubilidad [13].

Los procesos solvotermales, permiten alcanzar estados metaestables imposibles de obtener en procesos que requieren altas temperaturas, son efectivos en la producción a gran escala y son ambientalmente amigables. Además, tienen la ventaja de permitir un muy buen control de las propiedades de las nanoestructuras fabricadas: al diseñar la síntesis y elegir convenientemente sus parámetros (agente alcalino, sal precursora, relación molar entre los reactivos, tiempo de reacción, etc) se puede ajustar satisfactoriamente la morfología [Figura 9], el tamaño, las propiedades ópticas, entre otras.

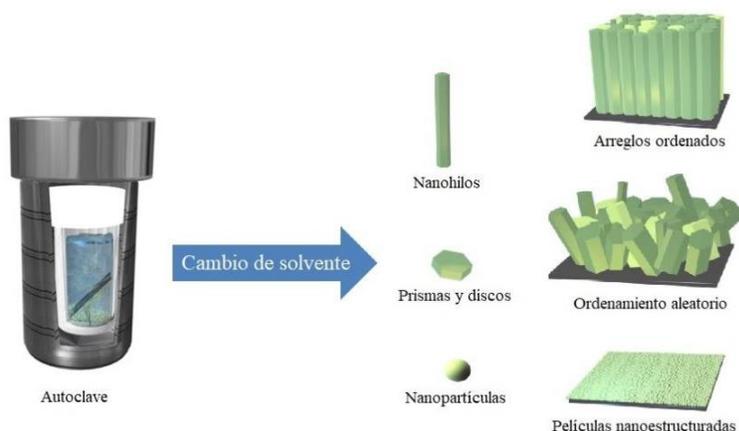


Figura 9: Influencia del cambio de solvente en la morfología y ordenamiento de las nanoestructuras obtenidas.[13]

Por otro lado, cabe destacar que el método solvotermal permite obtener dos productos distintos en un mismo proceso de síntesis. Si en la autoclave se introduce un sustrato [Figura 10], sobre el mismo crecerán estructuras cristalinas pero, además de esa deposición, se podrá obtener un polvo cristalino en el seno de la solución; las propiedades de este polvo y de las estructuras crecidas en el sustrato ameritan ser estudiadas separadamente, ya que en varios casos difieren considerablemente.

En cuanto a los sustratos sobre los cuales se pueden realizar crecimientos mediante el método solvotermal, notaremos que son muchos más que los permitidos por métodos a altas temperaturas, se puede trabajar con sustratos flexibles, papel, fibras de algodón, entre otros. En muchos casos los sustratos pasan por un tratamiento previo que incluye, además de la limpieza cuidadosa, un proceso de deposición de nanoclusters ("semillado") para propiciar que se produzca la deposición deseada sobre el sustrato.

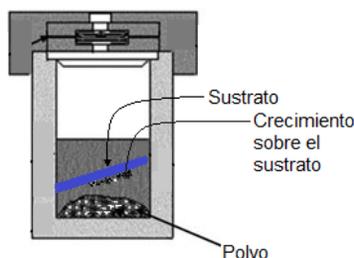


Figura 10: Esquema del interior de la autoclave, con un sustrato en él.

Dado que el proceso de síntesis se lleva a cabo con el recipiente cerrado, este método tiene la desventaja de no permitir que se realicen ajustes *in operando* ni tampoco monitorear el proceso de crecimiento de los cristales[13]; por lo que no se conocen en profundidad los mecanismos que se desarrollan en el interior de la autoclave. Sin embargo, la SH ha demostrado ampliamente ser uno de los abordajes más efectivos para el crecimiento de nanomateriales de alta cristalinidad. Allí radica su gran potencial para el desarrollo de dispositivos de alto rendimiento, como los láseres, donde la calidad del cristal es crucial. Para este tipo de aplicaciones, actualmente los científicos están prestando especial atención al crecimiento de cristales de semiconductores con banda de energía prohibida ancha, entre los cuales se destaca como semiconductor de tercera generación el ZnO [14].

Conforme a lo reportado en la literatura, las nanoestructuras de ZnO que se puede lograr a partir de SH cuentan con alta cristalinidad, muy buenas propiedades físicas y son de morfologías variadas. En

el capítulo II abordamos las consideraciones específicas de la SH para el ZnO, detallando el rol de los parámetros involucrados en la síntesis.

1.3 Óxido de zinc

El Óxido de zinc es un compuesto semiconductor II-VI, cuya banda de energía “prohibida” (gap) es de 3.37eV a temperatura ambiente, por lo que se lo suele llamar semiconductor de banda ancha. Esto lo convierte en un material prometedor para aplicaciones fotónicas en el rango UV [15] y en el rango de longitud de onda corta del espectro visible. Además, el ZnO cuenta con una energía de ligadura excitónica alta (60 meV), que permite emisión excitónica eficiente incluso a temperatura ambiente[15].

Entre otras propiedades interesantes, se encuentra el hecho de que es transparente en el rango visible, esto permite por ejemplo que sea utilizado como un óxido conductor transparente (TCO) en celdas solares [16]. Además, es un semiconductor con dopaje intrínseco tipo n y su conductividad puede ser incrementada a partir del dopaje [12], siendo el dopaje tipo p un desafío debido a su baja solubilidad de dopantes aceptores y sus defectos donores nativos como el zinc intersticial (Zn_i) y las vacancias de oxígeno (V_o) [17], entre otras causas; en los últimos años los reportes de dopaje tipo p satisfactorio han reavivado el interés por este compuesto semiconductor.

Se trata de un material de gran interés tecnológico no sólo por sus remarcables propiedades electrónicas, ópticas y fotónicas, sino también por sus propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas que se deben a su estructura cristalina, hexagonal de tipo wurtzita, que no es centro-simétrica[15]; esto hace que pueda ser utilizado, por ejemplo, para sensores electromecánicos. El ZnO además es biocompatible, químicamente estable a temperatura ambiente y amigable con el medio ambiente.

Nanoestructuras de ZnO

En la literatura se reporta una amplia variedad de morfologías de nanoestructuras de ZnO [Figura 11] tales como nanopartículas, nanotubos[18], nanohojas, nanopeines, nanocintas [15], nanoerizos, nanoflores, arreglos jerárquicos de nanoestructuras, entre otros. La fabricación de estas nanoestructuras es posible a partir de diferentes métodos de síntesis, tanto desde la fase líquida como desde la fase gaseosa, entre ellos: reducción térmica, ablación laser [19], epitaxia de fase de vapor metal-orgánico (MOVPE) [20], sol-gel [21] y síntesis hidrotermal [22].

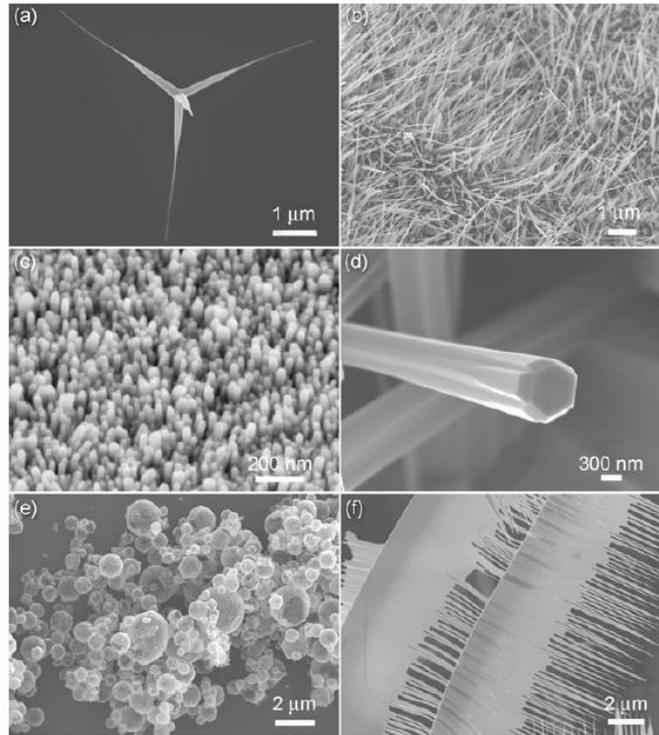


Figura 11: Micrografías representativas de diferentes tipos de nanoestructuras de ZnO [15]

El rango de aplicaciones tecnológicas de estas nanoestructuras es muy amplio, algunos ejemplos son los diodos emisores de luz [23], sensores de gas [24], fotodetectores [25] y celdas solares [26]; además cuentan con propiedades antibacterianas [12] que en los últimos años están siendo muy estudiadas.

1.3.1 Propiedades semiconductoras: estructura de bandas electrónicas

Conocer la estructura de bandas electrónicas de los materiales permite inferir sus propiedades como conductores de corriente eléctrica. Un material será un buen conductor si la separación (en niveles energéticos) entre la Banda de Conducción (BC) y la Banda de Valencia (BV) es nula, mientras que si estas bandas se encuentran separadas por una banda de energía prohibida (gap) se verá reducida su capacidad conductora. Así es que, en función del ancho de la banda de energía prohibida, se puede clasificar a los materiales en conductores, semiconductores y aislantes, como se muestra en la Figura 12.

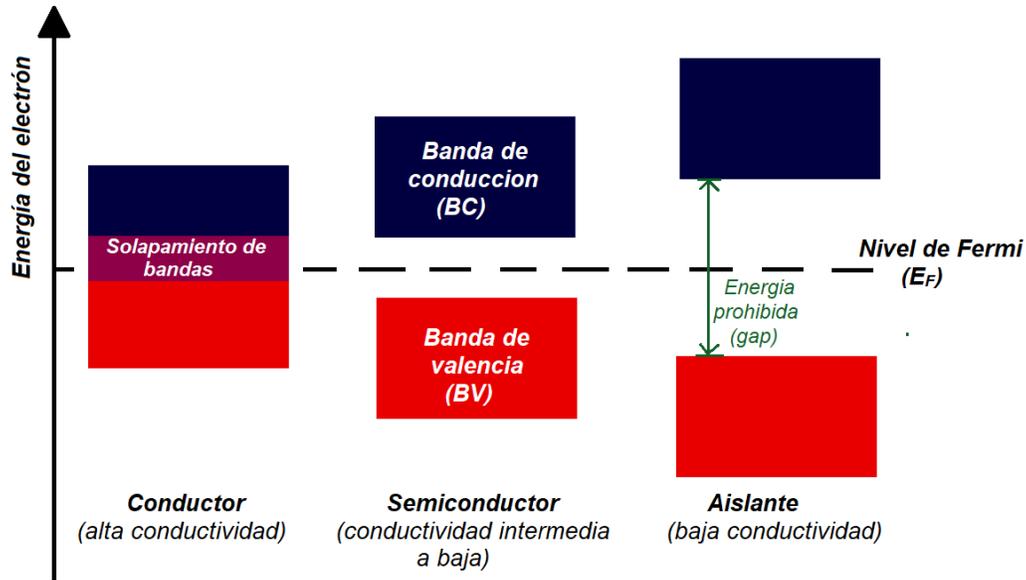


Figura 12: Esquema de la estructura de bandas para un material conductor, un semiconductor y un aislante.

Se entiende por BV aquella que abarca los estados electrónicos ocupados a temperatura igual a cero Kelvin (0K), mientras que la BC es la banda de estados permitidos pero vacíos a dicha temperatura.

En el caso de los materiales semiconductores, a $T=0$ K, sólo los estados de la BV están ocupados y es posible poblar la banda de conducción si se entrega energía suficiente al sistema. Mientras que, a temperatura no nula, existe al menos una pequeña fracción de electrones con energía lo suficientemente alta para alcanzar la banda de conducción. Dicha fracción aumenta muy rápidamente con el incremento de la temperatura, siendo extremadamente pequeña cuando $K_bT \ll E_g$ y haciéndose apreciable cuando $K_bT \sim E_g$. Además de la excitación térmica, entre las formas de entregar energía al sistema, se encuentran las excitaciones eléctricas y las producidas a partir de radiación electromagnética.

En los semiconductores la energía del gap (E_g) cumple que $E_g > K_bT$ mientras que en los aislantes $E_g \gg K_bT$. Las energías de gap de los semiconductores son del orden de los eV, en la tabla 1 se muestran los gaps de algunos de los semiconductores más representativos, entre ellos se encuentra el ZnO cuyo valor de E_g es de 3.37 eV (rango UV).

<i>Energía de gap</i>	
Germanio	0.67 eV
Silicio	1.14 eV
GaAs	1.42 eV
InP	1.34 eV
ZnO	3.37 eV
Diamante	5.46eV - 6.4eV

Tabla 1: Valores de energía de gap de semiconductores

En los semiconductores además se puede diferenciar entre semiconductores directos e indirectos, esto se hace teniendo en cuenta si el mínimo de la BC y el máximo de la BV corresponden (o no) al mismo valor de momento del electrón, caracterizado por el vector k en el espacio de momentos. Para el caso del ZnO, podemos observar en su diagrama de bandas [Figura 13] que se trata de un semiconductor directo, ya que el mínimo de BC y el máximo de BV se dan en Γ ($k=0$).

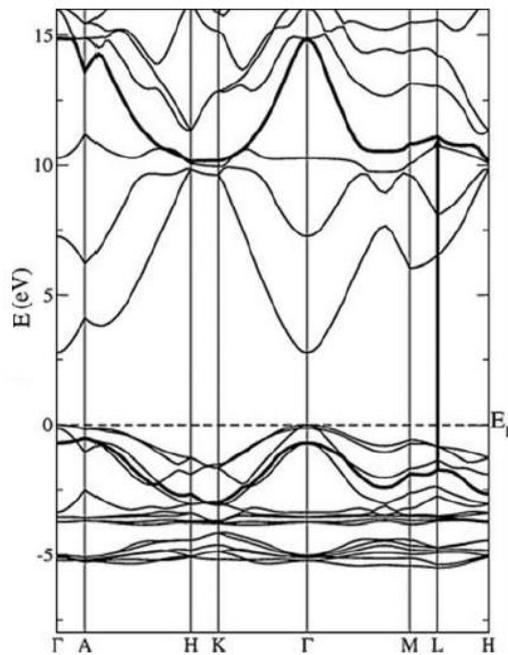


Figura 13: Estructura electrónica de bandas del ZnO. En Γ se puede notar que el mínimo de la BC ocurre en el mismo valor de k que el máximo de la BV.

Emisión de luz en un material semiconductor

El proceso de emisión de luz en un semiconductor involucra dos etapas [Figura 14]. En primer lugar, se entrega energía (igual o mayor a la del gap) a un electrón de la BV, tal que sea excitado y pase a la BC, dejando en la BV un hueco. El par formado por el electrón y el hueco está ligado por

una interacción coulombiana y forma una cuasipartícula o excitación elemental denominada “excitón”. En segundo lugar, se da un proceso de desexcitación del electrón, que vuelve a la BV y se recombina con el hueco. Como consecuencia de esto, se emite un fotón cuya energía es igual a la diferencia de energía entre los estados inicial y final, produciéndose así el fenómeno de recombinación radiativa que da lugar a la luminiscencia. La longitud de onda de la luz emitida será la correspondiente a la energía del fotón emitido.

Es importante hacer dos salvedades:

- La recombinación no siempre es radiativa, es decir que la liberación de energía no siempre se da en la forma de radiación electromagnética. Sino que existen otros procesos, de recombinación no-radiativa, donde la energía se libera mediante vibraciones de la red atómica (fonones). Ambos procesos de recombinación compiten entre sí, por lo cual la intensidad de la luminiscencia de un material se verá influenciada por la existencia de recombinaciones no-radiativas y al momento de analizar los espectros de emisión luminiscente, deberemos tener en cuenta los efectos de los mecanismos vinculados a fonones.
- En caso de haber estados localizados dentro del gap (introducidos por defectos o impurezas), el electrón también puede “saltar” hacia uno de esos estados disponibles. En ese caso, si la transición es radiativa, la energía del fotón emitido será menor a la energía del gap, mientras que cuando la transición es entre las BC y BV, la energía del fotón es igual a la del gap.

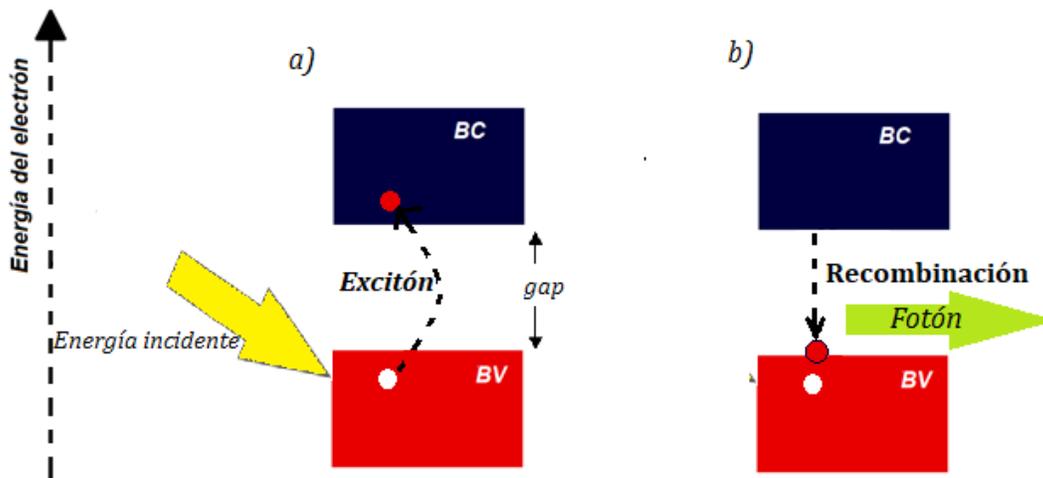


Figura 14: Esquema de los procesos de excitación (a) y recombinación (b), que dan lugar a la emisión de luz

1.3.2 Propiedades estructurales

El ZnO pertenece al grupo de compuestos semiconductores II-VI, que se caracterizan, entre otras cosas, por cristalizar principalmente en dos estructuras cristalinas: hexagonal wurtzita y cúbica zinc-blenda (en condiciones normales de presión y temperatura); existe una tercera estructura cristalina denominada sal de roca, pero esta se puede obtener solamente a presiones relativamente altas. En el caso del ZnO, en condiciones ambiente, la fase termodinámicamente más estable es la wurtzita [Figura 15], lo que explica por qué los nano-cristales de ZnO más reportados en la literatura científica son aquellos con forma de prisma de base hexagonal [27]. Los parámetros que caracterizan a esta estructura son a (largo de una arista del hexágono base) y c (altura de la estructura), para el ZnO se tiene que $a=0.3296\text{nm}$ y $c=0.5206\text{nm}$.

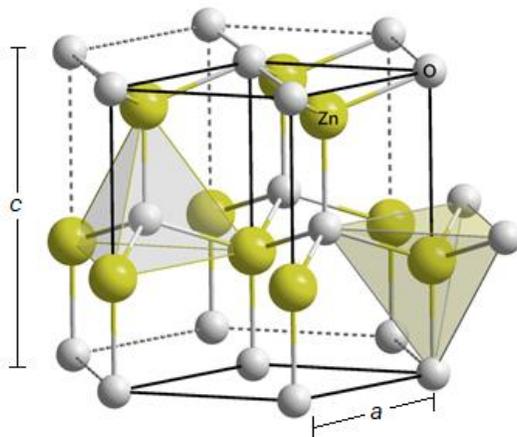


Figura 15 :Estructura hexagonal wurtzita del óxido de zinc. Se indican los parámetros de red a y c .

La estructura del ZnO puede ser descrita como planos alternados de O^{2-} y Zn^{2+} , donde cada átomo se encuentra coordinado de forma tetraédrica, es decir que cada anión O^{2-} se encuentra rodeado por cuatro cationes Zn^{2+} y estos a su vez, están enlazados a cuatro aniones O^{2-} . Estos enlaces son covalentes-iónicos, aunque de carácter principalmente iónico [28], donde la atracción electrostática entre los Zn^{2+} y los O^{2-} aporta una contribución importante. El considerable grado de polaridad del enlace es causado por la fuerte electronegatividad del oxígeno.

Los cristales de wurtzita hexagonal crecen más rápido a lo largo del eje c ya que el crecimiento a lo largo de los ejes del plano basal está limitado por la relativamente alta energía de las superficies polares de $\text{Zn}^{2+}/\text{O}^{2-}$ [29]. Durante el crecimiento las moléculas precursoras tienden a absorberse en dichas superficies polares, por ser las que tienen mayor energía superficial. En este proceso de

absorción de capas de moléculas precursoras, se van alternando planos cristalinos de Zn^{2+} con planos de O^{2-} [30], esto se repite durante todo el proceso de cristalización y lleva a una rápida tasa de crecimiento a lo largo de la dirección del eje c [0001] [27]. La fuerte tendencia de crecimiento con orientación preferencial en esta dirección se ha observado en varios tipos de sustratos, incluyendo vidrio, zafiro y diamante[28] y con diferentes técnicas de crecimiento.

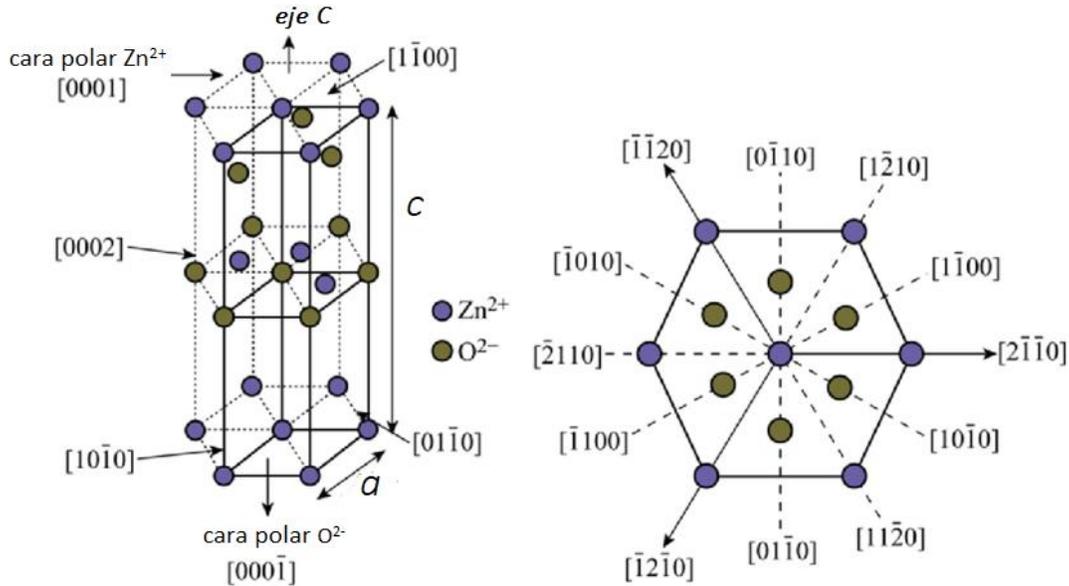


Figura 16: Planos cristalinos de la estructura wurtzita de ZnO.

Es importante notar que estas estructuras pueden presentar defectos que alteran el orden de la red cristalina y, consecuentemente, pueden influir en otras propiedades del material, como las eléctricas y las ópticas. En el caso de la estructura wurtzita del ZnO, los defectos nativos son mayoritariamente de tipo puntual: vacancias de O (V_o) y vacancias de Zn (V_{zn}), también se encuentran zinc intersticiales (Zn_i); a las V_o y los Zn_i usualmente se las considera responsables de la conductividad intrínseca de tipo n del ZnO, pero esa postura es bastante discutida en la literatura [31].

Los defectos tienen asociadas energías de formación (E^f), que se pueden calcular a partir de primeros principios[31] [32], y de esas energías dependerá la concentración de dichos defectos ($C_{defectos}$) en el cristal, según la relación:

$$C_{defectos} = N_{sitios} \exp\left(-\frac{E^f}{k_B T}\right), \text{ con } N_{sitios} = \text{concentración de sitios donde el defecto puede ocurrir.}$$

Con lo cual una baja E^f implicará una alta concentración de equilibrio del defecto y una alta E^f indicará que es poco probable que el defecto ocurra. Además, la concentración de defectos

dependerá también de las condiciones del ambiente donde se forma el cristal, dado que su E_f depende del ambiente de crecimiento y recocido térmico (*annealing*), si es que lo hay [33]. Para el caso del ZnO, los dos defectos más comunes serán V_o y V_{Zn} , dependiendo de la presión parcial de Zn; en particular, las V_o tienen energía de formación más bajas que los Zn_i , por lo tanto en condiciones de abundancia de Zn, las V_o serán predominantes, mientras que en condiciones de abundante O primarán las V_{Zn} [28].

Como señalamos anteriormente, de la estructura cristalina de un material dependen muchas de sus propiedades, a modo de ejemplo de esto podemos mencionar el hecho de que la coordinación tetraédrica del ZnO resulta en propiedades piezoeléctricas para la fase wurtzita, debidas a la ausencia de simetría de inversión[12], ya que se trata de una estructura no centro-simétrica.

1.3.3 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de un semiconductor pueden ser estudiadas mediante un conjunto amplio de técnicas experimentales, tales como reflectancia, foto-reflexión, fotoluminiscencia, cátodo-luminiscencia, entre otros [28]. En nuestro trabajo a este estudio lo hicimos mediante espectroscopía de fotoluminiscencia (PL), veremos entonces las principales características del espectro de PL del ZnO.

Los espectros de PL del ZnO, obtenidos mediante excitación UV a temperatura ambiente, típicamente cuentan con dos bandas de emisión principales, vinculadas a diferentes mecanismos de emisión. Por un lado, el espectro cuenta con una banda en el UV que es atribuida a un conjunto de mecanismos que se llaman de emisión “cercana al borde de banda” (NBE, por el acrónimo de su denominación en inglés: *near-band-edge emission*) e incluyen procesos de recombinación excitónica [34][30] y transiciones asociadas a estados donores/aceptores rasos; dado que la energía de ligadura excitónica del ZnO es alta, en general las emisiones NBE en ZnO no dopado son debidas a fenómenos excitónicos y también las llamamos “transiciones banda-banda”, ya que involucran un electrón de la BC y un hueco de la BV. Por otro lado, puede haber una o más bandas de emisión en el visible, atribuidas a los mecanismos de recombinación electrón-hueco en estados localizados que se encuentran dentro del gap [Figura 17]; estos estados son introducidos por defectos puntuales intrínsecos como las V_o y Zn_i y/o impurezas en el material (en general vinculadas con el proceso de crecimiento del cristal, como por ejemplo adhesión de grupos hidroxilos en la superficie de un cristal crecido por métodos desde la fase líquida)[30].

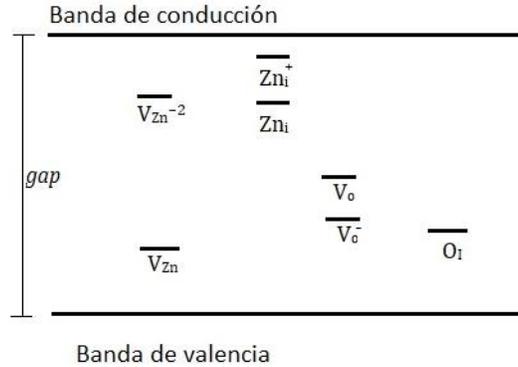


Figura 17: Esquema representativo de los estados localizados dentro del gap, debidos a la presencia de defectos puntuales. Las vacancias de ambos elementos pueden ser neutras: V_o, V_{zn} , simplemente ionizadas V_o^-, V_{zn}^- y doblemente ionizadas V_o^{2-}, V_{zn}^{2-} . De igual manera ocurre con los Zn y O intersticiales.

Los espectros del ZnO *bulk* y los reportados en la literatura para nanoestructuras de ZnO [Figura 18] comparten su forma característica: incluyen un pico de emisión UV cercano a los 380nm y una banda de emisión visible, en general de intensidad menor, en torno a los 500nm[28].

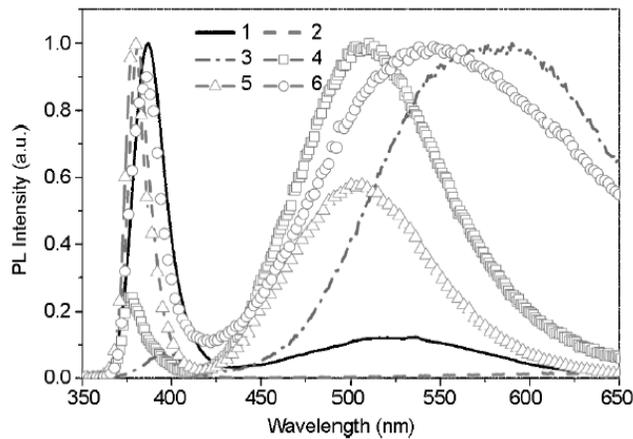


Figura 18: Espectros de PL a temperatura ambiente de diferentes nanoestructuras: 1) tetrápodos 2) agujas 3) nanobarras 4) corazas 5) barras altamente facetadas 6) peines [15]

El origen de las distintas bandas de emisión, particularmente las que se encuentran en el rango visible, es extensamente estudiado y discutido en la literatura, habiendo más de una hipótesis propuesta para una determinada banda de emisión; un claro ejemplo de esto es la banda de emisión centrada en el verde del espectro del ZnO, cuyo origen se atribuye a vacancias de O simplemente ionizadas, como así también a Zn intersticiales y además la asocian a impurezas de Cu[15]. Así es que, al momento de interpretar un espectro de PL y sugerir posibles orígenes para determinadas emisiones, será útil tener en cuenta todas las características conocidas de las nanoestructuras,

como el método por el cual se las creció o las condiciones de la atmósfera de crecimiento; también será muy útil si se conoce su morfología y dimensiones, ya que las emisiones estarán fuertemente influenciadas por fenómenos como el de confinamiento cuántico (dependiente del tamaño de la nanoestructura) y por el tamaño de área superficial.

En la actualidad, las propiedades ópticas del ZnO generan gran interés para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas. Principalmente, la banda de emisión excitónica que puede ser aprovechada para dispositivos optoelectrónicos de longitud de onda corta; en esos casos se busca reducir al mínimo la emisión asociada a defectos e impurezas, en pos de beneficiar la emisión UV banda-banda y se lo logra a través de procesos como recocido térmico en diferentes atmósferas [35], recubrimientos poliméricos de las nanoestructuras, entre otros. Esto se hace porque las emisiones derivadas de defectos usualmente resultan en un decrecimiento del tiempo de vida del excitón [30] y consecuentemente en una baja del rendimiento y eficiencia de los dispositivos basados en emisión UV. Para describir este fenómeno de una manera más gráfica, pensemos a la emisión UV y a la emisión visible como dos procesos que compiten: cuando un electrón es excitado hacia la banda de conducción, dicho electrón (o el hueco generado en la BV) deberá “elegir” hacia dónde transicionar, si son muchos los estados localizados dentro del gap (introducidos por los defectos intrínsecos y extrínsecos) aumenta la probabilidad de que este electrón (hueco) transicione a uno de esos estados, en lugar de hacerlo a un estado de la banda de valencia (conducción), reduciéndose así la probabilidad de que ocurra recombinación vía transiciones banda-banda, que son las que resultan en emisión UV.

Capítulo II: Desarrollo experimental y caracterización

II.1.1 Método experimental general de la síntesis hidrotermal.

Cualquiera sea el propósito de una síntesis hidrotermal (o solvotermal), la manera ideal de proceder es basándonos en el entendimiento de los mecanismos de reacción que se suceden a lo largo del proceso [14]. Presentamos a continuación, de manera general, el proceso que se sigue durante el desarrollo experimental de la síntesis:

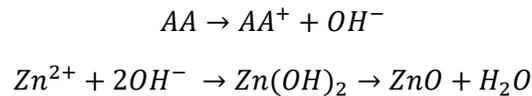
- i) En primer lugar, se deben seleccionar los reactivos apropiados (según sea el objetivo) y determinar la relación molar entre ellos. También es fundamental conocer el orden en que se deben adicionar estos reactivos.
- ii) Una vez determinados los reactivos, se deben colocar en el interior de la autoclave [Figura 8] y luego introducir el sustrato sobre el cual se quiere realizar el crecimiento. El sustrato puede pasar antes por un proceso de semillado, con el objetivo de que las semillas actúen como centros de nucleación en torno a los cuales se depositarán los aniones O^{2-} y los cationes Zn^{+2} , que se dispondrán en planos alternados de O y Zn [36]. Luego se debe sellar cuidadosamente la autoclave.
- iii) Es necesario determinar la temperatura y tiempo en los cuales se va a desarrollar la reacción, para luego introducir la autoclave en el horno.
- iv) Se debe retirar la autoclave del horno y proceder a su enfriamiento a temperatura ambiente. Una vez enfriada, se pueden extraer los sustratos y “procesarlos”. El procesamiento puede ser mediante lavado, filtrado o secado, etc.

II.1.2 Síntesis hidrotermal del ZnO: rol de los parámetros de síntesis.

Para ser capaces de hacer una elección apropiada de los reactivos que se utilizarán en la síntesis, y así lograr nanoestructuras con las propiedades deseadas, es necesario indagar anteriormente sobre los parámetros involucrados en la síntesis y el rol que cumplen los mismos. A continuación, señalaremos sucintamente los aspectos más significativos de los parámetros que decidimos variar en este trabajo (agente alcalino, solvente y sal precursora).

II.1.2.a Agente alcalino

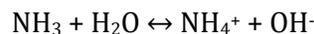
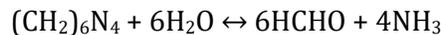
Para la formación de nanoestructuras de ZnO es fundamental que la solución con la que se trabaja sea alcalina, esto se debe a que normalmente los iones metálicos divalentes no se hidrolizan en ambientes ácidos[37]. El rol del Agente Alcalino (AA) es precisamente lograr el grado de alcalinidad requerido, no sólo en la síntesis de ZnO sino de los óxidos metálicos en general. El AA aumenta el pH del medio reactivo, incrementando la concentración de iones hidroxilo (OH^-) y promoviendo la formación de hidróxidos metálicos, que actúan como compuestos intermedios, los cuales pueden transformarse *in situ* (y de forma espontánea) en el óxido metálico objetivo. Para el caso específico del ZnO, la reacción de formación en medio acuoso se puede simplificar de la siguiente forma:



Entre los AA más utilizados en la síntesis de ZnO se encuentran: KOH, Na(OH)_2 , NH_4OH , hexametilentetramina (HMTA), dietanolamina (DEA), otros compuestos químicos orgánicos de la familia de las aminas.

Algunos de estos compuestos presentan ciertas ventajas conocidas, por ejemplo se considera que es preferible utilizar KOH en lugar de Na(OH)_2 debido a que K^+ es un ion de mayor tamaño que el de Na, por lo tanto es menor la probabilidad de su incorporación en la red cristalina, lo que deriva en una menor probabilidad de que se introduzcan impurezas en el cristal[38]. Además, se reportan en la literatura algunas relaciones entre las características de las nanoestructuras y determinados AA, ejemplo de esto es la muy mencionada relación entre la HMTA y la obtención de morfologías 1D (profundizaremos sobre esto en secciones posteriores). Al momento de elegir el AA es fundamental tener en cuenta este tipo de consideraciones para alcanzar el objetivo propuesto. En este trabajo, los agentes elegidos fueron HMTA y DEA, nos referimos brevemente a ellos:

- El HMTA es un compuesto orgánico heterocíclico que contiene nitrógeno en su composición y tiene una estructura de jaula simétrica tetraédrica, tal como se observa en la Fig. 19 a). En solución acuosa, esta molécula se descompone formando amoníaco (NH_3) y formaldehído[39]. La hidrólisis del NH_3 es la que finalmente aporta los iones hidroxilos que aumentan el pH, de la siguiente manera[30]:



- La DEA es una amina orgánica de cadena abierta, con dos grupos OH en cada extremo, tal como muestra la Fig. 19 b). La reacción de hidrólisis de la DEA lleva a la formación de los iones hidroxilo que aumentan el pH, de la siguiente forma:

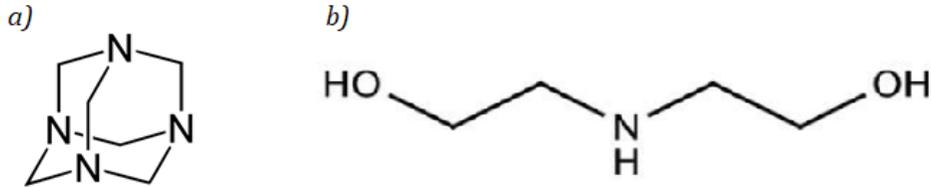
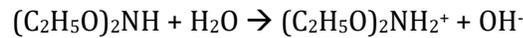
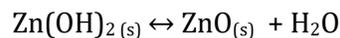
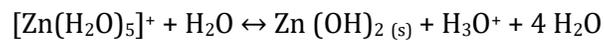
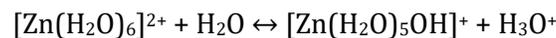


Figura 19:: a) Estructura del HMTA. b) Estructura de la DEA.

II.1.2.b Solvente

Si bien uno de los solventes más empleados es el agua, utilizarlo no es un requerimiento necesario para el crecimiento de ZnO. Se pueden usar otros solventes, que pueden ser orgánicos (metanol, etanol, butanol, etc.) o también solventes iónicos [30]; lo importante es que cumplan con su rol de generar en el medio de crecimiento un buen grado de solubilidad del ZnO. Además, el solvente no solo provee el medio de soporte para que las reacciones ocurran, sino que también participa en las síntesis de los óxidos metálicos a través de la solvatación de los iones metálicos disueltos. Veamos cómo ocurre la reacción de solvatación en el caso del agua[40]:



De esta manera, si se utiliza agua como solvente, se promueve la formación directa del hidróxido de Zn como producto intermedio, cuya formación (como se vio en el inciso anterior) se favorece mucho más con la adición de un agente alcalino.

Por último, cabe destacar que los solventes tienen un alto grado de influencia en el crecimiento de nano-cristales polares inorgánicos, sus morfologías pueden ser ajustadas y controladas a partir de las interacciones de interfaz cristal-solvente. Así, las propiedades estructurales de las nanoestructuras de ZnO se ven fuertemente influenciadas por la polaridad y presión de vapor

saturado del solvente. En el caso de los solventes polares, sus moléculas tienen fuertes interacciones con las superficies polares del ZnO, por lo que bloquean la absorción de las moléculas precursoras; la relación de aspecto (ancho/altura) de las nanoestructuras aumenta de manera inversamente proporcional al grado de polaridad del solvente, así por ejemplo la relación de aspecto será menor cuando se utilice metanol e incrementará al emplear 1-butanol, que es un solvente menos polar[30]. En este trabajo los solventes empleados fueron agua, metanol e isopropanol.

II.1.2.c Sal precursora de zinc

En la síntesis de nanoestructuras de ZnO, el rol de la sal precursora de zinc es el de proveer iones Zn^{+2} . Entre las sales más utilizadas como fuente de estos iones, se encuentran: nitrato de zinc hexahidratado, acetato de zinc dihidratado y cloruro de zinc[41]; también se reportan crecimientos con formato de zinc, sulfato de zinc y otros[42]. Un factor muy importante es la proporción en que se utilizan estas sales, dado que la tasa de crecimiento de las nanoestructuras varía como función de la concentración del compuesto precursor; por ejemplo, se reportan relaciones de proporcionalidad no lineal entre dicha concentración y el diámetro de nanobarras de ZnO [36].

Otro factor a tener en cuenta es el contra-ión de la sal precursora, ya que afecta profundamente la tasa de crecimiento y morfología obtenida [43]. En la literatura se reportan relaciones entre la morfología de las nanoestructuras y el contra-ión de la sal, por ejemplo: acetato, cloruro y formato resultan en nanobarras, nitrato y percloruro usualmente producen nanocables, mientras que al sulfato se asocia la producción de plaquetas hexagonales planas [30]. Además, el contra-ión puede influir directamente en la calidad del cristal: en casos de contraiones muy pequeños, estos podrán introducirse en la estructura del ZnO en crecimiento, pasando a ser un defecto extrínseco de la red cristalina, que luego influirá en otras propiedades del material como por ejemplo las ópticas. Por esto, al momento de seleccionar un compuesto precursor, lo ideal es elegir aquellos que no queden absorbidos en la estructura, como por ejemplo el Ac. Zn, que durante la reacción se convierte en CO_2 o queda en la solución, sin afectar al cristal en formación.

Al momento de analizar cómo se produjo la formación del compuesto objetivo, suelen ser de interés y ampliamente estudiados los compuestos intermedios que se producen durante la síntesis[42]; en este sentido cabe señalar que durante el proceso de formación del ZnO, los contraiones pueden hacer parte de los compuestos intermedios, ejemplo de esto es el compuesto intermedio que se forma cuando se utiliza como sal Ac. Zn y como solvente metanol, cuya forma es $[Zn(MeOH)_5 \cdot m(MeO)_m (OCOCH_3)]^{1-m}$ [44]. Como caso general se espera que, bajo condiciones de trabajo como las

nuestras, los compuestos intermedios formados durante la síntesis, tengan la forma: $[ZnL_h(OH_2)_{N-h}]^{(2-h)+}$, donde L representa al contra-ión aportado por cada sal precursora. Esto último reafirma la gran influencia del contra-ión, tanto en el producto final, como en la formación de productos intermedios durante el proceso de síntesis.

II.2 Fabricación de las muestras

Nos propusimos estudiar la relación entre los parámetros involucrados en la síntesis hidrotermal y las propiedades de las nanoestructuras que se obtienen a partir de ella. Esto fue motivado por resultados reportados en la literatura, donde por ejemplo se indica que, variando el pH de la solución precursora utilizada para el crecimiento de películas nanoestructuradas de ZnO, se pueden alterar significativamente sus propiedades ópticas [45].

Para cumplir nuestro objetivo, decidimos variar tres de los parámetros involucrados en la SH: solvente, agente alcalino y sal precursora. Trabajamos con tres conjuntos de muestras:

- a) Función agente alcalino: utilizamos agua como solvente, Ac. Zn como sal precursora y variamos los agentes alcalinos, para lo cual elegimos dos compuestos orgánicos ampliamente utilizados en la síntesis de ZnO (y otros óxidos metálicos), HMTA y DEA.
- b) Función solvente: utilizamos HMTA como agente alcalino, Ac. Zn como sal precursora y variamos los solventes. Por un lado utilizamos agua, por otro lado metanol y por último isopropanol.
- c) Función sal precursora: el solvente empleado fue agua, el agente alcalino HMTA y las sales precursoras que elegimos para realizar las variaciones fueron: nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2$), cloruro de zinc ($ZnCl_2$) y acetato de zinc ($ZnC_4H_6O_4$).

Todas las muestras fueron crecidas a 125 °C durante 4h y el sustrato sobre el cual trabajamos fue silicio tipo p (100). Los detalles sobre las concentraciones de las soluciones se encuentran en el Apéndice A.

II.3 Caracterización estructural de las muestras: Microscopía electrónica de barrido.

Para la caracterización estructural de nuestras muestras, decidimos utilizar la técnica de microscopía electrónica de barrido. A partir de ella se puede estudiar la morfología, tamaño y homogeneidad del depósito obtenido, trabajando con un microscopio electrónico de barrido conocido como “SEM”, por el acrónimo de su nombre en inglés: *Scanning Electron Microscope*. Estos microscopios surgen como respuesta a la necesidad de ampliar el poder de resolución al cual se tiene acceso mediante los microscopios ópticos.

El poder de resolución está determinado por la longitud de onda irradiada ($\lambda_{irradiada}$), siendo aproximadamente 0.5 de la misma. Así, en el caso óptico, el límite de resolución está dado por la longitud de onda de la luz utilizada para iluminar la muestra ($\lambda_{luz\ visible}$ entre 400nm y 750nm). Mientras que, en el microscopio electrónico, la muestra a caracterizar es irradiada con un haz bien direccionado de electrones; al ser la longitud de onda de de Broglie de los electrones mucho menor que la correspondiente a la luz visible ($\lambda_{de\ Broglie}$ del orden de los nanómetros), el poder de resolución del SEM es mucho mayor que el del microscopio óptico y es por eso que se lo elige para trabajar con sistemas en la nanoescala.

Cuando los átomos de la especie que se analiza y los electrones del haz interactúan, se producen las señales que brindan información de la muestra. Varias señales pueden producirse durante esta interacción, incluyendo electrones secundarios, electrones de retrodispersión, electrones Auger, rayos X característicos y fotones.

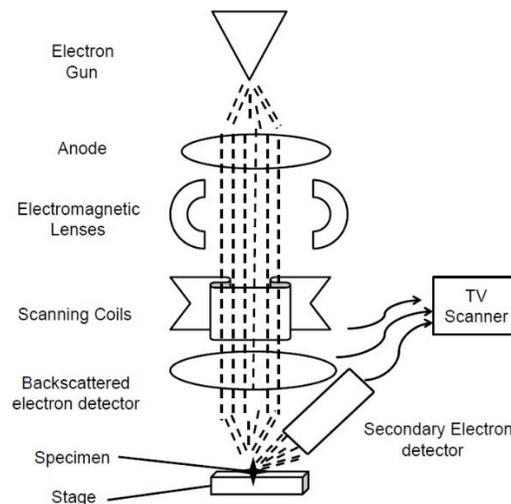


Figura 20: Esquema microscopio electrónico de barrido.[46]

En el esquema de la Figura 20, se muestra el cañón de electrones, donde los mismos son termogenerados a partir de un filamento caliente. Un sistema de lentes electromagnéticas se dispone en la columna del microscopio, su función es condensar, colimar y enfocar el haz que incide sobre el microvolumen de la muestra. Se utilizan bobinas de escaneo que deflektan el haz y permiten barrer con el mismo la superficie de la muestra; también permiten abrir y cerrar el haz, variando la magnificación. Los detectores de electrones retrodispersados y de electrones secundarios permiten recolectar dichos electrones; se puede obtener de esta manera una señal que se envía a una pantalla donde se observa la imagen de la morfología de la superficie. La condición de vacío es fundamental para el tubo en el cual viajan los electrones, para evitar interacción de los mismos con el aire y descargas de arco [46]. La presión a la cual se encuentra el tubo es del orden de los 10^{-4} Pa.

En nuestro caso, el microscopio electrónico de barrido con el cual trabajamos es marca Zeiss, modelo SUPRA55PV y su límite de resolución es de 1.0 nm en modo alto vacío y 2.0 nm en modo de presión variable. Se encuentra localizado en el Centro Integral de Microscopía Electrónica (CIME) de CONICET-Tucumán [Fig. 21]. Las micrografías obtenidas fueron analizadas utilizando el software de procesamiento de imágenes *ImageJ*, que nos permitió medir las nanoestructuras y así describirlas en términos de sus tamaños.



Figura 21: SEM marca Zeiss, modelo SUPRA55PV; localizado en el Centro Integral de Microscopía Electrónica (CIME). Imagen extraída de <https://cime.conicet.gov.ar/sem/>

II.4 Caracterización óptica de las muestras: Espectroscopía de fotoluminiscencia.

Para estudiar las propiedades ópticas de las muestras, utilizamos espectroscopía de fotoluminiscencia (PL). Se trata de una técnica no invasiva y extremadamente sensible, que permite obtener información de la estructura de bandas electrónicas del material, del nivel de defectos intrínsecos y extrínsecos en su composición y también inferir propiedades de su superficie.

La emisión espontánea de luz de un material bajo excitación óptica, es lo que se conoce como fotoluminiscencia. La misma ocurre porque, como vimos en los incisos I.3.1 e I.3.3, cuando sobre un material se hace incidir radiación electromagnética, si la energía de la radiación es suficiente, se induce la excitación de un electrón a un estado de mayor energía [Figura 14 a)]; cuando el electrón se relaja a un estado de menor energía emite un fotón [Figura 14 b)], cuya energía es igual a la diferencia energética entre los estados inicial y final de esta relajación.

En nuestro caso, los procesos de caracterización por fotoluminiscencia los realizamos con un láser de He-Cd marca KIMMON, cuya potencia es de 200mW y tiene dos líneas espectrales principales, una a 325nm y la otra a 442nm [47]. Para saber con cual línea del láser era conveniente trabajar, tuvimos en cuenta que la E_{gap} del ZnO es 3,37eV; esto lo hicimos porque cuando se busca observar transiciones electrónicas, es necesario excitar el sistema con una energía igual o mayor a la del gap; así elegimos trabajar con la línea UV de longitud de onda igual a 325nm, que se corresponde con una energía de 3.81eV. Para estos procesos de medición trabajamos a temperatura ambiente. En la Figura 22 mostramos un esquema representativo del sistema que utilizamos para obtener los espectros de PL.

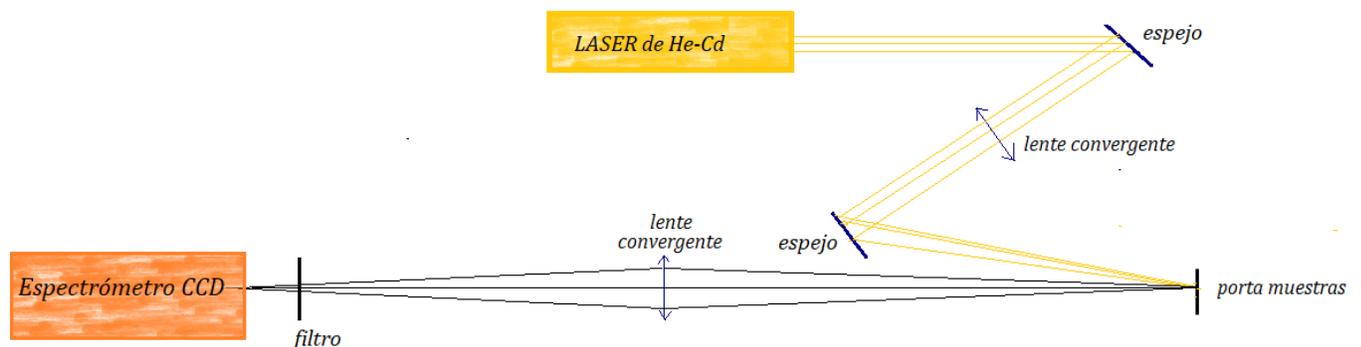


Figura 22: Esquema representativo del sistema utilizado para obtener el espectro de PL.

El láser de He-Cd es dirigido hacia el porta-muestras mediante el uso de dos espejos, pasando también por una lente convergente que lo colima; la distancia focal de esa lente es de 20cm. Al interactuar la radiación con el material que se encuentra en el porta muestras, se produce la emisión espontánea de luz y esa radiación es condensada con una segunda lente convergente de distancia focal 10cm, luego pasa por un filtro (cuya función es no dejar pasar luz dispersada del láser incidente) y es conducida hacia el espectrómetro CCD (*charge coupled device*). Finalmente, la señal obtenida se procesa con un software propio del sistema y en base a esos datos se pueden obtener los espectros de PL de las muestras (intensidad de luminiscencia en función de longitud de onda o energía del fotón).

Todo el sistema de lentes y espejos, el espectrómetro y el láser se encuentran montados en una mesa óptica, en el Laboratorio de Física del Solido (FaCET-UNT).

Capítulo III: Resultados y discusión

III.1 Caracterización estructural

A partir de las micrográficas obtenidas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido, pudimos caracterizar estructuralmente las nanoestructuras (NEs), describirlas en términos de sus tamaños y también observar la homogeneidad del depósito obtenido. En esta sección mostramos dichas micrográficas, junto a las interpretaciones realizadas.

III.1.a Función Agente Alcalino

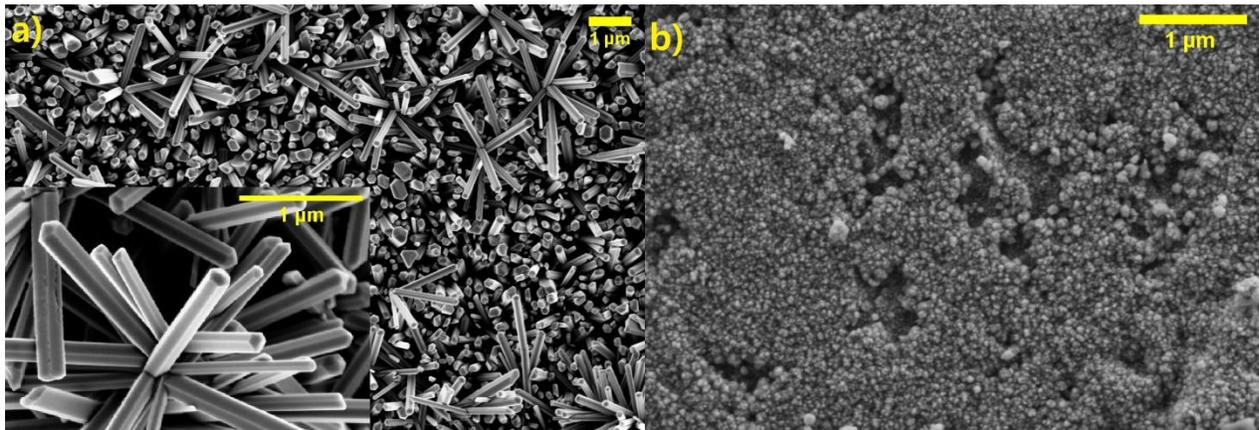


Figura 23: a) Nanobarras de base hexagonal obtenidas utilizando HMTA como agente alcalino. b) Película compacta obtenida con DEA como agente alcalino.

HMTA: Al usar HMTA (Fig. 23 a)) obtuvimos arreglos de nanobarras (NBs) de base hexagonal. Esto es congruente con lo reportado en la literatura para HMTA cuando se usa agua como solvente [36]; de hecho, es ampliamente conocido el rol de la HMTA en la producción de NBs sobre sustratos [48]. Son dos los principales mecanismos asociados al HMTA que se proponen para explicar por qué este agente alcalino promueve el crecimiento de morfologías elongadas (1D):

A) HMTA como agente de cobertura:

Asume que las facetas no polares del ZnO, durante su crecimiento, absorben la HMTA que actúa entonces como agente de cobertura en los planos $\{10\bar{1}0\}$ [39] e induce un crecimiento

anisotrópico a lo largo de la dirección polar del eje c ; como resultado de esto se obtienen nanoestructuras 1D orientadas a lo largo de dicho eje.

Esta propuesta se puede rebatir teniendo en cuenta que la síntesis solvotermal de nanoestructuras 1D de ZnO ocurre incluso cuando no se utiliza HMTA[39], lo que indica que no es necesario un agente de recubrimiento para que se dé crecimiento unidimensional.

Además, si bien la molécula de HMTA es tetraédrica y, como ya mencionamos, tiene una estructura similar a la de una jaula de cuatro vértices con átomos de nitrógeno en ellos, no cuenta con espacios en el interior para ligar otros átomos o moléculas (ocurre un impedimento o bloqueo estérico).

B) HMTA como agente de liberación controlada de iones OH⁻:

Asume que, en el medio de reacción, la descomposición de HMTA que termina liberando los iones hidroxilo[36], ocurre muy lentamente, lo cual promueve un crecimiento lento, en condiciones muy cercanas al equilibrio termodinámico. Esto último favorece el crecimiento a lo largo del eje c , que como ya vimos, es el eje de crecimiento termodinámicamente favorable debido a que la energía de formación en esta dirección es menor.

Teniendo en cuenta los resultados reportados en la literatura, entre ellos el trabajo de *McPeak et al.* [39], donde se concluye que el crecimiento de estructuras 1D no involucra la absorción de HMTA (i.e. se descarta la propuesta A)), consideramos que para las condiciones de crecimiento utilizadas en los experimentos de este trabajo, el mecanismo B) es el que mejor explica el crecimiento anisotrópico del ZnO, que resulta en las NBs de base hexagonal obtenidas.

Respecto a la homogeneidad del depósito, podemos notar que las NBs cubren todo el sustrato observado. En algunas zonas su orientación preferencial es de manera perpendicular al sustrato, mientras que en otras hay desvíos de esta orientación y se disponen en ángulos oblicuos con respecto al sustrato.

Por otra parte, buscamos caracterizar las nanoestructuras en términos de sus tamaños; medimos las diagonales de la base hexagonal y a las longitudes de las NBs simplemente las estimamos, ya que sólo contábamos con micrografías de la muestra tomadas desde arriba. Para determinar fehacientemente sus longitudes hubiésemos necesitado micrografías tomadas de canto y, teniendo en cuenta las orientaciones de las NBs, deberíamos haber medido las que se encuentren lo más

perpendiculares posibles al sustrato. Para la estimación, medimos las longitudes de las NBs que se encontraban orientadas lo más paralelas posibles al sustrato.

Dado que contábamos con una gran dispersión en los valores de las diagonales de las bases hexagonales (entre 0,18 y 0,48 μm), para evitar medir con alguna tendencia (medir las más grandes/pequeñas), trazamos una línea diagonal lo más abarcativa posible y medimos todas las NEs que eran atravesadas por la misma. Así, calculamos para la diagonal de la base un valor medio de 0.27 μm con una desviación estándar (DS) de 0.06 μm . (Ver anexo Tablas).

Al medir las longitudes de las NBs que se encontraban más paralelas al sustrato, obtuvimos un valor medio de 1.5 μm y una DS de 0.1 μm . A dicho valor lo tomamos como una estimación del orden de magnitud de la longitud, porque todas las NBs medidas tenían alguna orientación respecto del sustrato. Sabemos que este valor estimado de longitud es menor que el valor “real”, pero, al guardar una relación con el valor real dada por el coseno del ángulo de inclinación, consideramos que es una buena estimación.

DEA: Empleando DEA, obtuvimos una película microporosa que presenta una distribución de depósito homogénea, salvo en algunas regiones pequeñas (Fig. 23 b). A partir de las micrografías, también tomadas desde arriba de la muestra, medimos los diámetros de grano y obtuvimos el valor (0.05 \pm 0.01) μm . Tanto el tamaño como la morfología del depósito obtenido son congruentes con lo reportado en la literatura[49], ya que la DEA está asociada con nanoestructuras esféricas como las que conforman esta película delgada y también con el hecho de que el tamaño alcanzado por las nanoestructuras sea menor (que el obtenido con HMTA, por ejemplo).

Para comprender los resultados obtenidos, debemos tener presente que la DEA es una base más fuerte que el HMTA, por lo que en solución acuosa aporta al medio una concentración de iones OH⁻ mucho mayor. Además, se hidroliza rápidamente, por lo que satura velozmente el medio reactivo con iones OH⁻. Así, al utilizar DEA se genera una reacción rápida, formando muchos centros de nucleación sin una dirección de crecimiento preferencial, derivando esto en un crecimiento en todas las direcciones con la misma velocidad; de esta manera se logran nanoestructuras esféricas. En términos generales, los aditivos de la familia de las etanolaminas inhiben el crecimiento a lo largo del eje c [50][51] y por eso se los asocia con la producción de morfologías 0D.

Además, la DEA facilita la aglomeración de las nanopartículas: una vez que las nanopartículas de ZnO están formadas, las moléculas de DEA actúan como puentes entre las nanopartículas,

aglomerándolas[51][52].Esto explica que hayamos obtenido películas compactas formadas por nanopartículas y que la distribución del depósito sea homogénea.

III.1.b Función Solvente

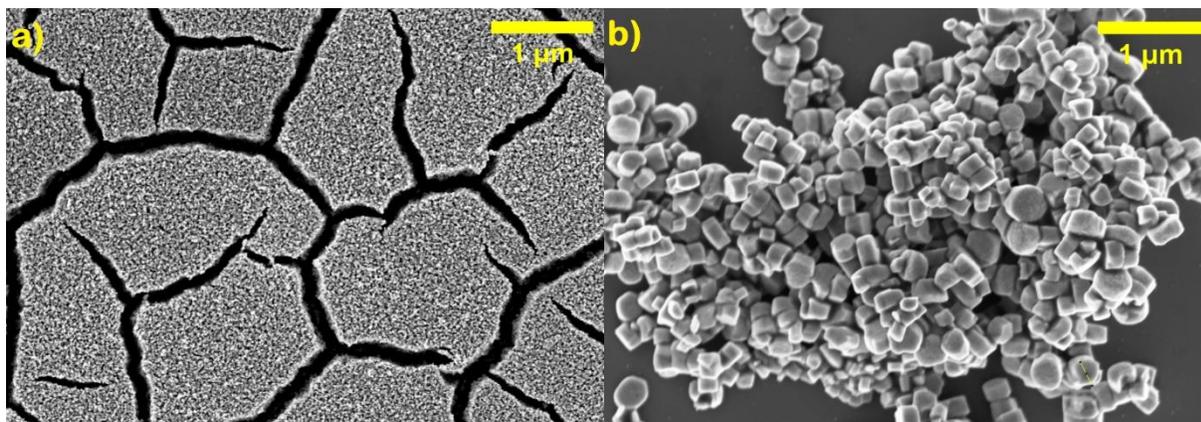


Figura 24: a) Película obtenido al utilizar metanol como solvente. b) Arreglo de sub-micropirismas de base hexagonal obtenido al usar isopropanol como solvente.

Agua: Al usar agua como solvente, obtuvimos los arreglos de NBs hexagonales (Fig.23 a) analizados en el inciso anterior. Se logran estas morfologías elongadas al utilizar agua como solvente porque, como vimos en la sección II.1.2.b, el agua promueve la formación directa del hidróxido de Zn, sin que se generen otros compuestos intermedios. Más adelante veremos que, en el caso de darse otros compuestos intermedios (como ocurre con el metanol), se inhiben los mecanismos de crecimiento vinculados al HMTA (sección III.1.a), y no se logra obtener morfologías 1D.

Metanol: Al utilizar metanol como solvente, conseguimos una película delgada microporosa con presencia de fracturas (Fig. 24.a)), pese a haber utilizado como agente alcalino HMTA, al cual anteriormente asociamos el efecto de producción de morfologías elongadas. Esto se debe a que tal efecto aparece cuando se utiliza agua como solvente, pero se ve inhibido cuando se trabaja con metanol, haciendo que la morfología del depósito obtenido se modifique drásticamente [48].

El metanol inhibe la formación de hidróxidos y en su lugar se forman compuestos intermedios del tipo $[Zn(MeOH)_{5-m}(MeO)_m(OCOCH_3)]^{1-m}$ [44] que se conocen como sales *Layered Basic Zinc* (LBZ), donde el grupo $OCOCH_3$ proviene de la sal precursora (Ac.Zn). Estos compuestos promueven un nuevo mecanismo de crecimiento, que explica las modificaciones morfológicas observadas [48]: las

moléculas de agua provenientes del acetato de zinc dihidratado, junto con las moléculas de agua y O_2 de la atmósfera interna de la autoclave, hidrolizan los compuestos LBZ y seguidamente se forman nanopartículas de ZnO, por condensación. Se obtienen nanopartículas porque la tasa de crecimiento en todas las direcciones es la misma. Cabe remarcar que los compuestos intermedios LBZ se transforman por completo en ZnO durante la reacción, no quedan restos de ellos en el producto final.

Isopropanol: Al usar isopropanol como solvente, conseguimos un aglomerado de sub-microprismas de base hexagonal, orientados en diferentes direcciones (Fig. 24 b)). Al igual que para el caso del metanol, es probable que, usando isopropanol como solvente, la solvatación del catión Zn^{2+} resulte en la formación de un complejo que involucre tanto el solvente como la sal precursora; este complejo, al igual que para los casos anteriores, actúa como compuesto intermedio en la formación del ZnO. Sin embargo, con los datos recogidos durante este trabajo no se puede entender por completo la enorme diferencia entre la morfología obtenida respecto a la obtenida cuando se usó metanol como solvente. Para esto, es necesario diseñar nuevos experimentos que permitan entender mejor el tipo de compuesto intermedio formado, y cómo éste se transforma finalmente en ZnO.

En lo que respecta al tamaño de las nanoestructuras obtenidas al usar isopropanol, la diagonal de su base hexagonal mide (0.22 ± 0.06) μm ; este valor no dista mucho del correspondiente a la diagonal de las NBs que resultaron de utilizar agua como solvente, (0.27 ± 0.06) μm . La mayor modificación se vio en la longitud de las estructuras, mientras que para las NBs obtenidas con agua estimamos un valor de (1.5 ± 0.1) μm , para los sub-microprismas la altura medida fue (0.12 ± 0.02) μm .

III.1.c Función Sal Precursora

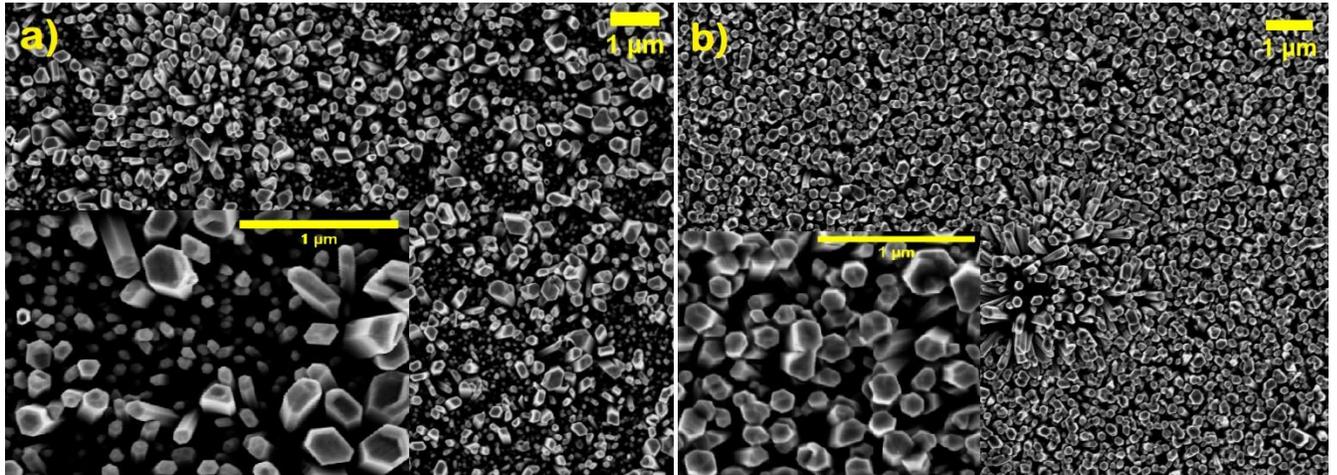


Figura 25: Nanobarras obtenidas utilizando como sales precursoras: a) Nitrato de zinc. b) Cloruro de zinc.

Acetato de zinc: Con el acetato de zinc como sal precursora, obtuvimos el arreglo de NBs de base hexagonal (Fig.23 a), ya analizado.

Nitrato de zinc: A partir del nitrato de zinc, conseguimos una distribución uniforme de NBs de base hexagonal, con una marcada tendencia de orientación perpendicular al sustrato (Fig. 25 a)).

Al hacer mediciones de las diagonales de las bases, notamos una vez más que contábamos con una gran dispersión en los valores, así que utilizamos nuevamente el método de trazar una línea diagonal y medir las bases atravesadas por la misma. El valor de la diagonal medido de este modo fue $(0.14 \pm 0.09) \mu\text{m}$. Este valor, considerando las desviaciones estándar, no se aleja del medido en las NBs crecidas a partir de acetato de zinc.

Cloruro de zinc: Utilizando cloruro de zinc, obtuvimos un arreglo de NBs de base hexagonal fuertemente orientadas en dirección perpendicular al sustrato (Fig. 25 b)). Si comparamos este resultado con los obtenidos a partir las otras dos sales precursoras, notamos que la orientación es mucho más marcada en este caso.

Medimos las diagonales de las bases hexagonales con el mismo método que en los casos anteriores y calculamos que su valor medio acotado es $(0.16 \pm 0.06) \mu\text{m}$. Esto nos indica que con las tres sales precursoras obtenemos NBs cuyas diagonales de la base son del mismo orden de magnitud.

De la comparación de las micrográficas 23.a), 25.a) y 25.b) podemos afirmar que, sin importar cual sea la sal precursora de Zn utilizada y siempre que se utilice agua como solvente y HMTA como agente alcalino, se obtienen morfologías de base hexagonal elongadas, que reafirman el rol de la HMTA como AA que induce el crecimiento unidimensional [36]. Nuestros resultados entonces se condicen con lo reportado en la literatura, tanto para el nitrato de Zn [53], como para el Ac. Zn [43] y para el cloruro de Zn[54].

Por otro lado, creemos que sería interesante ampliar este experimento, para entender cómo influyen los contraiones que aportan estas sales, en el proceso de síntesis. Dado que, como se mencionó brevemente en la sección anterior, los contraiones pueden hacer parte de los compuestos intermedios en la formación del ZnO, como en el caso del Ac. Zn usando metanol como solvente, donde el compuesto intermedio tiene la forma $[Zn(MeOH)_{5-m}(MeO)_m(OCOCH_3)]^{1-m}$ [44]. Como caso general, se espera que bajo estas condiciones de fabricación, los compuestos intermedios formados durante la síntesis, tengan la forma: $[ZnL_h(OH_2)_{N-h}]^{(2-h)+}$, donde L representa al contra-ión aportado por cada sal precursora. Bajo este objetivo, en la literatura se reportan experimentos que involucran, por ejemplo, un seguimiento de propiedades de las muestras durante el proceso de crecimiento, tal como mediciones de pH *in situ* [42], mediciones de temperatura [43], otras. Al hacer experimentos de este tipo, *J. van Rijt et al.* concluyen que los contraiones tienen efectos significativos tanto en los productos intermedios como en los productos finales de la reacción [42]. Por ello, consideramos que nuevos experimentos en esta línea serían muy valiosos en la comprensión de la síntesis del ZnO.

III.2 Caracterización óptica

Mostramos a continuación los espectros de PL obtenidos para las muestras fabricadas; para facilitar la interpretación de los efectos que produce la variación de los parámetros, superpusimos los espectros correspondientes al parámetro que se varía en cada caso (solvente, agente alcalino, sal precursora). Presentamos las gráficas tanto en función de la longitud de onda (λ), como en función de la energía del fotón emitido ($E_{\text{fotón}}$); ambas variables se encuentran relacionadas mediante la ecuación:

$$E_{\text{fotón}} = \frac{h c_0}{\lambda} , \text{ donde } h \text{ es la constante de Planck y } c_0 \text{ es la velocidad de la luz en el vacío.}$$

En todos los casos señalamos la ubicación en el espectro de las dos bandas de emisión características del ZnO: el pico en la región UV y la banda de emisión en el visible. Es útil tener en

cuenta que el espectro trazado en negro en los incisos III.2.a, III.2.b y III.2.c es el mismo en los tres casos (corresponde a una única muestra, la de la Figura 23 a)).

III.2.a Función Agente Alcalino

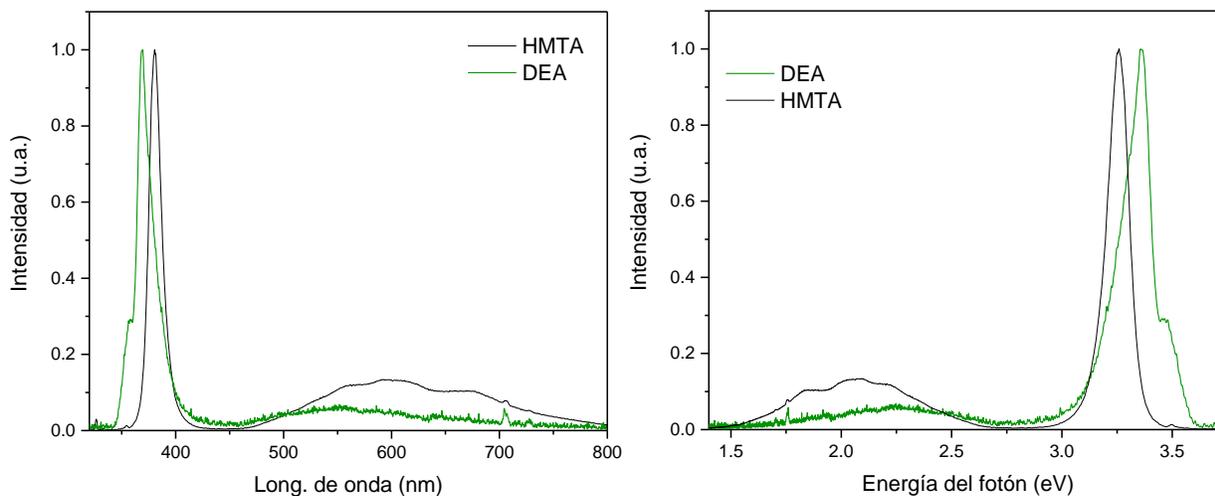


Figura 26: Espectros de PL de las muestras obtenidas utilizando distintos agentes alcalinos: HMTA y DEA.

Agente alcalino	Pico de la banda de emisión UV	Centro de la banda de emisión visible
HMTA	~ 3.26eV – 380 nm	~ 2.05 eV – 605nm (naranja)
DEA	~ 3.36eV – 370 nm	~ 2.24 eV – 553nm (verde)

En términos generales, los espectros de emisión observados para ambos AA (ver Figura 26), presentan la forma característica de los espectros de emisión típicos del ZnO (Figura 18); cuentan con la banda de emisión UV correspondiente a transiciones de borde de banda y también con la banda de emisión visible de intensidad menor, asociada a estados de defectos.

Respecto a las emisiones UV, se puede notar que la emisión de la muestra correspondiente a DEA se encuentra desplazada en la dirección de decrecimiento de longitud de onda (370nm), respecto del pico del HMTA (380nm). Este corrimiento en longitud de onda, comúnmente conocido como “*blue-shift*”, indica un aumento del gap del nanomaterial. Cuando se trata de nanoestructuras de dimensiones menores a 10 nm, dicho corrimiento puede ser explicado mediante el fenómeno de confinamiento espacial cuántico; sin embargo, en nuestro trabajo, debido a las dimensiones de las nanoestructuras que obtuvimos, en todos los casos descartamos la ocurrencia de este fenómeno. En lugar de esto, proponemos que el cambio en el gap puede deberse a estiramientos o compresiones

de los orbitales que definen los enlaces entre átomos vecinos, dando lugar a tensiones internas en la estructura. Es plausible que esto ocurra en nuestro caso, ya que los procesos de crecimiento fueron llevados a cabo a temperaturas relativamente bajas, con lo cual los átomos tienen poca movilidad y no siempre consiguen acomodarse en sus posiciones “ideales” (relajando la estructura). Un análisis estructural, con medición del parámetro de red a partir de, por ejemplo, difracción de rayos X nos permitiría reforzar esta hipótesis (o descartarla). Por otro lado, descartamos que el cambio del gap esté asociado a impurezas, ya que tanto el HMTA como la DEA se descomponen completamente durante el proceso de crecimiento y no introducen impurezas en las muestras.

En cuanto a las emisiones en el visible, notamos, en primer lugar, que difieren en intensidades; a esto se lo puede atribuir a una mayor cantidad de defectos en las nanoestructuras obtenidas con HMTA, que derivaría en una mayor cantidad de estados de defecto disponibles y por lo tanto en un aumento de emisión visible. En segundo lugar, se puede observar que las bandas se encuentran centradas en lugares diferentes, mientras la banda de la DEA se encuentra centrada en el verde, la banda visible de HMTA se encuentra en el naranja; ambas emisiones son ampliamente reportadas en la literatura [15], siendo el origen de la emisión en el verde muy controversial [55].

La emisión en el verde, generalmente se atribuye a vacancias de oxígeno simplemente ionizadas (V_o^+), vacancias de oxígeno doblemente ionizadas (V_o^{++}), transiciones donador-aceptor [56], zinc intersticial (Zn_i) [57] e incluso hay quienes lo atribuyen a impurezas de Cu [58]. Por su parte, la emisión en el naranja de nanoestructuras de ZnO crecidas por síntesis hidrotérmica, típicamente se asigna a oxígeno intersticial (O_i) [15][55], sin embargo hay quienes consideran que, como defecto nativo, el O_i no debería darse con frecuencia debido a su alta energía de formación [31] y por lo tanto proponen que no habría una gran contribución de este defecto en la emisión naranja. Otra hipótesis sobre la emisión naranja es que podría deberse a centros luminiscentes relacionados a dislocaciones superficiales [59].

Como mostramos, hay más de una hipótesis asociada al origen de una dada banda de emisión, pese a que hay numerosos estudios del espectro de emisión del ZnO. Más aun, en algunos casos los resultados reportados, son incluso contradictorios entre sí [55].

III.2.b Función Solvente

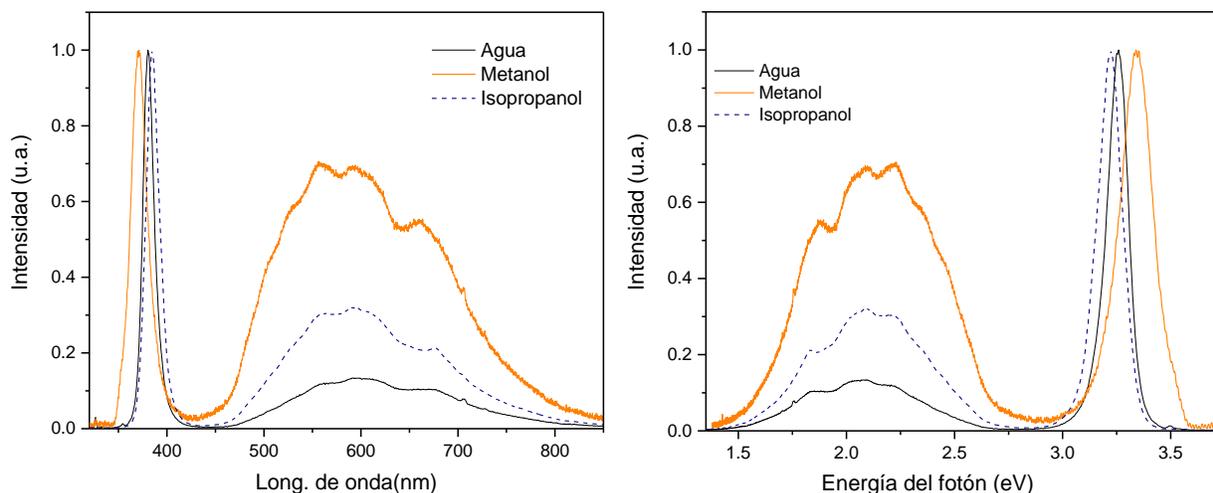


Figura 27: Espectros de PL de las muestras obtenidas con diferentes solventes: agua, metanol e isopropanol.

Solvente	Pico de la banda de emisión UV	Centro de la banda de emisión visible
Agua	~ 3.26eV – 380 nm	2.05 eV (naranja) – 605nm (naranja)
Metanol	~ 3.34eV – 371 nm	2.16eV (amarillo) – 574nm (amarillo)
Isopropanol	~ 3.22eV – 384 nm	2.11eV (amarillo) – 588nm (amarillo)

Los espectros correspondientes a los tres solventes (ver Figura 27) presentan las dos bandas de emisión característica del ZnO, la banda UV de emisión de transiciones de borde de banda y la banda ancha visible asociada a estados introducidos por defectos intrínsecos y extrínsecos.

Los picos de emisión de transiciones de borde de banda se encuentran en el rango UV tanto para el isopropanol, como para el metanol y el agua; sin embargo, el pico UV del metanol se ve claramente corrido hacia el azul. Esto último podría indicar, como detallamos en la sección anterior, un aumento de la E_{gap} . En la literatura este fenómeno, para el caso de la SH con metanol, permanece bajo estudio[48]. Por lo que proponemos realizar difracción de rayos X para conocer si el parámetro de red de las muestras obtenidas se ve modificado respecto del parámetro “ideal” del ZnO y así estudiar la posibilidad de que esta modificación en el gap esté asociada a tensiones internas en la estructura.

En cuanto a las bandas de emisión en el visible, la correspondiente al agua se encuentra centrada en el naranja (ya analizada en el inciso anterior), mientras que las bandas en las muestras fabricadas con metanol e isopropanol se encuentran centradas en el amarillo. La emisión en el amarillo es también comúnmente reportada en nanoestructuras de ZnO y representa una característica distintiva de las muestras fabricadas por métodos desde la fase líquida [15]. El defecto que explicaría esta banda de emisión sería la vacancia de oxígeno [52], que entre los defectos que se comportan como donores, tiene la menor energía de formación [28] [31], con lo cual es altamente probable que se ocurra y sea el origen de esta emisión. Otras hipótesis incluyen oxígenos intersticiales e impurezas de litio [60] (aunque no identificamos ninguna fuente de litio posible en nuestros experimentos).

Por último, señalaremos que las intensidades de las tres bandas de emisión visible difieren mucho entre sí, siendo la correspondiente al metanol la de mayor intensidad. Son varios los motivos que podrían afectar la intensidad de la banda en el visible, lo más obvio sería el número de estados de defecto, aunque también hay que considerar el tipo de defecto, ya que las bandas anchas contienen contribuciones de distintos tipos de defectos que emiten en longitudes de onda cercanas. Por otro lado, en nanoestructuras y láminas nanoestructuradas, pueden dominar los defectos superficiales. En casos así, se ha reportado en la literatura una correlación directa [61] entre el cociente de intensidades $I_r = \frac{I_{visible}}{I_{UV}}$, y el área superficial específica (A_s) de las nanoestructuras. En nuestro caso, es difícil atribuir a la película delgada nanoporosa obtenida con metanol una mayor A_s que las correspondientes a las muestras fabricadas con agua (arreglo de NBs) e isopropanol (arreglo de sub-micropismas). Por lo tanto, lo más plausible es suponer que el mecanismo de crecimiento muy distinto en el caso de metanol, que involucra las fases intermedias LBZ, lleva a estructuras de ZnO con mayor densidad de defectos que en los otros casos.

III.2.c Función Sal Precursora

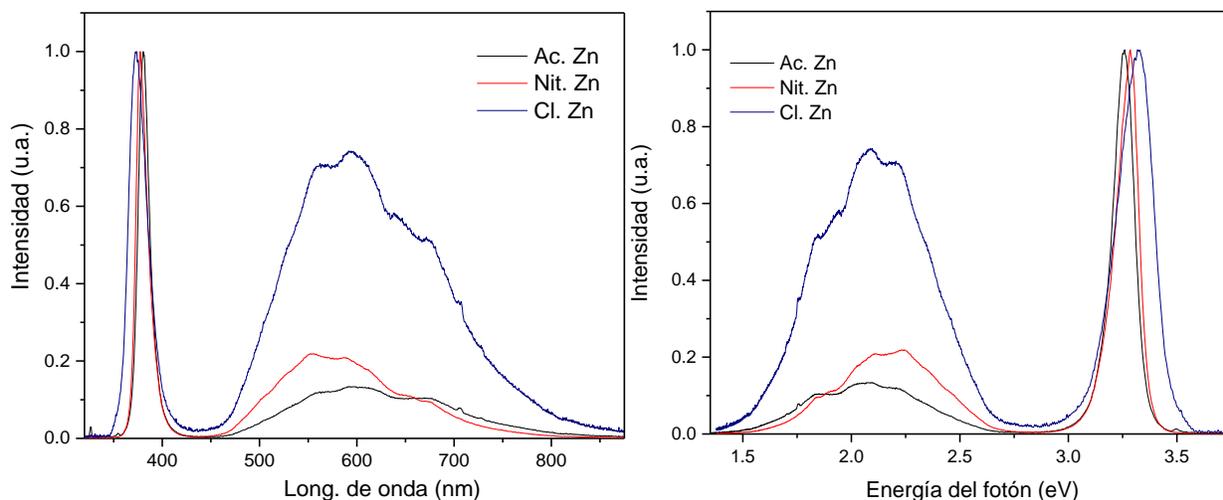


Figura 28: Espectros de PL de las muestras obtenidas al variar las sales precursoras: Ac. Zn, Nit. Zn y Cl. Zn

Sal precursora	Pico de la banda de emisión UV	Centro de la banda de emisión visible
Acetato de zinc	~ 3.26eV – 380 nm	~ 2.05 eV – 605nm (naranja)
Cloruro de zinc	~ 3.33eV – 372 nm	~ 2.07 eV – 599nm (naranja)
Nitrato de zinc	~ 3.28eV – 378 nm	~ 2.18eV – 569nm (amarillo)

Los espectros de PL para las muestras correspondientes a las tres sales precursoras de Zn^{+2} (Figura 28), presentan la forma característica del espectro de emisión de ZnO: el pico de emisión de transiciones de borde de banda en el UV y la banda ancha de emisión visible, asociada a defectos.

Respecto al pico UV, se observa un leve *blue-shift* para el Nit. Zn (378nm), mientras que para el Cl. Zn este corrimiento es más marcado (372nm). Creemos que dicho corrimiento está asociado al contra-ión del Cl.Zn, ya que el cloro, al ser de tamaño pequeño, tiene la tendencia de ser absorbido por la red cristalina en crecimiento, pasando a formar parte de la estructura como un defecto extrínseco de la red. Bajo esta hipótesis, nos remitimos a la literatura y encontramos que cuando el ZnO es dopado con cloro, el pico UV presenta un corrimiento hacia el azul respecto al pico del ZnO sin dopar [62] y se han reportado corrimientos de este tipo, del orden de los 10nm [30], tal como se observa en nuestro caso. Por lo que proponemos que, de ser muchas las impurezas de Cl introducidas en la red del ZnO, se podría considerar que el origen del *blue-shift* está asociado al contra-ión del Cl.Zn. El paso siguiente para ampliar sobre esta hipótesis, sería realizar un estudio de la composición de la muestra, por ejemplo a partir de su espectro EDX.

En cuanto a las bandas en el visible, las tres se encuentran centradas en emisiones que, como ya detallamos en secciones precedentes, son comúnmente reportadas para el ZnO crecido por métodos desde la fase líquida: amarillo y naranja. En lo que hace a las intensidades, la banda de la muestra crecida con Cl.Zn cuenta con una intensidad sustancialmente mayor que las fabricadas con Ac.Zn y Nit.Zn; para interpretar esto una vez más prestamos especial atención al contra-ión del Cl.Zn. En el caso de que las impurezas introducidas por el uso de esta sal sean muchas, se podría considerar que generan efectos similares a los del dopaje, que usualmente resulta en un cambio notable en la intensidad de emisión en el visible [30]. Así se explicaría el incremento de intensidad observado en la emisión visible de la muestra de Cl.Zn.

Por último, resulta oportuno destacar que al momento de interpretar estos espectros sólo se tuvieron en cuenta los fenómenos radiativos, ya que carecíamos de información asociada a los fenómenos no radiativos que, como señalamos en la sección *1.3.1*, compiten con los procesos de recombinación luminiscentes.

Capítulo IV: Conclusiones

- En este trabajo logramos crecer nanoestructuras de ZnO mediante el método de síntesis hidrotermal sobre sustratos de Silicio. A partir de la variación de los parámetros involucrados en la síntesis (agente alcalino, solvente y sal precursora) obtuvimos nanoestructuras con diferentes propiedades estructurales y ópticas. Establecimos relaciones entre los parámetros variados y dichas propiedades; mostrando que esta técnica permite conseguir nanomateriales con las propiedades deseadas, mediante un simple ajuste de parámetros.
- La variación del agente alcalino resultó en un profundo cambio morfológico: para el HMTA obtuvimos NBs y para la DEA una película microporosa. Esto es coherente con lo reportado en la literatura, ya que es ampliamente conocido el rol del HMTA en la producción de morfologías elongadas y la DEA está asociada con la formación de nanoestructuras esféricas, como las que componen la película microporosa obtenida.
- La variación del agente alcalino derivó en diferencias entre los espectros de PL. Ambos presentan un pico UV pronunciado, pero el correspondiente a la DEA está corrido hacia el azul; proponemos que el corrimiento se debe a tensiones internas que se generan durante el proceso de crecimiento de las estructuras, por desarrollarse a temperaturas relativamente bajas. Las bandas de emisión visible están centradas en diferentes colores: verde para la DEA y naranja para el HMTA, esto se debe a la presencia de defectos puntuales distintos en cada muestra; estas bandas además varían en intensidad, siendo la del HMTA mayor.
- La variación del solvente dio lugar a variaciones morfológicas profundas. Para el agua obtuvimos nanobarras, para el metanol una película microporosa y para el isopropanol un arreglo de sub-microprismas. Para el primer caso, las nanobarras se corresponden con el rol del HMTA en la producción de morfologías 1D, que se ve favorecido por la formación directa de hidróxido de Zinc durante la reacción de solvatación del agua. En el segundo caso, la formación de una película delgada resulta de una inhibición del rol del HMTA, debida a la formación de compuestos intermedios del tipo $[\text{Zn}(\text{MeOH})_{5-m}(\text{MeO})_m(\text{OCOCH}_3)]^{1-m}$ que promueven un nuevo mecanismo de crecimiento, al cual responde la película obtenida. Por último, la formación de sub-microprismas no puede ser explicada sin un conocimiento de

los compuestos intermedios de reacción; para comprender este caso se necesitan realizar nuevos experimentos.

- La variación del solvente también influyó en los espectros de PL. Los tres solventes presentan picos pronunciados en el UV, pero en el correspondiente al metanol se observa claramente un *blue-shift*, que podría estar asociado a tensiones estructurales internas, originadas durante el proceso de crecimiento. Las emisiones en el visible presentan notorias diferencias de intensidad, según sea el solvente (esto lo aducimos a distintas cantidades de defectos en cada muestra) y además están centradas en diferentes lugares: amarillo para el metanol y el isopropanol, naranja para el agua.
- La variación de la sal precursora no resultó en variaciones morfológicas; para las tres sales obtuvimos nanobarras, con la salvedad de que se modificaron ligeramente sus orientaciones respecto del sustrato.
- La variación de sal precursora impactó en los espectros de PL. Los picos de NBE se encuentran en el UV en los tres casos, pero para el cloruro de zinc se observa un *blue-shift*, que asociamos a efectos del contra-ión de esta sal, que introduciría defectos en la red cristalina y así el Cl actuaría del mismo modo que lo hace un dopante: modificando el gap del material (con su consecuente corrimiento del pico de transiciones de borde de banda).

IV.1 Líneas de investigación futuras

- Analizar cómo se modifica el parámetro de red de las nanoestructuras frente a la variación de los parámetros de síntesis, utilizando DRX. Esto permitiría avanzar sobre la hipótesis que vincula los blue-shifts con las tensiones estructurales internas.
- Profundizar sobre el rol de la sal precursora. Estudiar la composición de las muestras con EDX, para poder verificar la incorporación de impurezas.
- Ampliar los estudios sobre el uso de isopropanol como solvente, prestando especial atención a los compuestos intermedios.
- Estudiar la variación de otros parámetros de síntesis: presión, temperatura, tiempo de reacción.

Capítulo V: Referencias

- [1] G. A. Mansoori and T. A. F. Soelaiman, "Nanotechnology - An introduction for the standards community," *J. ASTM Int.*, vol. 2, no. 6, pp. 17–38, 2005, doi: 10.1520/JAI13110.
- [2] M. E. Franke, "'There is plenty of room at the bottom for innovation': A report on 'Nano2004', the 7th International Conference on Nanostructured Materials," *Small*, vol. 1, no. 1, pp. 22–24, 2005, doi: 10.1002/sml.200400080.
- [3] A. Nouailhat, *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*. Wiley, 2010.
- [4] S. Ahmad, "Nanotechnology in Drug Delivery: Introduction and Recent Developments," *Internet J. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–5, 2012, doi: 10.5580/2146.
- [5] C. CAC, CAB, "Materiales y materias primas. Nanomateriales. Guía Didáctica," *Minist. Educ. Inst. Nac. Educ. Tecnológica*, p. 41, 2011, [Online]. Available: <https://www.nanoporundia.org/wp-content/uploads/2020/08/Nanomateriales.pdf>.
- [6] F. Aguayo-González, E. Zarzuela Roldán, and J. R. Lama-Ruiz, "Nanotecnología y nanoquímica," *Sevilla Técnica*, vol. 36, no. I, pp. 28–37, 2011, [Online]. Available: <https://idus.us.es/xmlui/handle/11441/38339>.
- [7] A. Dowling *et al.*, "Nanoscience and nanotechnologies : opportunities and uncertainties," *London R. Soc. R. Acad. Eng. Rep.*, vol. 46, no. July, pp. 618–618, 2004, doi: 10.1007/s00234-004-1255-6.
- [8] T. Ito and S. Okazaki, "Pushing the limits of lithography," *Nature*, vol. 406, no. 6799, pp. 1027–1031, 2000, doi: 10.1038/35023233.
- [9] T. V. Gavrilović, D. J. Jovanović, and M. D. Dramićanin, "Synthesis of multifunctional inorganic materials: From micrometer to nanometer dimensions," *Nanomater. Green Energy*, pp. 55–81, 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-813731-4.00002-3.
- [10] S. Ortega-Liébana, "Nanocrystals, new materials with unique properties and applications," – *Enseñanza las Ciencias la TierraEnseñanza las Ciencias la Tierra*, vol. 26, no. 3, pp. 306–314, 2018.
- [11] M. Quintili, "Nanociencia y Nanotecnología... un mundo pequeño," pp. 125–155, 2012.
- [12] S. Baruah and J. Dutta, "Hydrothermal growth of ZnO nanostructures," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 10, no. 1, 2009, doi: 10.1088/1468-6996/10/1/013001.
- [13] D. Marin, O. Gonzalez, V. Tirado, M. Comedi, "Ajustando la morfología de nanoestructuras de ZnO obtenidas a través de síntesis solvotermal."
- [14] S. H. Feng and G. H. Li, *Chapter 4: Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. Elsevier B.V., 2017.
- [15] A. B. Djurišić and Y. H. Leung, "Optical properties of ZnO nanostructures," *Small*, vol. 2, no. 8–9, pp. 944–961, 2006, doi: 10.1002/sml.200600134.
- [16] C. Maragliano, S. Lilliu, M. S. Dahlem, M. Chiesa, T. Souier, and M. Stefancich, "Quantifying charge carrier concentration in ZnO thin films by Scanning Kelvin Probe Microscopy," *Sci.*

- Rep.*, vol. 4, 2014, doi: 10.1038/srep04203.
- [17] S. Dhara and P. K. Giri, "Stable p-type conductivity and enhanced photoconductivity from nitrogen-doped annealed ZnO thin film," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 15, pp. 5000–5006, 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.02.081.
- [18] W. Z. Xu *et al.*, "Quasi-aligned ZnO nanotubes grown on Si substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 9, pp. 224–227, 2005, doi: 10.1063/1.2035868.
- [19] A. B. Hartanto, X. Ning, Y. Nakata, and T. Okada, "Growth mechanism of ZnO nanorods from nanoparticles formed in a laser ablation plume," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 78, no. 3, pp. 299–301, 2004, doi: 10.1007/s00339-003-2286-2.
- [20] W. I. Park, Y. H. Jun, S. W. Jung, and G. C. Yi, "Excitonic emissions observed in ZnO single crystal nanorods," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 6, pp. 964–966, 2003, doi: 10.1063/1.1544437.
- [21] O. Marin *et al.*, "Suppression of the green emission, texturing, solute-atom diffusion and increased electron-phonon coupling induced by Ni in sol-gel ZnNiO thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 456, no. April, pp. 771–780, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.06.169.
- [22] S. Mohan, M. Vellakkat, A. Aravind, and R. U, "Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different reaction conditions," *Nano Express*, vol. 1, no. 3, p. 030028, 2020, doi: 10.1088/2632-959x/abc813.
- [23] M. H. Huang *et al.*, "ChemInform Abstract: Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers.," *ChemInform*, vol. 32, no. 40, p. no-no, 2010, doi: 10.1002/chin.200140254.
- [24] V. S. Bhati, M. Hojamberdiev, and M. Kumar, "Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review," *Energy Reports*, vol. 6, pp. 46–62, 2020, doi: 10.1016/j.egy.2019.08.070.
- [25] K. Liu, M. Sakurai, and M. Aono, "ZnO-based ultraviolet photodetectors," *Sensors*, vol. 10, no. 9, pp. 8604–8634, 2010, doi: 10.3390/s100908604.
- [26] R. Vittal and K. C. Ho, "Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 70, no. November 2016, pp. 920–935, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.11.273.
- [27] J. Miao and B. Liu, "II-VI semiconductor nanowires: ZnO," *Semicond. Nanowires Mater. Synth. Charact. Appl.*, pp. 3–28, 2015, doi: 10.1016/B978-1-78242-253-2.00001-3.
- [28] Ü. Özgür *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, pp. 1–103, 2005, doi: 10.1063/1.1992666.
- [29] C. Ye, X. Fang, Y. Hao, X. Teng, and L. Zhang, "Zinc oxide nanostructures: Morphology derivation and evolution," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 42, pp. 19758–19765, 2005, doi: 10.1021/jp0509358.
- [30] S. Xu and Z. L. Wang, "One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties," *Nano Res.*, vol. 4, no. 11, pp. 1013–1098, 2011, doi: 10.1007/s12274-011-0160-7.
- [31] A. Janotti and C. G. Van De Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor," *Reports Prog. Phys.*, vol. 72, no. 12, 2009, doi: 10.1088/0034-4885/72/12/126501.

- [32] M. D. McCluskey and S. J. Jokela, "Defects in ZnO," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 7, 2009, doi: 10.1063/1.3216464.
- [33] C. G. Van De Walle and J. Neugebauer, "First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 8, pp. 3851–3879, 2004, doi: 10.1063/1.1682673.
- [34] S. C. Lyu *et al.*, "Low temperature growth and photoluminescence of well-aligned zinc oxide nanowires," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 363, no. 1–2, pp. 134–138, 2002, doi: 10.1016/S0009-2614(02)01145-4.
- [35] C. C. Lin, H. P. Chen, H. C. Liao, and S. Y. Chen, "Enhanced luminescent and electrical properties of hydrogen-plasma ZnO nanorods grown on wafer-scale flexible substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 18, pp. 1–3, 2005, doi: 10.1063/1.1904715.
- [36] M. A. Mahmood, S. Jan, I. A. Shah, and I. Khan, "Growth Parameters for Films of Hydrothermally Synthesized One-Dimensional Nanocrystals of Zinc Oxide," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2016, 2016, doi: 10.1155/2016/3153170.
- [37] R. A. Laudise and A. A. Ballman, "Hydrothermal synthesis of zinc oxide and zinc sulfide," *J. Phys. Chem.*, vol. 64, no. 5, pp. 688–691, 1960, doi: 10.1021/j100834a511.
- [38] L. N. Demianets, D. V. Kostomarov, I. P. Kuz'mina, and S. V. Pushko, "Mechanism of growth of ZnO single crystals from hydrothermal alkali solutions," *Crystallogr. Reports*, vol. 47, no. SUPPL. 1, pp. 86–98, 2002, doi: 10.1134/1.1529962.
- [39] K. M. McPeak, T. P. Le, N. G. Britton, Z. S. Nickolov, Y. A. Elabd, and J. B. Baxter, "Chemical bath deposition of ZnO nanowires at near-neutral pH conditions without hexamethylenetetramine (HMTA): Understanding the role of HMTA in ZnO nanowire growth," *Langmuir*, vol. 27, no. 7, pp. 3672–3677, 2011, doi: 10.1021/la105147u.
- [40] Z. Hu, D. J. Escamilla Ramírez, B. E. Heredia Cervera, G. Oskam, and P. C. Searson, "Synthesis of ZnO nanoparticles in 2-propanol by reaction with water," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 22, pp. 11209–11214, 2005, doi: 10.1021/jp0506033.
- [41] J. Mayekar, V. Dhar, and S. Radha, "Role of Salt Precursor in the Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles," *Int. J. Res. Eng. Technol.*, vol. 03, no. 03, pp. 43–45, 2014, doi: 10.15623/ijret.2014.0303008.
- [42] M. M. J. van Rijt *et al.*, "Counter-ion influence on the mechanism of HMTA-mediated ZnO formation," *CrystEngComm*, vol. 22, no. 35, pp. 5854–5861, 2020, doi: 10.1039/d0ce00847h.
- [43] M. C. Akgun, A. Afal, and H. E. Unalan, "Hydrothermal zinc oxide nanowire growth with different zinc salts," *J. Mater. Res.*, vol. 27, no. 18, pp. 2401–2407, 2012, doi: 10.1557/jmr.2012.258.
- [44] E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, and H. Imai, "Growth of layered basic zinc acetate in methanolic solutions and its pyrolytic transformation into porous zinc oxide films," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 272, no. 2, pp. 391–398, 2004, doi: 10.1016/j.jcis.2003.10.005.
- [45] H. O. CHU *et al.*, "Structural, optical properties and optical modelling of hydrothermal chemical growth derived ZnO nanowires," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 30, no. 1, pp. 191–199, 2020, doi: 10.1016/S1003-6326(19)65191-5.
- [46] M. Tare, O. Roy Puli, S. M. Oros, A. Singh, and O. Roy, "Drosophila Adult Eye Model to Teach

Scanning Electron Microscopy in an Undergraduate Cell Biology Laboratory and the Molecular Genetics Commons eCommons Citation," *Part Biol. Commons*, 2009.

- [47] Avantes Enlightening Spectroscopy, "Catalog IX: user manual."
- [48] O. Marin, V. González, M. Tirado, and D. Comedi, "Effects of methanol on morphology and photoluminescence in solvothermal grown ZnO powders and ZnO on Si," *Mater. Lett.*, vol. 251, pp. 41–44, 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.05.033.
- [49] R. Razali, A. K. Zak, W. H. A. Majid, and M. Darroudi, "Solvothermal synthesis of microsphere ZnO nanostructures in DEA media," *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 8, pp. 3657–3663, 2011, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.06.026.
- [50] H. Jiang, J. Hu, F. Gu, and C. Li, "Large-scaled, uniform, monodispersed ZnO colloidal microspheres," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 32, pp. 12138–12141, 2008, doi: 10.1021/jp8024232.
- [51] A. Šarić, I. Despotović, G. Štefanić, and G. Dražić, "The Influence of Ethanolamines on the Solvothermal Synthesis of Zinc Oxide: A Combined Experimental and Theoretical Study," *ChemistrySelect*, vol. 2, no. 31, pp. 10038–10049, 2017, doi: 10.1002/slct.201701692.
- [52] V. González, O. Marin, M. Tirado, and D. Comedi, "Metastability effects on the photoluminescence of ZnO nano-micro structures grown at low temperature and influence of the precursors on their morphology and structure," *Mater. Res. Express*, vol. 5, no. 12, p. 125003, 2018, doi: 10.1088/2053-1591/aadfc4.
- [53] A. Saranya, T. Devasena, H. Sivaram, and R. Jayavel, "Role of hexamine in ZnO morphologies at different growth temperature with potential application in dye sensitized solar cell," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 92, pp. 108–115, 2019, doi: 10.1016/j.mssp.2018.03.028.
- [54] Y. H. Ni, X. W. Wei, X. Ma, and J. M. Hong, "CTAB assisted one-pot hydrothermal synthesis of columnar hexagonal-shaped ZnO crystals," *J. Cryst. Growth*, vol. 283, no. 1–2, pp. 48–56, 2005, doi: 10.1016/j.jcrysgr.2005.05.048.
- [55] A. B. Djurišić *et al.*, "Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 10, pp. 1–4, 2006, doi: 10.1063/1.2182096.
- [56] S. H. Hu, Y. C. Chen, C. C. Hwang, C. H. Peng, and D. C. Gong, "Analysis of growth parameters for hydrothermal synthesis of ZnO nanoparticles through a statistical experimental design method," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 19, pp. 5309–5317, 2010, doi: 10.1007/s10853-010-4576-3.
- [57] X. Liu, X. Wu, H. Cao, and R. P. H. Chang, "Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 6, pp. 3141–3147, 2004, doi: 10.1063/1.1646440.
- [58] N. Y. Garces, L. Wang, L. Bai, N. C. Giles, L. E. Halliburton, and G. Cantwell, "Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 4, pp. 622–624, 2002, doi: 10.1063/1.1494125.
- [59] R. Radoi, P. Fernández, J. Piqueras, M. S. Wiggins, and J. Solis, "Luminescence properties of mechanically milled and laser irradiated ZnO," *Nanotechnology*, vol. 14, no. 7, pp. 794–798, 2003, doi: 10.1088/0957-4484/14/7/317.

- [60] D. Li *et al.*, "Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 9, pp. 1601–1603, 2004, doi: 10.1063/1.1786375.
- [61] G. Grinblat, M. G. Capeluto, M. Tirado, A. V. Bragas, and D. Comedi, "Hierarchical ZnO nanostructures: Growth mechanisms and surface correlated photoluminescence," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 23, 2012, doi: 10.1063/1.4724195.
- [62] R. Yousefi, A. K. Zak, and M. R. Mahmoudian, "Growth and characterization of Cl-doped ZnO hexagonal nanodisks," *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 10, pp. 2678–2682, 2011, doi: 10.1016/j.jssc.2011.08.001.
- [63] <https://www.britannica.com/technology/nanotechnology/Nanofabrication>

Apéndice A Detalles Experimentales

Síntesis con variación de parámetros

- ❖ En todos los casos, previo a la SH, los sustratos pasaron por una etapa de limpieza que consistió en la inmersión de los mismos tanto en etanol como en acetona. Los sustratos sumergidos en el seno de dichos líquidos fueron ultrasonificados.
- ❖ Además, hicimos un proceso de semillado de los sustratos mediante *spin coating* a una frecuencia de 1500 rpm. La solución utilizada fue de 20 mM de ácido acético dihidratado en etanol. Para mejorar la adherencia de las semillas, los sustratos fueron calentados durante 4hs a 125 °C.
- ❖ El volumen total de reacción en todos los casos fue de 12,5ml (lo que representa un 50% de llenado de la autoclave)

Función agente alcalino

- Para la muestra correspondiente a HMTA empleamos:

1,5ml de solución de 0,5M de Ac.Zn dihidratado en agua+1,5 ml de HMTA (0,5M)+ 9,5 ml de agua (1)

- Para la muestra correspondiente a DEA utilizamos:

1,5ml de solución de 0,5M de Ac.Zn dihidratado en agua + 2,2 ml de DEA + 8,8 ml de agua

Función solvente:

- Para la muestra correspondiente a metanol utilizamos:

1,5ml de solución de 0,5M de Ac.Zn dihidratado en metanol + 1,5 ml de HMTA (0,5M) + 9,5 ml de metanol

- Para la muestra correspondiente a isopropanol utilizamos:

1,5ml de solución de 0,5M de Ac.Zn dihidratado en isopropanol + 1,5 ml de HMTA (0,5M) + 9,5 ml de isopropanol

- A la muestra correspondiente al agua, la realizamos con las especificaciones mencionadas en (1)

Función sal precursora:

- Para la muestra correspondiente a nitrato de zinc utilizamos:

1,5ml de solución de 0,5M de Nit. Zn hexahidratado en agua + 1,5 ml de HMTA (0,5M) + 9,5 ml de agua

- Para la muestra correspondiente a cloruro de zinc utilizamos:

1,5ml de solución de 0,5M de Cl. Zn en agua + 1,5 ml de HMTA (0,5M) + 9,5 ml de agua

- La muestra correspondiente al acetato de zinc es la realizada con las especificaciones mencionadas en (1)

Apéndice B Tablas

Función agente alcalino

HMTA (Micrografías MH1-04 y MH1-02)

	diagonal (μm)	Longitud (μm)
MH1-04	0.17 ± 0.01	1.523 ± 0.009
MH1-02	0.27 ± 0.06	1.5 ± 0.1

Tabla 1.1

DEA (Micrografías M9-01 y M9-02)

	diámetro de grano (μm)
M9-01	0.05 ± 0.02
M9-02	0.04 ± 0.01

Tabla 1.2

Función solvente

Isopropanol (Micrografía MH7-43)

	diagonal (μm)	altura (μm)
MH7-43	0.22 ± 0.06	0.12 ± 0.02

Tabla 1.3

Función sal precursora

Nitrato de Zn (Micrografías MH2-12 y MH2-13)

	diagonal (μm)
MH2- 12	0.19 ± 0.07
MH2-13	0.09 ± 0.04

Tabla 1.4

Cloruro de Zn (Micrografías MH3-18 y MH3-19)

	diagonal (μm)
MH3-18	0.20 ± 0.04
MH3-19	0.12 ± 0.02

Tabla 1.5

Agradecimientos

A la Educación Pública Argentina, especialmente a la UNT, que me formó desde mis 8 años. Mi gratitud a las valiosas personas que me ayudaron a crecer en esta Casa de Estudios.

Al Departamento Física de la FaCET, a cada uno de los docentes e investigadores que no sólo imparten conocimiento académico, sino que acompañan y motivan a sus alumnos. A Gabriela, que fue mi primer contacto con la FaCET, cuando siendo una alumna de secundaria me preguntaba si lo mío era la Física; gracias por estar muy presente, hasta el final. A Azucena, por el aliento en cada consulta de primer año. A Patricia Cáceres, por su oficina de puertas abiertas a todo. También a “las Matemáticas”: Mirta Vitriu y Marcela Lazarte. A Miguel Carrillo y Blas, por su alegría y chistes que hicieron más ameno el aprendizaje. A Georgina, por las lecciones de Física Estadística aplicada a la vida, mostrándonos que, incluso en la vida real, el modelo siempre se puede simplificar. A Teresita, que presta cuidadosa atención a sus alumnos. A Andrea, que en sus clases enseña mucho más que a operar con kets y bras. A los docentes de la Cátedra de Física Experimental I y II, donde descubrí mi amor por la docencia. Y a todos aquellos docentes que incluso en una pandemia, mantuvieron su compromiso intacto con los alumnos.

Al Grupo de Investigación NanoProject. Gracias por permitirme formar parte y ser para mí una motivación, sobre todo en la última etapa de la carrera, que en algunos momentos me resultó muy cuesta arriba. Especialmente quiero agradecer a mis directores, de esta tesis y de la beca CIN. A Oscar por formarme pacientemente en “las buenas prácticas de trabajo en un laboratorio” y por hacer que la Química me parezca más interesante. A David, que fue quien mantuvo mi entusiasmo por el mundo *nano*, en un contexto muy complejo como lo fueron los primeros meses de confinamiento, gracias por taaaanto aprendizaje y por responder siempre dudas e inquietudes a cualquier hora y día. A Mónica, quien despertó mi entusiasmo por el *nanomundo*, contándonos que las “muy sencillas” integrales de Electromagnetismo se podían aplicar en algo fascinante; gracias por la excelente predisposición en absolutamente todo y por el apoyo permanente. A Silvina, por su apoyo en “la última matemática”. A Pato, quien considero mi “hermano mayor académico”, gracias por las experiencias transmitidas y por los tés (hasta que aprendí a tomar café), después de los cuales siempre salía más positiva.

A los no docentes de la FaCET, por su atención y amabilidad. Particularmente a Claudia y quienes trabajan en la biblioteca, donde pasé taaantas horas.

A mi familia. A mamá y papá, que nos dieron todo y más de lo que estaba a su alcance; gracias por confiar profundamente en mí y apostar de lleno a nuestra educación, acompañándonos en cada objetivo... Este logro es también de ustedes. A Mario, mi mentor en las Ciencias Exactas, por estar siempre para mí, incluso a la distancia. A Franco, por estar atento a todo lo que me pasa y estar presente cuando es más necesario. A Sara, *The encourager* y pequeña Isadora, que llegó a nuestras vidas para colmarnos de sonrisas. A los integrantes caninos: Body, y Canela, por su amorosa compañía. A mis abuelas, que desde el cielo guían mis pasos y a mi abuela de cariño, Margarita.

A mis compañeros y a los amigos que me dió la FaCET. Muy especialmente a Nahuel, Emanuel y Álvaro. A mis queridas *Superpoderosas*, Carli y Mica porque, para nosotras, si íbamos juntas todo era posible. Lo más lindo de esta etapa fue compartirla con amigos.

A mis amigas que son hermanas, *las sarmientinas*: Sofi, Flor, Maru, Eva, Agos, Reme, Fa y Sol. A mi amiga *since 1999*, Vicky. Gracias por su incondicionalidad de siempre.

A los amigos de la familia, los Diaz y los Quispe. A Gra y los suyos, que fueron realmente incondicionales y claves en la última etapa.

A Ezequiel, que empezó la *to do list* para “el certificado de título en trámite” y musicalizó el proceso de cumplimiento, por su apoyo sin distancias.

A Dios, por la vida y salud para completar este objetivo. A nuestra generosa Nación Argentina.

¡Muchas Gracias!