



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE MÉXICO**

Facultad de Química

Estudio de la formación de ZnO por tratamiento térmico a partir de películas nanoestructuradas de Zn con aplicaciones al sensado de vapores de etanol

TESIS

Que para obtener el título de Doctor en Ciencias de Materiales

Presenta

M en C. Pedro Estanislao Acuña Avila

Dirigida por: Dr. Enrique Viguera Santiago

Dra. Susana Hernández López

Dr. Marco Antonio Camacho López



Junio 2017

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México.

A la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM) a través del proyecto “Síntesis, Desarrollo y Caracterización de Materiales para la Aplicación en Sensado 1025/2014RIF”.

Al proyecto de Red PROMEP “Desarrollo de Materiales Compuestos con propiedades ópticas eléctricas y magnéticas, 2014-2015 y 2016-2016. “

Al M. en C. Alejandro Esparza García del Laboratorio de Películas Delgadas, CCADET-UNAM por la medición de los espesores.

Al Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física de la UNAM, en especial a los doctores Samuel Tehuacanero Cuapa y Carlos Raúl Magaña Zavala, así como al Físico Roberto Hernández Reyes por la obtención de las imágenes de microscopía electrónica de barrido.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados por el apoyo de las imágenes de FESEM y TEM de alta resolución, en especial los maestros Carlos Ornelas y Wilber Antunez.

Al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, por el apoyo a través del proyecto "Desarrollo de Materiales Compuestos con propiedades ópticas eléctricas y magnéticas Clave EV-2015-1 y EV-2015-2". En especial al Dr. Gustavo López Téllez por las imágenes de SEM. Y al Dr. Iván García Orozco por la Difracción de Rayos X.

Al Prof. Eduard Llobet, el Dr. Raúl Calavia y el grupo MINOS especializado en sensores de gas de la Universidad Rovira i Virgili, Campus Sescelades por todas las facilidades para llevar a cabo un proyecto corto de investigación.

Al CONACYT por la beca de manutención durante los estudios de doctorado y por la beca mixta para realizar una estancia en la URV-Tarragona.

A la Secretaria de Investigación en Estudios Avanzados (SIEA) por la beca escolaridad y por la beca movilidad para realizar estancia en la URV-Tarragona.

DEDICATORIAS

A mi esposa, amiga, luz, razón de vida, novia, hoja, música, poesía, mar, sol y vida: Stéfani Cortés Camargo.

*Hay algo en el aire
Un detalle infinito*

Y quiero que dure para siempre. Cerati

A Mario Acuña, Carmen Avila, y abue Tanis

*No hay pájaro tan salvaje que no tenga su tranquilo nido
Malcolm Lowry*

A mis hermanos Oswaldo, Josué, Cristhian y Hafid; así como sus lindas familias Oswaldito, Daniela, Yolanda, David, Noé, Sarahí, Grisel, Pepe, Ángel, Reyna, Naomi y Hafed: porque siempre pienso en ustedes y los llevo en el corazón.

*También el hombre fluye, también el hombre cae y es una imagen
que se desvanece. Paz*

A mi nueva familia con Paty, J. Félix, Israel, Mary y Félix.

*¡Día, redondo día, luminosa naranja de veinticuatro gajos, todos
atravesados por una misma y amarilla dulzura! Paz*

A todos los investigadores en formación que he ido conociendo y me estimulan a dar lo mejor de mi: Ethnice, Alejandro, Roberto, Valeria, Magy y Juve.

A los colegas que conocí en laboratorios de la Rovira i Virgili: incansables, inteligentes, visionarios y campeones del Catán: Raúl Calavia, Sergio Roso, Miriam, Erick, Juan, Milena, Tesfalem y Claudia Strutzi.

May the Force be with you.

A los compis de Tarragona que hicieron de mi estancia fuera de casa un pequeño sueño de lo que podría ser un mundo(Today) mejor: Franklind, Gerard, Aroa, Ana Méndez, Mireia, Sarai, Ilaria, Luca, Miguel, Albert, Palau y toda la gente linda que conocí por las calles de Tarragona.

*El mar es un tejado de botellas que en la memoria del marino
sueña.*

Vicente Huidobro

A los amigos de toda la vida: José Luis, Zavala, Juan Manuel, Bricio, David, Cristóbal, Miguel, Montse, Michael Lee, Forgiven Souls, todos los que rodean estas historias.

*Todo soldado está convencido de que tiene por delante un espacio
de tiempo infinitamente prorrogable antes de que le maten; el*

*ladrón, antes que le pillen; el hombre en general, antes de que le
arrebate la muerte. Proust*

A Brenda Itzel.

A todos los héroes y mártires de la ciencia y el conocimiento del mundo moderno, especialmente a Alexandra Elbakyan (Sci-Hub) y a Aaron Swartz.

Al pueblo del México. Sólo el pueblo puede salvar al pueblo.

-Es la virgen de quienes a nadie tienen. Lowry

ÍNDICE GENERAL

Índice de figuras	ix
Índice de cuadros	xiv
Abreviaturas	xv
Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
Capítulo 1. Marco Teórico	4
1.1 Antecedentes	5
1.2 Propiedades y usos del Zn	6
1.3 Obtención de ZnO a partir de Zn	7
1.4 Propiedades y usos del ZnO	7
1.5 Sensores de etanol basados en ZnO	8
Capítulo 2. Materiales y Métodos	11
2.1 Deposición física de Zn	12
2.1.1 Control de la deposición a través de la medición de la resistencia eléctrica in situ	14
2.2. Caracterización de depósitos metálicos	16
2.2.1. Medición del espesor	16
2.2.2. Resistividad eléctrica	18
2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	18
2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	20
2.5. Difracción de rayos X (DRX)	21
2.6 Oxidación térmica	22
2.7. Calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría (DSC-TGA)	22
2.8. Caracterización de capas oxidadas	23
2.9. Espectroscopia Raman	24
2.10. Espectroscopia UV-Vis	27
2.11 Sensado	28
2.11.1 Cámara de sensado	28
2.11.2. Espectroscopia infrarroja (IR)	32
2.11.3. Determinación de características del sensado	33
2.11.4. Sensibilidad	33
2.11.5. Límite de detección	33
2.11.6. Límite de saturación	34
2.11.7 Sensado de bebidas alcohólicas	34
Resultados	36
Capítulo 3. Depósitos Metálicos	

3.1. Deposición de Zn metálico	37
3.2. Características eléctricas de depósitos metálicos de Zn.	41
3.3. Características morfológicas de depósitos metálicos de Zn.	42
3.4 Características cristalográficas de depósitos metálicos de Zn.	46
Capítulo 4. Obtención y caracterización de óxido de zinc	49
4.1. Oxidación térmica	50
4.2 Efecto de la temperatura en las características morfológicas y cristalográficas de películas nanoestructuradas de Zn metálico.	55
4.2.1 Características eléctricas de ZnO	56
4.2.2. Características morfológicas de ZnO	59
4.2.3. Características cristalográficas de ZnO	67
4.2.4 Espectroscopia Raman de ZnO	72
Capítulo 5. Efecto del espesor de depósitos metálicos en la obtención de ZnO	73
5.1 Efecto del espesor en las características cristalográficas de ZnO	74
5.2 Espectroscopia UV-vis de películas de ZnO con distinto espesor	77
Capítulo 6. Sensado de etanol con películas basadas en ZnO	81
6.1. Implementación de experimentos de sensado de etanol con ZnO	82
6.2 Efecto del espesor en el sensado de vapores de etanol	87
6.3 Mecanismo de sensado	90
Capítulo 7. Estancia de investigación en Universidad Rovira i Virgili: Autenticación de Tequila con películas de ZnO	93
7.1 Identificación de Tequila	94
7.2 Materiales y métodos	95
7.2.1 Muestras de Tequila	95
7.2.2. Películas delgadas de ZnO	95
7.2.3 Pruebas de sensado	98
7.2.4 Análisis de datos	100
7.3 Discusión y resultados	100
7.3.1 Morfología de películas sensibles.	100
7.3.2 Sensado de etanol con películas de ZnO	102
7.3.3 Identificación de Tequila.	105
7.3.3.1 Análisis de componentes principales	105

7.3.3.2 Redes neuronales	108
7.4 Conclusión	109
Conclusiones	110
Bibliografía	113
Anexos: Artículos publicados	118

Índice de figuras

Figura 1. Sistema de deposición Intercovamex T12	12
Figura 2. Interior de la cámara de deposición.	14
Figura 3. Electrodo de plata sobre sustrato de vidrio para monitorear deposición (<i>in situ</i>).	15
Figura 4. Conexiones de circuito RC, donde C es el sustrato	16
Figura 5. Pantalla de perfilómetro y extracción de datos en http://arohatgi.info/WebPlotDigitizer/ . En la imagen se observa el surco de un depósito de aproximadamente 47 nm.	17
Figura 6. Arreglo para la medición de R de depósitos metálicos	18
Figura 7. Comportamiento de la temperatura en horno Lindberg.	23
Figura 8. Modos vibracionales ópticos donde se observan las vibraciones con desplazamientos paralelos y perpendiculares al eje c (Zhang et al., 2009).	26
Figura 9. Diseño propuesto por Singh y Singh, 2012.	29
Figura 10. Cámara de sensado (Wu y col., 2013)	29
Figura 11. Diagrama esquemático para el sensado de etanol propuesto por Pandya y col., 2012.	30
Figura 12. Diagrama de cámara de sensado diseñado en LIDMA	31
Figura 13. Disminución de la resistencia eléctrica de depósitos de Zn (<i>in situ</i>) bajo las mismas condiciones de experimentación.	38
Figura 14. Datos adquiridos en el osciloscopio de la diferencia de potencial en los extremos del sustrato a lo largo de la deposición. El tren de ondas cuadradas corresponde a una fuente de 2 volts pp con una frecuencia de 500 Hz.	40
Figura 15. Depósitos de Zn de distinto espesor. De izquierda a derecha se muestra: a) M12 que se obtiene cuando se detiene la deposición justo en el momento en que se forma la primera capa conductora con ayuda del osciloscopio, b y c) M11 obtenidas al medir la resistencia eléctrica <i>in situ</i> y d) M6 que se obtiene después de una hora de deposición metálica.	40
Figura 16. Relación entre la resistencia de los depósitos de Zn y el espesor de los mismos. Los puntos oscuros representan mediciones experimentales, y la curva roja un modelo empírico construido a partir de los datos experimentales.	41

Figura 17. Resistividad de depósitos de Zn metálico en función del espesor. La Figura muestra datos calculados y el inserto, los valores experimentales.	42
Figura 18. Microscopia electrónica de barrido sobre depósitos metálicos de Zn de distinto espesor. a) espesor < 60 nm, b) < 300 nm, c) < 600 nm, d) > 2 μm y e) longitud de los hexágonos en función del espesor de la capa metálica	44
Figura 19. Vista lateral de un depósito metálico de Zn M6 (Micrografía FESEM)	45
Figura 20. Micrografía FESEM de la zona inferior de un depósito grueso M6 (>1 μm)	46
Figura 21. Difracción de rayos X de capas de Zn metálico de diferentes espesores.	47
Figura 22. Microscopia TEM de campo oscuro (a) y campo claro (b) con inserto de SAED en la esquina superior izquierda de nanodiscos de Zn metálico.	48
Figura 23 Termogramas obtenidos en presencia de N ₂ del Zn de material fuente a) y de depósito metálico b) de 2 μm de espesor (Acuña-Avila et al., 2015).	50
Figura 24 Termogravimetría y calorimetría obtenida en presencia de O ₂ del Zn de material fuente a) y de depósito metálico b) de 2 μm de espesor (Acuña-Avila et al., 2015).	52
Figura 25. Tratamiento isotérmico de zinc a 300°C.	54
Figura 26. Tratamiento isotérmico de zinc a 500°C	54
Figura 27. Microscopía SEM de depósitos metálicos tratados térmicamente a distintas temperaturas.	55
Figura 28. Resistencia eléctrica a 20°C en función del espesor de la capa de ZnO.	57
Figura 29. Resistividad eléctrica a 20°C calculada para distintos espesores.	58
Figura 30. SEM correspondiente al tratamiento por 3 horas a 90°C, a presión atmosférica con historia térmica (3A90TH)	60
Figura 31. EDS correspondiente al tratamiento por 3 horas a 90°C, a presión atmosférica con historia térmica (3 A90TH)	60
Figura 32. SEM (inserto) y FESEM de muestra 3 A150TH, se indica la zona de análisis de EDS	61
Figura 33. EDS correspondiente al extremo brillante de 3 A150TH, el pico corresponde a un 10.29% de oxígeno y un 89.71% de Zn en masa.	62

Figura 34. Microscopias correspondientes a los tratamientos (de derecha a izquierda y de arriba hacia abajo) 3 A250TH, 3 A250ISO (FESEM), 3 A350TH y 3A250TH.	63
Figura 35. EDS. 3A350	64
Figura 36. Microscopia SEM de 3 A450TH	65
Figura 37. Microscopia correspondiente a 5 A 550TH	65
Figura 38. Microscopía SEM de la misma muestra 3 A250TH en distintos puntos, que van desde el punto más frío (izquierda) hasta el más caliente (derecha). La distancia entre los puntos extremos es de 2.5 cm.	66
Figura 39. Modelo gráfico bidimensional del crecimiento de ZnO a partir de hexágonos metálicos de Zn. Las estructuras hexagonales del lado izquierdo corresponden a temperatura ambiente, mientras que las estructuras oxidadas del lado derecho corresponden a temperaturas cercanas a 400°C.	67
Figura 40. De arriba hacia abajo se presenta la evolución cristalográfica de la capa metálica. * corresponden a las difracciones de Zn metálico, y # a las difracciones de ZnO obtenido bajo distintas temperaturas de oxidación. ZnO estándar corresponde a los datos de la tarjeta indexada de ZnO JCPDS 36-1451.	70
Figura 41. Coeficientes de textura para los planos (002),(100) y (101) de ZnO obtenidos para cada temperatura de oxidación.	71
Figura 42. Espectroscopia Raman de capas de ZnO con distinta temperatura de tratamiento térmico en presencia de aire.	72
Figura 43. DRX de capas de ZnO de distinto espesor. Las claves A1, 3M, 6M y 10M hacen referencia al tiempo de deposición de la capa metálica siendo respectivamente, menos de 1 minuto, 3 minutos, 6 minutos y 10 minutos de tiempo de deposición.	74
Figura 44. Coeficiente de textura en función del espesor de inicial de las capas metálicas de Zn.	75
Figura 45. Espectro de absorbancia para películas de ZnO translúcidas	77
Figura 46. Cálculo de band-gap de capas de ZnO translúcidas.	78
Figura 47. Band gap estimado para películas de ZnO de distinto espesor.	79
Figura 48. Diagrama a) y arreglo b) de sustrato con ZnO colocado sobre calefactor	83

Figura 49. Comportamiento de la resistencia eléctrica de ZnO (3A550) manteniendo fija la temperatura a 150°C en el modo on/off del controlador de temperatura.	84
Figura 50. Variación en la resistencia eléctrica de ZnO con el calefactor en modo PID.	84
Figura 51. Comportamiento de la resistencia eléctrica de ZnO después de varios ciclos de calentamiento.	85
Figura 52. Comportamiento de la resistencia eléctrica de ZnO a 150°C al cambiar la composición del ambiente entre etanol y aire húmedo.	86
Figura 53. Experimento de sensado de una película de ZnO de 600nm de espesor a 150°C.	87
Figura 54. Comportamiento del sensado de películas de ZnO de distinto espesor a 150°C	88
Figura 55. Espectroscopia infrarroja de etanol antes y después de estar en contacto con una película de ZnO.	92
Figura 56. Zn metálico depositado sobre contactos interdigitados antes del tratamiento térmico.	96
Figura 57. ZnO obtenido sobre contactos interdigitados	96
Figura 58. Micrografía del contacto interdigitado (más brillante) y la capa activa (más oscura).	96
Figura 59. Micrografía del sensor 600HS1. Las partículas grandes de 5mm corresponde al substrato de Al ₂ O ₃ , las pequeñas partículas que las rodean corresponden a las estructuras de ZnO	97
Figura 60. Micrografía de sensor 415LS5. Acercamiento para observar las estructuras de ZnO.	98
Figura 61. Esquema del sistema de sensado	99
Figura 62. Microscopia SEM de las películas de ZnO depositadas sobre alúmina.	101
Figura 63. Comportamiento de una película de ZnO depositada sobre alúmina a través de 4 ciclos de sensado.	103
Figura 64. Sensado de cinco sensores a etanol a 200°C.	104
Figura 65. Comportamiento entre la sensibilidad a 5 ppm de etanol, el tamaño de las estructuras y el contenido de Zn/O.	105
Figura 66. Sensibilidad para cada muestra y cada sensor a 200°C.	106
Figura 67. PCA. Cada punto representa una muestra, los ejes corresponden a los componentes principales de un nuevo arreglo de los datos. En el PCA se observa que la bebida	108

sintética (SB) se agrupa en el cuadrante IV, mientras que el resto de tequilas auténticos se ubican entre los cuadrantes I y III.

Índice de cuadros

Cuadro 1. Modos vibracionales Raman observados para distintas morfologías de ZnO	27
Cuadro 2. Concentración de etanol en el aire a partir de una solución acuosa de etanol	32
Cuadro 3. Depósitos metálicos, tiempo y grosor aproximado	37
Cuadro 4. Distancia interplanar y tamaño de cristal del zinc metálico de depósitos de distinto espesor	47
Cuadro 5. Características eléctricas de distintas capas de ZnO	57
Cuadro 6. Parámetros de sensado de películas de ZnO a 150°C de temperatura de trabajo.	88

Abreviaturas

10M	Condición de deposición 10M, 10 minutos de deposición una vez que se ha formado una capa conductiva
3M	Condición de deposición 3M, 3 minutos de deposición una vez que se ha formado una capa conductiva
6M	Condición de deposición 6M, 6 minutos de deposición una vez que se ha formado una capa conductiva
A	Amperio
A1	Condición de deposición A1, hace referencia a la formación de una capa conductiva de zinc metálico
Col.	Colaboradores
DRX	Difracción de rayos X
DSC- TGA	Calorimetría Diferencial de Barrido-Análisis Termogravimétrico
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
EtOH	Etanol
eV	Electronvoltio
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
h	Hora
$h\nu$	Energía del fotón
IR	Espectroscopia infrarroja
ISO	Tratamientos isotérmicos con temperatura constante
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LIDMA	Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados
m	Metro
M11	Depósitos de entre 200 y 800 nm.
M12	Depósitos muy delgados menores a 100 nm
M6	Depósitos gruesos mayores a 2 μm
min	Minuto
MINOS	Microsistemas y nanotecnologías para el análisis químico
N_2	Nitrógeno
O_2 , O_2^- , O^-	Oxígeno y radicales de oxígeno.
PCA	Análisis de Componentes Principales
R	Resistencia eléctrica
RC	Circuito RC: Resistencia-Capacitor
rpm	Revoluciones por minuto
S	Sensibilidad

s	Segundo
SAED	Difracción de electrones de área selecta
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SP	Set point
T	Temperatura
t	Tiempo
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
TH	Tratamientos con historia térmica y temperatura variable
UV-Vis	Ultravioleta y visible
V	Volt
Zn	Zinc
ZnO	Óxido de Zinc
λ	Longitud de onda

RESUMEN: Estudio de la formación de ZnO por tratamiento térmico a partir de películas nanoestructuradas de Zn con aplicaciones al sensado de vapores de etanol.

En el presente trabajo se muestran los resultados de experimentos relacionados con la obtención de películas metálicas de zinc (Zn) sobre vidrio por el método de la evaporación térmica al vacío. Las películas metálicas de Zn estuvieron compuestas por hexágonos de espesor nanométrico, los hexágonos aumentaron de tamaño en función del tiempo de deposición, así como el espesor de las películas. Además, las películas de Zn se oxidaron por tratamiento térmico para conocer el efecto del espesor de las películas metálicas, la temperatura y el tiempo en el desarrollo de películas de óxido de zinc (ZnO), su morfología, las características cristalográficas y propiedades eléctricas. Las películas de ZnO obtenidas a temperaturas mayores a 400°C fueron sensibles a vapores de etanol, y las películas más sensibles fueron aquellas en las que la porosidad y el efecto superficial fue mayor.

Palabras clave: ZnO, sensores de gas, tratamiento térmico, oxidación.

ABSTRACT: Study of ZnO obtaining by thermal treatment of Zn nanostructured films with sensibility to ethanol vapor.

In this manuscript, it is shown the results of experiments related with the obtaining of zinc(Zn) films upon glass by the thermal evaporation at vacuum methodology. Zn metallic films were arranged by hexagons of nanometric thickness, hexagons increased by length in function of the deposition time, as well as the thickness of the layers with thickness. Furthermore, Zn metallic layers were oxidized with thermal treatment to know the effect of the metallic layers itself, the temperature and the time in the development of zinc oxide (ZnO) films, their morphology, crystallographic parameters and electrical features. The ZnO films obtained at temperatures higher than 400°C were sensitive to ethanol vapor and the most sensitive ZnO films were that in which porosity and surface effect were higher.

Keywords: Zn metallic nanostructures, thermal treatment, ZnO and gas sensor.

INTRODUCCIÓN

En el campo de la Ciencia de los Materiales, los semiconductores tienen características que los hacen útiles para diversas aplicaciones. Algunos óxidos metálicos semiconductores tienen la capacidad de sensar, esto se debe a la modificación en alguna de sus propiedades eléctricas u ópticas en presencia de alguna sustancia o analito.

De manera particular, el óxido de zinc (ZnO) es un material cuya resistencia eléctrica se modifica en presencia de vapores de solventes reductores como el etanol. A pesar de la numerosa bibliografía que aborda el sensado de etanol con ZnO, consideramos que es necesario profundizar en el tratamiento térmico del Zn metálico para la obtención de películas con capacidad de sensado.

En el presente trabajo se abordan aspectos tales como el estudio de la obtención controlada de películas metálicas de Zn por el método de evaporación térmica, la obtención de ZnO a partir de películas metálicas por tratamiento térmico y el estudio de la capacidad de sensado de etanol con las películas de ZnO.

En el primer capítulo se abordan temas generales acerca de las propiedades y usos del zinc metálico y su transformación al óxido correspondiente. En el segundo capítulo se explica con detalle los experimentos realizados para estudiar la obtención de ZnO a partir de Zn y su aplicación al sensado de etanol. En el tercer capítulo se describen las características de los depósitos metálicos obtenidos. En el cuarto capítulo se hace hincapié en la obtención y caracterización de las películas de ZnO a través de la oxidación de los depósitos metálicos por medio del tratamiento térmico. En el capítulo cinco se concentra en el tema específico del efecto del espesor de los depósitos metálicos en la obtención de ZnO y su capacidad de sensado. En el capítulo seis se especifica sobre el sensado de etanol y su mecanismo de sensado. Finalmente, en el capítulo siete se plantea un proyecto sobre la identificación de bebidas alcohólicas a través de un arreglo de sensores a base de ZnO.

Finalmente, se realiza un análisis global del trabajo para concluir con la exposición de los hallazgos más interesantes que se obtuvieron durante el trabajo de doctorado.

Capítulo 1.

Marco Teórico

1.1 ANTECEDENTES

Actualmente, la calidad del aire que respiramos es una preocupación humana relacionada directamente con la calidad de vida. Aunque el sistema olfativo nos ofrece información sobre el tipo de sustancias que hay en el aire, no todos tenemos la misma capacidad de distinguirlos, mucho menos de cuantificarlos o de presenciar una sustancia inodora (Comini y col., 2013) Es por esta razón, que existe una demanda por detectar sustancias tóxicas o perjudiciales.

Desde el descubrimiento en 1962 de las propiedades de sensado del ZnO a sustancias volátiles como el tolueno, benceno, éter y etanol (Seiyama y col., 1962) de los cuales, el vapor de etanol puede estudiarse con mayor seguridad en laboratorio; no se ha dejado de experimentar y de proponer alternativas para la obtención de un material cuyas características ofrezcan algún tipo de ventaja en sus aplicaciones.

En la literatura científica se observa que abundan propuestas de obtención de ZnO por métodos sencillos con bajo impacto ambiental, la incursión de elementos dopantes, la obtención de películas delgadas y la deposición del material sobre sustratos flexibles. Sin embargo, son tantos los métodos propuestos para la obtención de ZnO que las posibilidades de estudio son numerosas. Independientemente del método utilizado para su obtención, el objetivo de cualquier grupo de investigación sobre este tema versa en el control de las propiedades que presenten un efecto en el sensado.

Particularmente, el grupo de investigación del Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA) ha propuesto estudiar la obtención de ZnO por el método de oxidación térmica de películas metálicas de Zn. Esto se debe a que, en la mayoría de los casos, los grupos de investigación prefieren el estudio de obtención de ZnO por métodos que involucran una menor cantidad de procedimientos, ya que el número de variables a estudiar se reducen. Sin embargo, es de interés para la comunidad científica, estudiar la obtención de ZnO por el método de oxidación térmica, así como la obtención del material metálico por el método de la evaporación al vacío; y el efecto de las variables involucradas en la obtención de ZnO

en su capacidad de sensado, específicamente al etanol como molécula modelo para estudiar el sensado con películas elaboradas con ZnO.

1.2 Propiedades y usos del Zn

El Zinc (Zn) se identificó como elemento en 1746 por Andreas Marggraf, su origen podría ser “roca” del vocablo persa “*sing*”. Es un metal con número atómico 30, y masa atómica de 65.38 u.m.a., sólido a temperatura ambiente, funde a 419°C y se evapora a los 907°C. Generalmente, el Zn se utiliza para galvanizar otros metales, como el hierro para prevenir la corrosión. El galvanizado con Zn se puede encontrar en partes de la industria automotriz, como lámparas, barreras de protección o en puentes de suspensión. Una gran cantidad de Zn se utiliza como recubrimiento, tanto en la industria automovilística, eléctrica y para hardware. Generalmente se utiliza en aleaciones con otros metales como el latón o el níquel (Kropschol y Doebrich, 2011).

El elemento Zn se encuentra presente en todas las formas de vida, ya que se calcula que existen unas 100 enzimas que lo necesitan para funcionar. Puede ser carcinogénico dependiendo de dosis altas en su consumo (Vallee y Galdes, 1984).

El Zn abunda como mineral, principalmente en forma de blenda (Sulfuro de Zn, ZnS) y calamina (Silicato de Zn). Se encuentra principalmente en minas de China, Australia y Perú. Los minerales se concentran y se tratan con una reducción térmica en presencia de grafito o por electrólisis. Se calcula su producción en aproximadamente 11.3 millones de toneladas métricas anuales (www.statista.com). El Zinc metálico a temperatura ambiente se encuentra en su fase cristalina de tipo wurtzita (hexagonal).

Con el interés de la comunidad científica por el control y la producción de nanoestructuras metálicas, algunos grupos de investigación han propuesto la obtención de nanoestructuras de Zn metálico con el objetivo de estudiar sus características de superconductor (Wang y col, 2005).

A diferencia del Zn metálico, el óxido de zinc (ZnO) es un material de mucho mayor interés de estudio, esto se debe a su característica de semiconductor, su aplicación en diversos campos desde la fabricación de dispositivos electrónicos, hasta la obtención de nanoestructuras con propiedades de sensado.

1.3 Obtención de ZnO a partir de Zn

El óxido de zinc (ZnO) se puede obtener a partir de diversos métodos, la forma más sencilla de obtenerlo es a partir del zinc metálico. Para obtenerlo basta con someter el metal a un tratamiento térmico de 800°C al aire, a partir de 5 minutos se obtiene un material completamente oxidado de color blanco (Martínez y col., 2011).

El ZnO obtenido cristaliza generalmente en su fase wurtzita, aunque puede bajo ciertas condiciones obtenerse ZnO en su fase de blenda cúbica.

1.4 Propiedades y usos del ZnO

El óxido de zinc es antiséptico, espesante y resistente a la temperatura, y se utiliza en la industria farmacéutica, de cosméticos, de pinturas, jabones, alimentos, baterías, retardantes de incendios y tintes.

En la clasificación de materiales respecto a sus propiedades eléctricas, el ZnO es un semiconductor. Es decir, que los electrones de valencia necesitan una cantidad de energía de 3.3 eV para viajar a la banda de conducción. El ZnO obtenido, se encuentra como semiconductor directo de tipo-*n*; es decir, que la conducción eléctrica es llevada a cabo por electrones sin necesidad de modificar el vector de onda del electrón. Esta propiedad lo hace un material de interés para la fabricación de diversos dispositivos electrónicos como diodos o transistores donde interactúan semiconductores de tipo-*n* con los tipo-*p* cuyos fenómenos de conducción está dado por los huecos. Esta importante característica en la que sus características eléctricas se modifican en función de la energía proporcionada al material (temperatura, luz y presión) le confiere propiedades tales como piezoeléctricas, termoeléctricas y quimioresistivas; de tal forma que sus aplicaciones también se dan en el campo de la obtención de energía a partir de gradientes de temperatura donde una mayor temperatura disminuye la resistencia eléctrica, como componente en celdas solares para excitar electrones con fotones, medidores de fuerza, sensores de luz donde una menor

longitud de onda disminuye la resistencia eléctrica, y en el presente estudio como sensores de gas (Morkoc y Ozgür, 2009).

1.5 Sensores de etanol basados en ZnO

Aunque existen métodos para la detección de etanol, se considera que el uso de materiales como el ZnO es de mucho menor costo, se puede producir fácilmente, pueden utilizarse en dispositivos portátiles con una electrónica relativamente sencilla. El desempeño de estos sensores está relacionado con la morfología y estructura del material sensor, haciendo que el material en bulto o de películas gruesas sea poco funciona (Singh y col., 2008; Liewhiran & Phanichphant, 2007; Katoch y col., 2013).

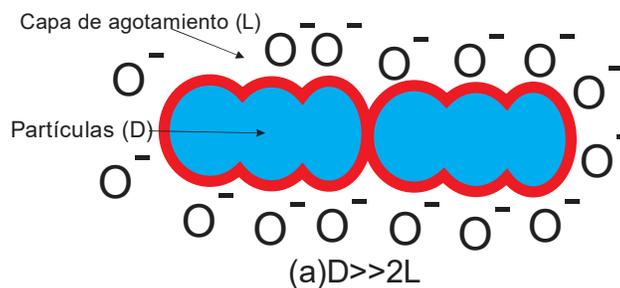
Los sensores de gases basados en nanoestructuras son los materiales que más llaman la atención con el objetivo de aumentar la sensibilidad por el aumento del área superficial, selectividad por la inclusión de materiales dopantes que catalizan reacciones con gases en específico y el tiempo de respuesta/recuperación por la escala a la que se fabrica el sensor (Sun y col., 2012).

El mecanismo de sensado se explica con base a un modelo superficial que considera que debe haber un equilibrio entre las moléculas gaseosas con la superficie del semiconductor. Típicamente, se considera que moléculas de oxígeno quedan adsorbidas en la superficie del óxido metálico semiconductor, el oxígeno adsorbido atrapa electrones de la superficie del semiconductor. La carga negativa atrapada en estas moléculas de oxígeno provoca una zona de agotamiento (*depletion layer*) que disminuye la conductividad. Cuando el sensor se expone a gases reductores, los electrones del oxígeno adsorbido regresan a la película semiconductor, disminuyendo la barrera de potencial y aumentando la conductividad. Además, el oxígeno adsorbido varía en función de la temperatura de trabajo (Li y col., 2012).

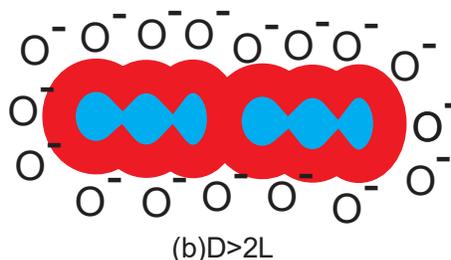
La estequiometría superficial tiene un efecto en la conductividad superficial del óxido. Las vacancias de oxígeno actúan como donadores, aumentando la conductividad superficial, mientras que el oxígeno adsorbido actúa como aceptor y disminuye la conductividad superficial (Wang y col., 2010).

Para el proceso de sensado, se debe construir un dispositivo que además del semiconductor que es la superficie activa responsable del sensado, se necesitan electrodos y un calefactor. Donde los electrodos conectan al semiconductor con un sistema de medición. Y el elemento calefactor se utiliza para mantener a una temperatura de trabajo la superficie activa. El calefactor (resistencia caliente) puede estar o no en contacto directo con la capa, aunque por razones técnicas es más estable la utilización de una división (cerámico) entre la resistencia caliente y la capa sensible. Existen grupos de investigación que utilizan tecnología basada en microelectrónica mecánica que permite fabricar dispositivos en dimensiones de micras cuadradas.

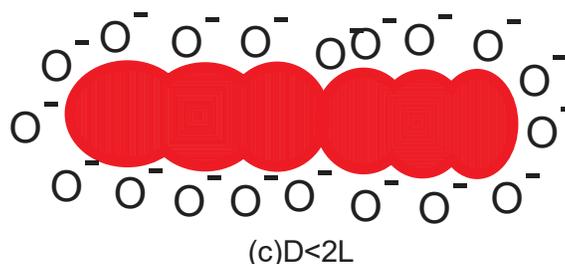
Independientemente de la sofisticación del dispositivo sensor, es importante mencionar que, las estructuras sensibles de ZnO y su interconexión tienen un efecto marcado en el comportamiento del sensado. Sun y col. (2012) han explicado que las interconexiones pueden ser atribuidas a las fronteras de grano, es en esta superficie donde se adsorben las moléculas de oxígeno que provoca una región empobrecida de electrones, denominada, capa de agotamiento (*charge depletion layer*, L). Cuando el tamaño de la partícula (D) es mucho mayor a la capa de agotamiento ($D \gg 2L$) la conductividad depende de los portadores de carga internos y la conductividad es exponencialmente proporcional a la barrera de potencial, de tal forma que la sensibilidad es indetectable por los cambios superficiales.



Cuando el espacio de agotamiento generado en el cuello forma un canal de conducción ($D > L$), la conductividad no sólo depende de la barrera de potencial, sino del área de este canal y es sensible a las cargas generadas en la superficie.



Los cambios en conductividad en presencia del ambiente pueden ser mucho mayores cuando los cristales están empobrecidos de portadores de carga ($D < 2L$) y las bandas de energía están alineadas y sin barreras de potencial.



Estos efectos se vuelven complejos de explicar a medida que los cristales dejan de ser esféricos, se encuentran dentro de distintas morfologías, y si son densos o porosos. Para la aplicación de sensado, las películas porosas suelen tener mejor desempeño.

Como ya se explicó, la morfología, el tamaño de las estructuras, el grosor y la porosidad del material juegan un papel importante en la aplicación de sensado a gases. Como ejemplos, cuando el tamaño de las estructuras es menor, existe una mayor relación área superficial/volumen que mejora la capacidad de sensado (Mortezaali & Moradi), la morfología de nanocable tiene una ligera mayor capacidad de sensado que las nanoflores (Gu y col., 2013), y un mayor espesor disminuye la sensibilidad del material (Liwehiran & Phanichphant, 2007). En el presente proyecto se pretende estudiar cómo con el espesor inicial de capas metálicas obtenidas por el método de evaporación física de Zn se controlan las propiedades de ZnO obtenido por oxidación térmica y por consiguiente se afecta tanto las propiedades de ZnO como sus características de sensado. Con este objetivo, se desarrollaron diversas metodologías, que permitieron el control del espesor metálico así como la oxidación térmica y el desarrollo de una metodología para sensar etanol.

Capítulo 2.

Materiales y Métodos

2.1 Deposición física de Zn

La evaporación del zinc metálico se realizó a través del sistema de deposición física de vapor al vacío. El sistema de vacío Intercovamex T12 consiste en una cámara de vidrio Pyrex® de 35 L que se coloca sobre una placa de acero inoxidable que a través de una abertura se extrajo el aire con una bomba mecánica (Adixen Pascal 2005 SD) y una turbomolecular que gira a 27000 rpm (Adixen Turbo ATP 80) conectadas en serie. El propio vacío se encarga de sellar la cámara de vidrio con la placa de acero pudiéndose alcanzar una presión de vacío en el orden de 10^{-6} Torr medido a través de un sensor de pirani/cátodo frío (Adixen ACC 2009). La material fuente se calentó, a través de una resistencia de Molibdeno (Mo), con una corriente de 120 A con una diferencia de potencial de 0.6 V; esto es posible debido al generador GEN 6-200 (Figura 1).



Figura 1. Sistema de deposición Intercovamex T12

Se utilizaron 100 mg polvo de zinc al 98% de pureza marca Aldrich como material fuente, el material está constituido por esferas de $10\ \mu\text{m}$ de diámetro.

El material puede depositarse en distintos soportes, mejor conocidos como sustratos. Estos sustratos pueden variar según la aplicación que se le quiera dar al material depositado. Para lograr una buena adherencia en el sustrato es imperante que se encuentre lo más limpio posible, la limpieza se realizó sumergiendo los sustratos en un baño ultrasónico con xileno por 10 minutos para eliminar residuos grasos, seguido de acetona por 10 minutos para eliminar residuos de xileno y finalmente de etanol por 10 minutos. De manera cuidadosa el sustrato se secó con ayuda de una pistola de aire caliente para evaporar el etanol. En el presente estudio se optó por utilizar como sustrato al vidrio comercial de 2 mm de grosor porque es un aislante eléctrico, es translúcido, resistente a la temperatura y muy económico. El sustrato se colocó cuidadosamente en una placa de acero inoxidable y se sujetó con tornillos para que éste no cayera durante el vaciado de aire o la deposición.

Una vez colocado el polvo metálico en la charola de molibdeno y el sustrato de vidrio en la placa metálica, se colocó la cámara de vidrio y se extrajo el aire con la bomba mecánica hasta alcanzar una presión de vacío en el orden de 10^{-3} Torr (Aproximadamente 2 horas después de encender la bomba). Después de alcanzar esta presión se encendió la bomba turbomolecular hasta alcanzar 2×10^{-6} Torr (de 2 a 3 horas después de encenderla). Alcanzado el intervalo del alto vacío, se procedió a encender la fuente de poder, aumentando la corriente a una razón de 10 A/min. Se observó un aumento en la presión del sistema debido a la evaporación del metal, visualmente se observa que cerca de los 120 A, el material comenzó a formar una capa metálica brillante en los sustratos de vidrio, tanto en las caras inferiores como superiores del sustrato.

Una vez realizado el depósito se disminuyó la corriente del generador hasta 0 A y se apagó. Se mantuvo el vacío hasta regresar al nivel de 2×10^{-6} Torr. Se apagó la bomba turbomolecular para disminuir su velocidad de 27000 hasta 0 rpm en aproximadamente 30 minutos. Luego se apagó la bomba mecánica y dejando al equipo en reposo, se rompió el vacío para poder sacar los depósitos de zinc en los sustratos de vidrio (Figura 2).

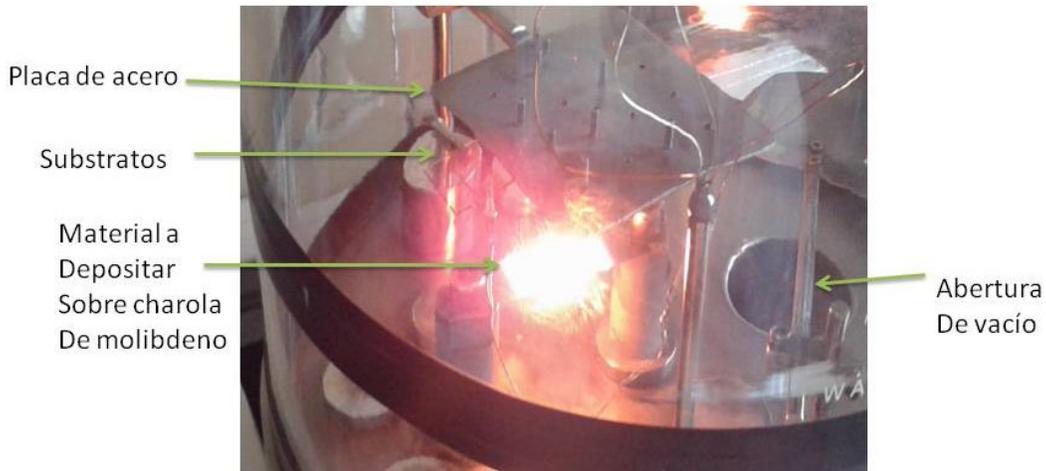


Figura 2. Interior de la cámara de deposición.

2.1.1 Control de la deposición a través de la medición de la resistencia eléctrica *in situ*

Algunos laboratorios monitorean (*in situ*) la deposición metálica a través de delicadas balanzas con resonadores de cuarzo que miden en el orden de nanogramos (ng) la cantidad de material que se deposita en el sustrato. También, se puede depositar el material en distintos tiempos y medir el espesor de los depósitos para formar una curva de tiempo de deposición contra espesor para elegir los tiempos adecuados de deposición. En el presente trabajo se propuso un método sencillo, económico y bastante práctico para monitorear la deposición y controlar el espesor para reducir el tiempo en el control del espesor.

El método empleado se basa en la teoría de la percolación, que consiste en la formación aleatoria de caminos que conectan partículas (puntos o estructuras) en función tanto del número de la cantidad de partículas restringidas, su naturaleza y el medio que les restringe (Shante y Kirkpatrick, 2006). Para monitorear la cantidad de Zn depositado, se conectan estructuras de Zn que quedan atrapadas en la superficie de un sustrato para formar caminos que conduzcan electrones entre dos electrodos colocados a los extremos del sustrato. Como se muestra la

Figura 3, un substrato de 1cm x 2.5 cm tiene pintura de plata en los extremos, se evapora el disolvente de la pintura a 230°C por 10 minutos. La resistencia eléctrica entre los electrodos se monitoreó con un multímetro en función de óhmetro (MUL-600) donde la resistencia disminuyó a medida que incrementó la cantidad de Zn.

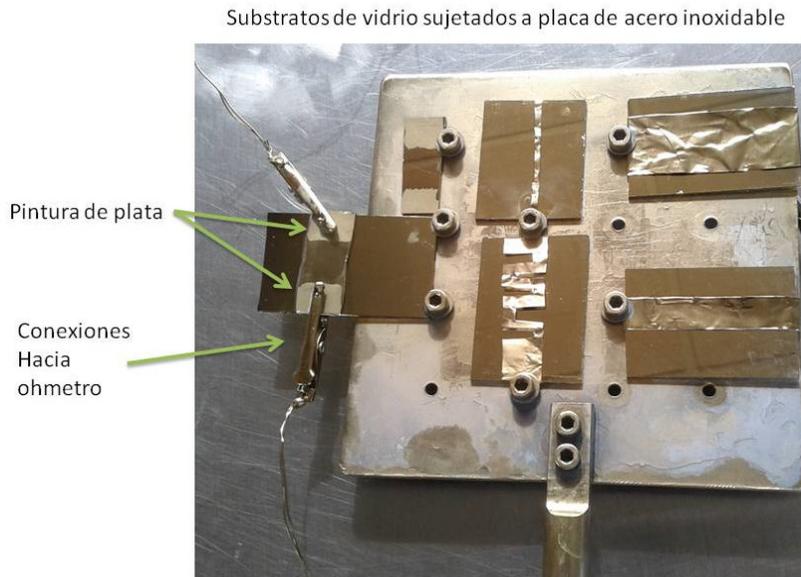


Figura 3. Electrodo de plata sobre substrato de vidrio para monitorear deposición (*in situ*).

Una variación al mismo experimento consistió en utilizar el substrato con electrodos como si fuese un capacitor en un circuito RC. Un circuito RC consiste en una fuente conectada en serie a una resistencia y un capacitor. Físicamente, se obtiene una diferencia de potencial equivalente a la fuente a lo largo de un tiempo determinado por el factor RC por la ecuación (1)

$$V(t) = V_0(1 - e^{-t/RC}) \quad (1)$$

Donde V_0 es el voltaje de la fuente, R es el valor de la resistencia, C el valor del capacitor y $V(t)$ es la diferencia de potencial entre las placas del capacitor en un tiempo t. Suponiendo que el substrato utilizado tiene un valor de capacitancia dado (nano o pico Faradios), debe utilizarse un valor de resistencia de 10 MΩ, así a medida que el substrato durante la deposición pase del estado no conductor al recubierto por una capa conductora de Zn, la capacitancia (C) tendería al infinito y $V(t)=0$ en el instante que se forma una capa conductora de Zn sobre el substrato de

vidrio. Como fuente (V_0), se utilizó un generador de funciones para enviar un tren de ondas con una frecuencia de 500 Hz con un valor de $2 V_{pp}$ y un osciloscopio para medir la diferencia de potencial (Figura. 4).

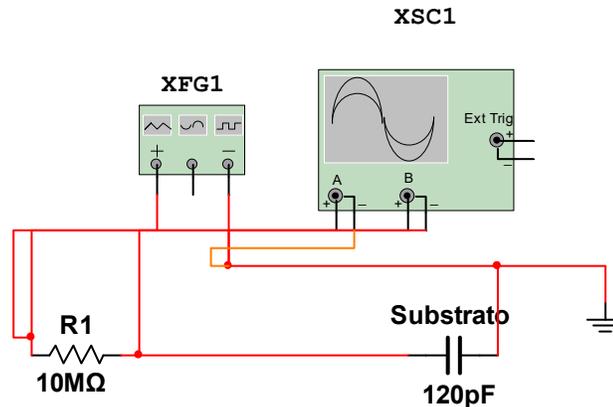


Figura 4. Conexiones de circuito RC, donde C es el substrato

2.2. Caracterización de depósitos metálicos

2.2.1. Medición del espesor

El espesor se midió con el perfilómetro Dektak IIA ubicado en CECADET, UNAM. El equipo consta de una aguja de diamante que hace un barrido sobre la superficie de la muestra a lo largo de 2 mm. Previamente se realiza un surco sobre la muestra por la que se hace pasar la aguja, el equipo es capaz de detectar espesores desde 20 nm. En la pantalla se define la profundidad del surco, la cual corresponde al espesor del depósito (Figura 5).

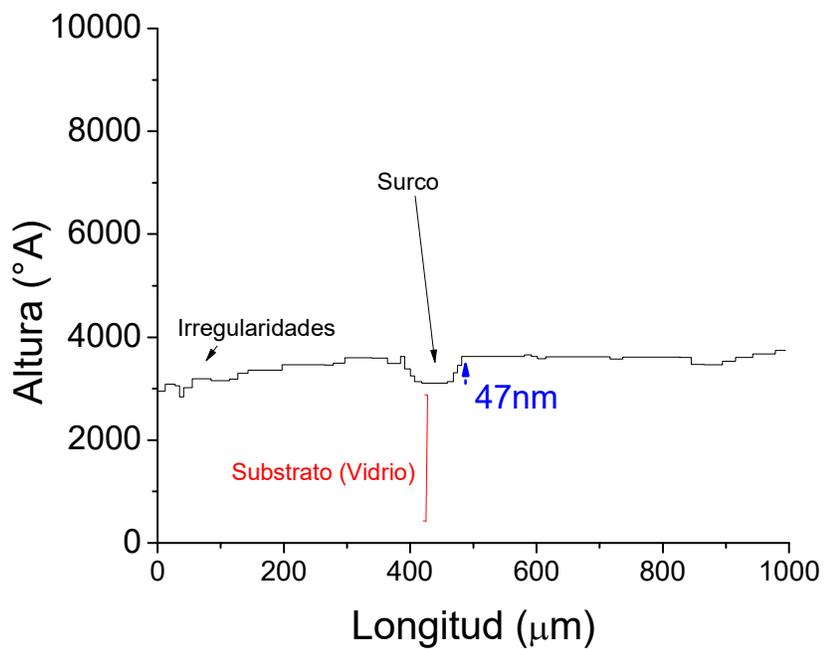
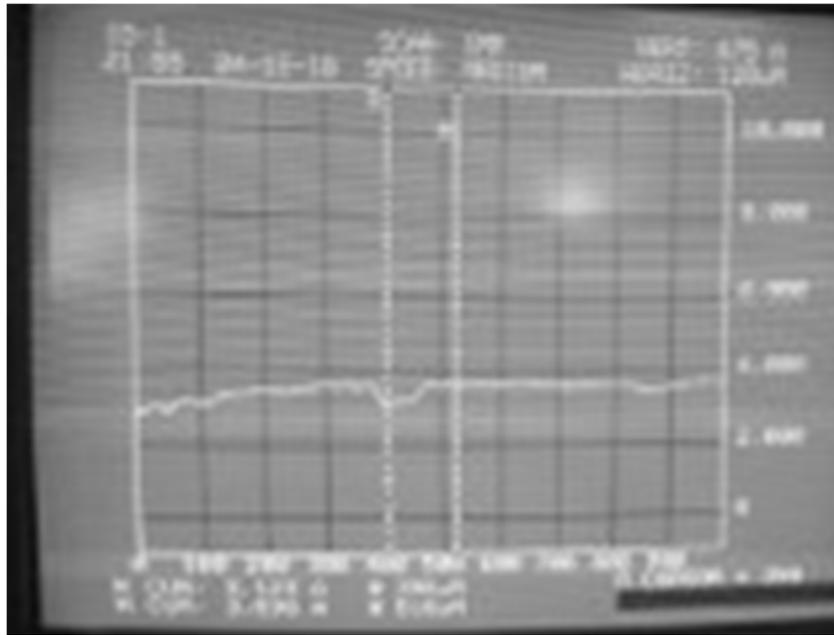


Figura 5. Pantalla de perfilómetro y extracción de datos en <http://arohatgi.info/WebPlotDigitizer/>. En la imagen se observa el surco de un depósito de aproximadamente 47 nm.

2.2.2. Resistividad eléctrica (ρ)

La resistencia eléctrica (R) de los depósitos metálicos se determinó con multímetro (MUL-600) en función de Óhmetro. Para no dañar físicamente los depósitos, se utilizó el diseño presentado en la Figura 6.

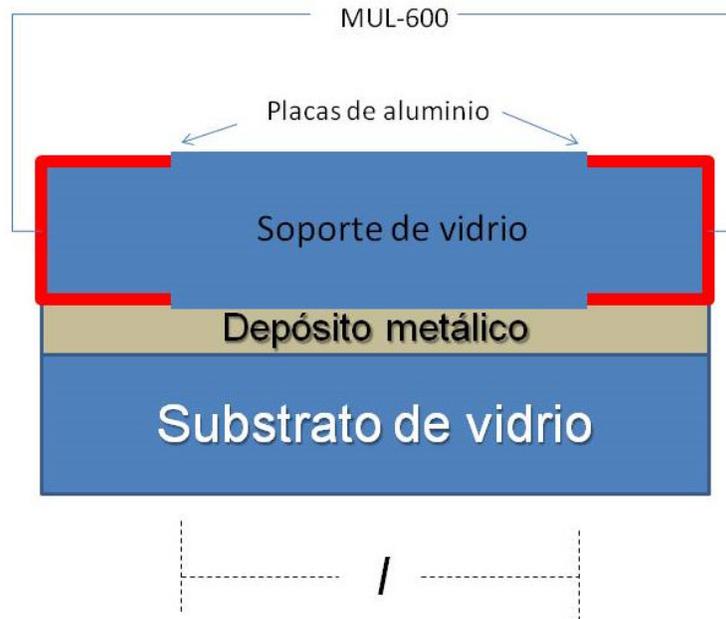


Figura 6. Arreglo para la medición de R de depósitos metálicos

Conociendo la resistencia (R) en Ω , el espesor (E) en mm, la longitud entre las placas de aluminio (l) en mm y el ancho de las placas (a), se determinó el valor de resistividad (ρ) a través de la fórmula (2)

$$\rho = \frac{REa}{l} \quad (2)$$

Este valor fue determinado a una condición de 20°C para los depósitos metálicos

2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se llevó a cabo en el equipo JEOL ubicado en CCIQS, UAEM-UNAM. La técnica consistió en colocar un corte pequeño de las muestras obtenidas en un cilindro de aluminio con pintura de plata, conectando el aluminio del cilindro con el

depósito metálico. Se coloca en la cámara del instrumento que se vacía hasta 10^{-7} Torrs. Por medio del software que controla electrónicamente al microscopio, se manipulan parámetros que permiten mejorar la imagen obtenida. El equipo envía un haz de electrones hacia la muestra, estos electrones se condensan por medio de lentes electromagnéticas que actúan de manera similar a la que actúan los lentes dentro de un microscopio óptico, los electrones chocan con los átomos de la muestra donde se producen diversas interacciones, generando electrones retrodispersos (de energía mayor a 50eV), electrones secundarios (provenientes de la superficie con una energía menor a 50 eV) y electrones Auger. Los electrones que se detectan para obtener imágenes de apariencia tridimensional son los secundarios, el haz de electrones hace un barrido sobre la muestra y ésta a su vez genera una señal en el detector que se codifica finalmente en la imagen obtenida donde pueden observarse el tamaño y la morfología de objetos.

También se puede evaluar la señal de rayos X que se produce en la superficie de la muestra, ya que estos rayos son característicos para cada elemento, proporcionando información semicuantitativa sobre la composición elemental; este análisis se conoce como espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS por sus siglas en inglés). En el caso del Zn, se pueden observar dispersión de rayos X correspondientes a las transiciones $L\alpha$ y $K\alpha$ con las energías de 1.0118 y 8.63113 KeV respectivamente, mientras que el O presenta una transición correspondiente a $K\alpha$ a 0.5249 KeV.

Con el objetivo de obtener imágenes con mayor resolución, también se utilizó un microscopio de emisión de campo (FESEM) ubicado en CIMAV, Chihuahua. La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM reside en el sistema generación de electrones. El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (0.02 - 5 kV); esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico, además que proporciona una mayor resolución que SEM.

2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) consiste en hacer pasar los electrones a través de la muestra, esta técnica fue llevada a cabo en CIMAV, Chihuahua. El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra convenientemente preparada sobre una rejilla, en la que la muestra se encuentre dispersa y con un grosor menor a 500 nm. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen de contrastes grises. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. La imagen del TEM ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina. Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la condición de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Así puede tomarse un área selecta (100 nm de diámetro) en la que se forma un patrón de difracción conocido como difracción de área selecta (SAED) representado como un arreglo de puntos brillantes. Estos puntos representan el patrón de difracción en posiciones atómicas en el espacio inverso(recíproco) mientras que el espacio en el plano de la muestra es el real, la transformación del espacio real al recíproco está dada por su transformada de Fourier. Una manera sencilla de relacionar los puntos del patrón de difracción con el espacio real (Espacio interplanar de la estructura cristalina) es mediante la ecuación

$$d = L \cdot \lambda / r \quad (3)$$

Derivada de la ecuación de Bragg y la geometría de difracción donde r es la distancia del haz transmitido (punto más intenso) a cada uno de los puntos de difracción.

2.5. Difracción de rayos X (DRX)

Se realizó en el equipo Bruker (D8-Advances) ubicado en CCIQS. Consiste en enviar un haz de rayos X obtenidos a partir de una fuente de Cu, el haz filtrado corresponde a la línea $\text{CuK}\alpha$ de 0.154 nm que se difracta sobre la muestra que va girando. Los rayos X son difractados y detectados en función de la cristalinidad de la muestra por medio de la ley de Bragg (Ecuación 4)

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

Donde n puede tomar valores discretos (1,2,3...), λ corresponde a la longitud de la línea $\text{CuK}\alpha$, d es la distancia interplanar. Estas condiciones se dan cuando un grupo de planos cristalográficos se constituyen por un arreglo infinito de planos paralelos equidistantes construidos en la que cada punto de la red cristalina se encuentra en el mismo plano. La distancia interplanar está determinada por los índices de Miller (hkl), para un sistema cúbico la ecuación 5 relaciona la distancia interplanar con la longitud (a_0) de un cubo.

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (5)$$

De esta ecuación se puede obtener la expresión (ecuación 6)

$$\left(\frac{1}{d}\right)^2 = \left(\frac{1}{a_0}\right)^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (6)$$

Recordando que h, k y l sólo pueden tomar valores discretos, se puede encontrar la secuencia que satisface la ecuación (Murty y col., 2013), ya sea para sistemas cúbicos centrado al cuerpo (cbc), a las caras (cfc), e inclusive hexagonales (hcp) como es el caso del Zinc y óxido de zinc.

A través del análisis de las señales obtenidas, también puede calcularse el tamaño cristal, es decir el volumen de material donde aplica la operación de simetría de traslación en un sólido cristalino, en función del ancho a la altura media del pico de máxima intensidad (β) con la ecuación de Sherrer (Ecuación 7). Que básicamente relaciona d

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

Donde k es un factor que depende de la forma del cristal, una esfera perfecta correspondería a un factor de $k=1$, λ es la longitud de la línea $\text{CuK}\alpha$, y θ el ángulo Bragg.

2.6 Oxidación térmica

Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo con un horno para tratamiento térmico. La temperatura de tratamiento se fija con el controlador y el tiempo se mide con un cronómetro. Al final del tratamiento el horno se apaga y se deja enfriar antes de quitar la muestra del horno. Con el fin de proteger la muestra, esta se coloca dentro de un tubo de cuarzo dentro del horno. El horno que se utilizó fue un horno de la marca LINDBERG cuyo control de temperatura se realiza mediante un controlador ON/OFF que provoca una desviación alta entre la temperatura programada y la real. En el siguiente gráfico se muestra el comportamiento de la temperatura real dentro del horno y la programada (como SP, set point), donde se observa que además de la alta desviación estándar durante el tiempo, existe un incremento de temperatura en el primer ciclo de calentamiento. Es por eso que los tratamientos pueden ser con el carácter de “historia térmica (TH)” cuando se coloca el material desde el primer ciclo de calentamiento, e “isotérmico (ISO)” cuando el material se coloca después del primer ciclo de calentamiento. Sin embargo, como se observa en la Figura 7, para algunas temperaturas, a los 6000 segundos.

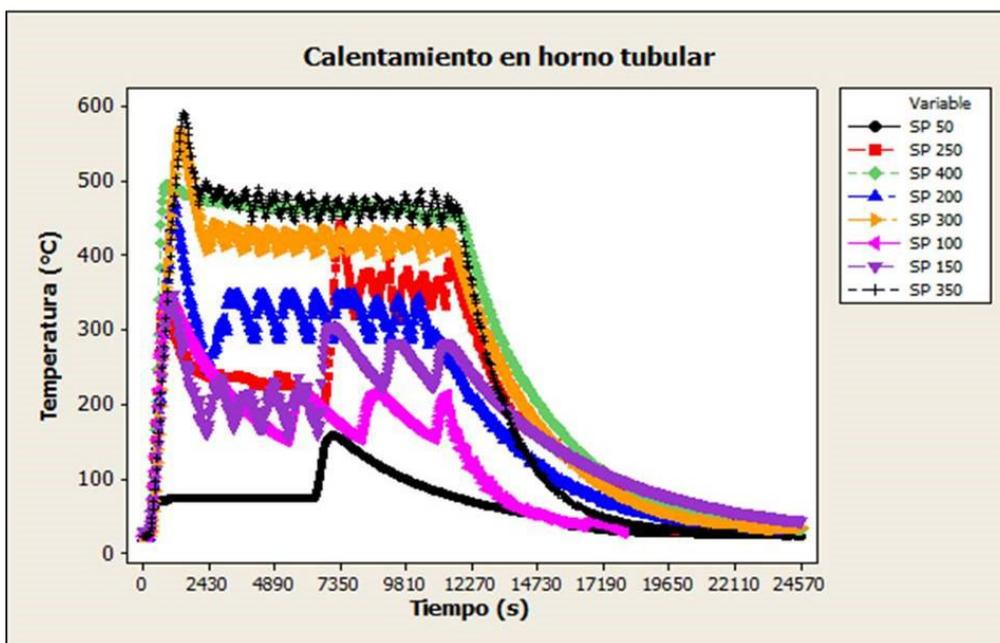


Figura 7. Comportamiento de la temperatura en horno Lindberg.

Es poco común encontrar análisis relacionados con la determinación de la temperatura adecuada para oxidar Zn metálico. De hecho, la mayoría de los autores, fijan un tratamiento térmico de oxidación (500°C) y la aumentan, o varían el tiempo de exposición para analizar el material obtenido. En general, a mayor temperatura o tiempo de tratamiento térmico, el material tiende a desarrollar su estructura cristalina. En el presente trabajo, se abordó este punto de manera más precisa utilizando la Calorimetría Diferencial de Barrido para estimar la temperatura y el tiempo adecuado en la que la oxidación se lleva a cabo.

2.7. Calorimetría Diferencial de Barrido y termogravimetría (DSC-TGA)

Depósitos de 2 μm de espesor Zn obtenidos por el método de evaporación al vacío se desprendieron del substrato y se tomaron 10mg para realizar análisis de calorimetría diferencial de barrido y termogravimétrico (DSC-TGA).

El análisis se llevó a cabo en un equipo SDTQ600 de TA-Instruments ubicado en el LIDMA, en el horno se introducen dos charolas, una se encuentra vacía y la otra contiene la muestra. El equipo calienta a una tasa de aumento de temperatura de 20°C/min y mide las diferencias de calor (DSC) y de masa (TGA). Los cambios en la fluctuación de calor pueden indicar un cambio físico o químico de la muestra y en algunos casos puede relacionarse con el aumento o pérdida de masa. Para el caso de la oxidación de Zn, un aumento de masa es indicativo de que la reacción de oxidación se está llevando a cabo.

2.8. Caracterización de capas oxidadas

Una vez determinadas las condiciones con las que se obtienen capas de Zn oxidadas, se determinó el espesor, la resistividad eléctrica, la morfología por SEM, la estructura cristalina por TEM y DRX (descritas en las secciones anteriores), así como espectroscopia Raman y espectrofotometría UV-Vis.

2.9. Espectroscopia Raman

El estudio se realizó en el equipo micro-Raman (LabRam HR 800, Jobin-Yvon-Horiba) utilizando el láser He-Ne de 632 nm en configuración de retrodispersión con un objetivo de 50x (Olympus BX-41) en el laboratorio de espectroscopia láser de LIDMA.

Cuando una sustancia se somete a un campo eléctrico, en este caso al láser de He-Ne, la sustancia se polariza electrónicamente. Esta polarización resulta en parte, por un desplazamiento de la nube electrónica en relación al núcleo atómico; la polarización resultante se llama polarización electrónica. A altas frecuencias (láser He-Ne 4.7×10^{16} Hz), el núcleo no puede responder lo suficientemente rápido para seguir el campo eléctrico, pero la polarización de la distribución electrónica sí ocurre (Cao, 2004). Para una molécula aislada, un campo de radiación oscilante intenso E induce un momento dipolar de magnitud proporcional

$$\mu_{inducido} = \alpha E \quad (8)$$

Donde α es la polarizabilidad. El campo E en función del tiempo que oscila a una frecuencia ν_0 se representa por la ecuación

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (9)$$

$$\mu_{inducido} = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (9 \text{ en } 8)$$

Donde la polarizabilidad descrita en términos de la separación internuclear Q y a partir de una polarizabilidad en equilibrio Q_0 se puede expresar como:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 + \dots \quad (10)$$

Donde la derivada parcial es el cambio de α con respecto de Q y por lo tanto el desplazamiento nuclear Q de una molécula que vibra a frecuencia ν_m está dado por

$$Q = Q_0 \cos 2\pi\nu_m t \quad (11)$$

Por lo tanto

$$\mu_{inducido} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos 2\pi\nu_m t \quad (10 \text{ en } 9)$$

$$\mu_{inducido} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 E_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_m)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_m)t)] \quad (12)$$

Donde el primer término corresponde a la dispersión elástica denominada Rayleigh que ocurre a millones de fotones incidentes. El resto de términos, son las dispersiones inelásticas Raman, donde $\nu_0 + \nu_m$ son dispersiones anti-Stokes y $\nu_0 - \nu_m$ son Stokes y en caso de que la diferencial respecto de Q sea cero, la vibración no es activa a Raman. Las dispersiones Raman sólo ocurren en uno de cada billón de fotones incidentes. Generalmente, para el estudio de materiales el análisis de las dispersiones Stokes es suficiente, ya que las dispersiones Anti-Stokes son mucho menos intensas.

Por medio de la espectroscopia Raman se identificó la presencia de ZnO después de oxidar térmicamente los depósitos de Zn. Por un lado, el Zn no presenta bandas de dispersión en el espectro Raman porque sólo tiene 1 átomo en la celda primitiva de tal forma que no presenta modos vibracionales ópticos, sólo acústicos (Creighton & Withnall,

2000); aunque otros autores han fundamentado la existencia de una banda de dispersión Raman para el Zn metálico en por debajo de 100cm^{-1} , debido a las características de superconductor (Grant y Col., 1973) por lo que se necesita una configuración para observar la banda correspondiente al Zn metálico. Mientras tanto el ZnO tiene bandas de dispersión bien identificadas.

A partir de los grados de libertad de una molécula de 4 átomos (2 de Zn y 2 de O) se sabe teóricamente que existen 6 modos vibracionales ópticos denotados por el símbolo Γ_{opt} , correspondientes a los modos A_1 , B_1 , E_1 y E_2 , de los cuáles, el modo B_1 es inactivo en Raman, E_2 es activo sólo en Raman, y A_1 y E_1 puede observarse longitudinalmente (LO) o transversal (TO). Utilizando la configuración en retrodispersión con una fuente de luz no polarizada los modos vibracionales de ZnO identificados como E_2 , $A_1(\text{TO})$ y $E_1(\text{TO})$ pueden observarse cuando la radiación es perpendicular al eje c de la muestra. Bajo estas condiciones se tiene bien identificado que el modo E_2 se identifica a un número de onda de 439 cm^{-1} . Además, el número de onda de 574 cm^{-1} corresponde a los fonones $A_1(\text{LO})$ que aparece sólo cuando el eje- c de la wurtzita es paralelo al depósito de la muestra (Zhang et al., 2009). A continuación, se presenta un gráfico sobre los seis modos ópticos vibracionales del ZnO. En el gráfico se presenta la estructura causante de las vibraciones del ZnO, de color rojo es el átomo de Zn y azul de O, las flechas indican el movimiento de cada átomo.

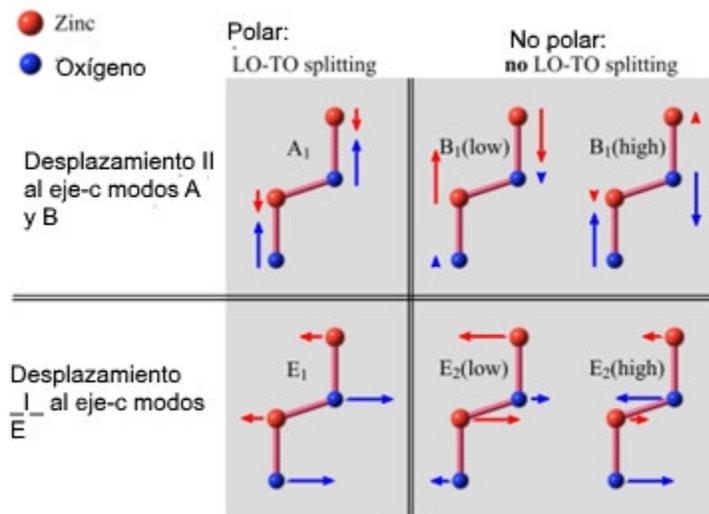


Figura 8. Modos vibracionales ópticos donde se observan las vibraciones con desplazamientos paralelos y perpendiculares al eje c (Zhang et al., 2009).

En el siguiente cuadro se muestran los picos de dispersión del ZnO identificados en la literatura.

Cuadro 1. Modos vibracionales Raman observados para distintas morfologías de ZnO

Tipo de muestra	Modos vibracionales	Número onda (cm ⁻¹)	Referencia
Microtubos de ZnO (1 μm)	E _{2H}	437	Dong et al., 2006
Nanocristales de 30-40 nm	E ₁ (LO)	584	Zhang et al., 2001
Nanomartillos (200 nm)	E _{2H}	439	Kong et al., 2012
Nanocristales de 60-70 nm	A ₁ (LO)	576-578	Charpentier et al., 2011
Nanoesferas (14-50 nm)	E _{2H} y A ₁ (LO)	438 y 564	Reddy et al., 2011
Polvo	E ₁ (TO)	410	Khan 2010
	E _{2H}	436	
Nanocables	E ₁ (TO)	406	Khan 2010
	E _{2H}	441	
Nano esferas	E ₁ (TO)	406	Khan 2010
	E _{2H}	440	
	A ₁ (LO)	570	
Nanobarras	E ₁ (TO)	408	Khan 2010
	E _{2H}	445	
	A ₁ (LO)	573	

2.10. Espectroscopia UV-Vis

Debido a que las capas de ZnO pueden ser transparentes en el espectro visible, y por lo tanto la cantidad de luz dispersada es relativamente baja, la espectroscopia UV-Vis puede utilizarse para evaluar el cociente de luz transmitida en un intervalo de 200 a 800 nm. Debido a la naturaleza como semiconductor de ZnO, puede determinarse la energía que absorben los electrones de la banda de valencia para pasar a la banda de conducción, mejor conocida como ancho de banda o band-gap (E_g). Las capas transparentes fueron analizadas en el espectrofotómetro ubicado en el LIDMA. Se obtuvo un espectro de absorción en un intervalo de 800 a 200 nm con una resolución de 4 nm/s en escala de absorbancia. La escala de absorbancia puede fácilmente intercambiarse por la de transmitancia con la ecuación 13.

$$Abs = -\log T \quad (13)$$

Donde T , corresponde a la cantidad de luz transmitida, siendo 1 el máximo valor que puede tomar T , en otros casos se puede considerar el $100\%=1$.

Finalmente, pudo calcularse el band gap (E_g) en aquellas muestras con un espectro de transmitancia definido. Para eso se calculó el coeficiente de absorción (α):

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{T_0}{T} \quad (14)$$

Donde T_0 es la transmitancia del sustrato (vidrio) y T la de la película delgada de ZnO sobre vidrio, d es el espesor de la película. Entonces E_g se calculó de acuerdo a la relación de Tauc (Ghobadi, 2013)

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (15)$$

Donde A es una constante, $h\nu$ es la energía del fotón ($1239/\lambda$). Para calcular E_g , se trazó una gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$. Se extrapoló la porción lineal de la gráfica hacia el eje de energía del fotón ($h\nu$) para determinar el valor E_g .

2.11 Sensado

El sensado consiste en determinar cambios en una señal medible respecto a una alteración en el ambiente. Para estudiar el sensado se diseñó y construyó una cámara de sensado para evaluar el desempeño de sensado de las películas de ZnO obtenidas. También se evaluó la composición del ambiente de la cámara por medio de espectroscopia infrarroja de gases.

2.11.1 Cámara de sensado

Se desarrolló una cámara de sensado propia para los propósitos de la presente investigación. El diseño se realizó basándose en lo reportado por diversos autores.

El primer diseño observado en diversos artículos consiste en una cámara cerrada donde se inyecta el material a sensar y en el interior un ventilador que evapora la muestra inyectada.

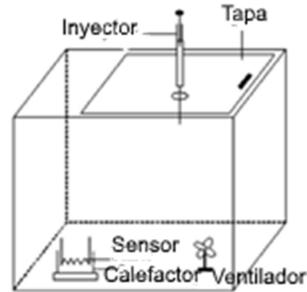


Figura 9. Diseño propuesto por Singh y Singh, 2012.

Sin embargo, en esta cámara no se asegura la volatilidad del etanol inyectado, además que es difícil precisar la cantidad de etanol en el aire. Por ejemplo, si se inyectan 50 μL de etanol en una cámara de 20 L de aire, la concentración será de 2 mg etanol/L aire.

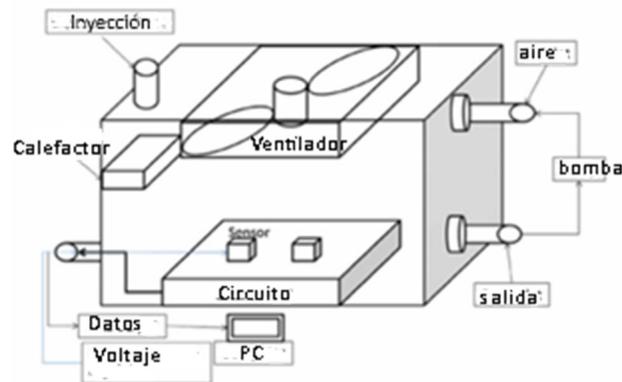


Figura 10. Cámara de sensor (Wu y col., 2013)

El problema de la volatilidad se resuelve con el diseño de Wu y col. 2013, donde se añade un calefactor en la zona donde se inyecta la muestra para evaporarla, y para mantenerla una suficiente cantidad de tiempo la concentración de etanol dentro de la cámara donde se recircula el aire dentro de la cámara.

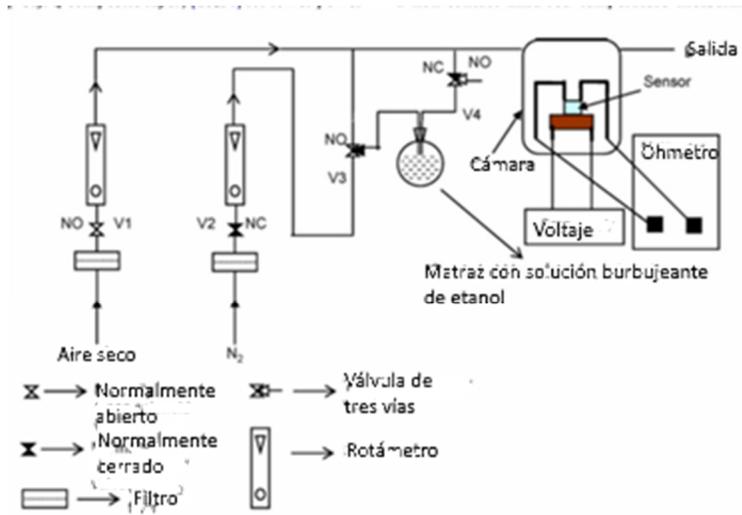


Figura 11. Diagrama esquemático para el sensado de etanol propuesto por Pandya y col. (2012).

En el diagrama de Pandya y col. (2012), se observa que mediante el burbujeo de una mezcla de etanol-agua es posible controlar un flujo constante de cierta cantidad de etanol dentro de la cámara de sensado. Fue así que se diseñó una cámara basada en el siguiente diagrama:

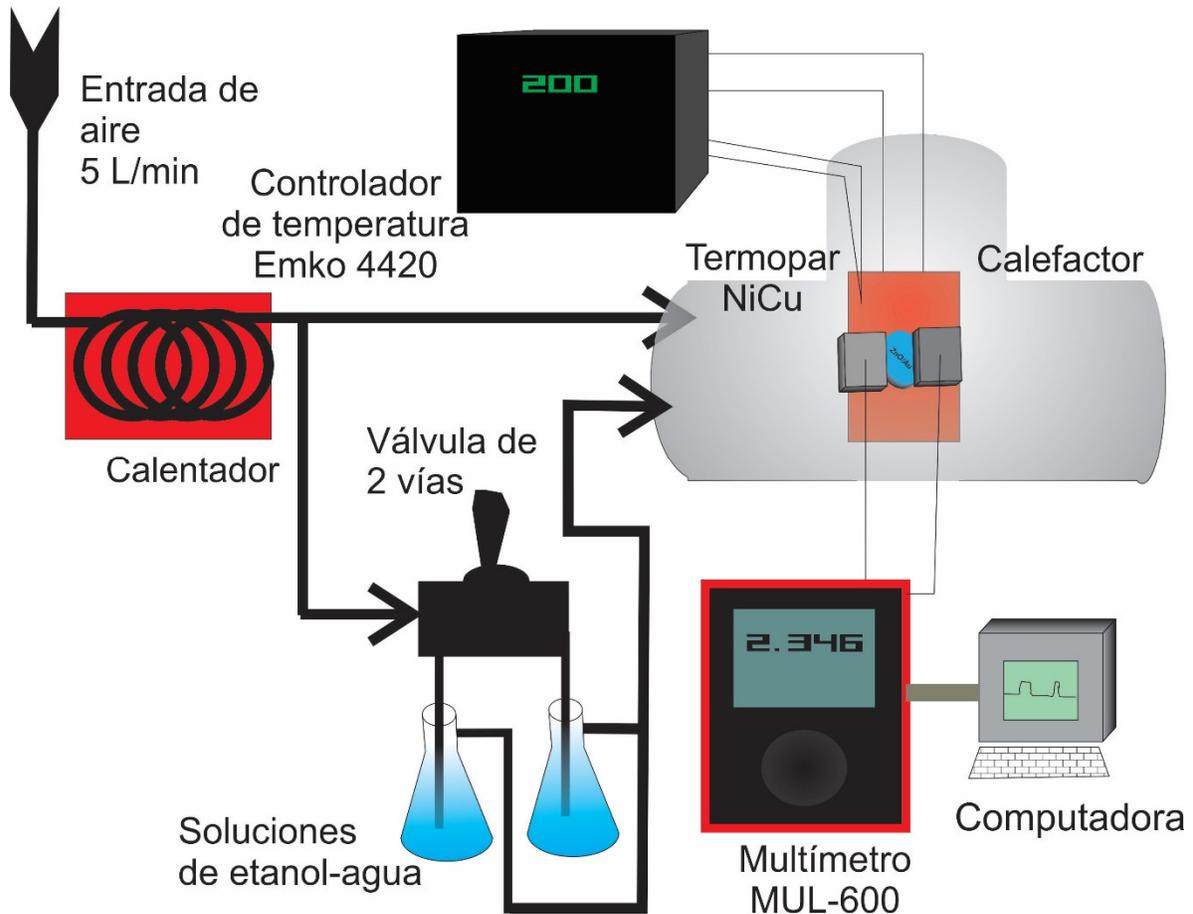


Figura 12. Diagrama de cámara de sensado diseñado en LIDMA

Con un calefactor del aire de entrada se calienta la mezcla de etanol-agua provocando la entrada, por medio de una válvula de 2 vías, de una cantidad definida de etanol en el aire. La capa sensible se encuentra sobre un calefactor que se encuentra a una temperatura controlada.

La cantidad de etanol que entra a la cámara es posible calcularla con base en la fórmula de Dubowski (Dubowski, 1979):

Dubowski define que la relación entre la concentración de etanol en agua y el etanol en el espacio de cabeza es constante:

$$\frac{C_{\text{Aire}}^{\text{EtOH}}}{C_{\text{liquido}}^{\text{EtOH}}} = K \quad (16)$$

El valor de la constante es dependiente de la temperatura de la solución líquida, la cual estaría dada por una relación de tipo exponencial

$$K = A_{\text{Dubowski}} e^{B_{\text{Dubowski}} T} \quad (17)$$

Donde A_{Dubowski} es una constante adimensional con valor de 0.04154×10^{-3} , B_{Dubowski} es una constante con valor de $0.06583^\circ\text{C}^{-1}$. El valor de T viene dado en $^\circ\text{C}$ de tal forma que a una temperatura de 35°C (Temperatura corporal), la concentración de etanol en el aire es equivalente al 0.000416 de la concentración de etanol disuelto en agua.

Así se construyó un cuadro que relaciona la concentración de etanol disuelto en agua con la obtenida en la cámara de sensado a dos distintas temperaturas.

Cuadro 2. Concentración de etanol en el aire a partir de una solución acuosa de etanol.

Solución de etanol/agua	Concentración de etanol/aire a 25°C	Concentración de etanol/aire a 35°C
96 %	206 mg etanol/L aire	400 mg etanol / L aire
38 %	82 mg/L	160 mg / L aire
12 %	26	50 mg/L
5%	11	21 mg/L
1%	2	4 mg/L
1000 ppm	0.215	0.41 mg/L

Una vez identificada la metodología para sensar diferentes concentraciones de etanol, se evaluó la capacidad de sensado con las películas de ZnO depositadas sobre sustrato de vidrio.

2.11.2. Espectroscopia infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), es una espectroscopia basada en la interacción del campo eléctrico de la radiación infrarroja con los enlaces químicos, donde se obtienen bandas de transmisión en el espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo (4000cm^{-1} hasta 400cm^{-1}). Debido a que cada molécula puede tener un espectro de absorción infrarroja único, es posible identificar la naturaleza de ciertas moléculas a través de esta espectroscopia infrarroja. En el presente proyecto, esta espectroscopia se utilizó para evaluar la modificación de etanol dentro de la cámara de sensado, ya que el espectro de absorción infrarroja de etanol se vería afectado en caso de que sufriera una transformación química.

2.11.3. Determinación de características del sensado

Se considera que para el sensado electro-resistivo existe una serie de características que definen al sensor frente al analito. Estas características son conocidas como sensibilidad, selectividad y dinámica de respuesta. El presente proyecto sólo se centró en la medición de la sensibilidad del material obtenido en presencia del etanol. A continuación, se definen y explican los conceptos de sensibilidad, límite de detección y límite de saturación

2.11.4. Sensibilidad

El sensado electro-resistivo consiste en medir la resistencia eléctrica (R_0) de un material cuando se somete a un estímulo, en este caso a la presencia de etanol. Debido al intercambio de electrones, la resistencia eléctrica de ZnO disminuye en presencia del etanol hasta alcanzar el valor de R_{gas} , la diferencia entre R_0 y R_{gas} resulta en un ΔR que es dependiente de la estructura del material sensor, de las condiciones de sensado y de la cantidad de analito que se sensa. La sensibilidad (S) se define como el cociente entre ΔR y R_0 y puede expresarse como una relación porcentual.

$$\frac{S}{100\%} = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_0 - R_{gas}}{R_0} = 1 - \frac{R_{gas}}{R_0} \quad (18)$$

En este caso, el valor de R_0 corresponde al valor de resistencia medido antes de insertar el analito en la cámara. Mientras que R_{gas} corresponde al valor estable de la capa de ZnO en presencia del analito en la cámara.

2.11.5. Límite de detección

Se obtienen distintos valores de sensibilidad para una serie de mediciones correspondientes a distintas concentraciones de analito. Por lo tanto, se pueden construir curvas en un plano bidimensional, donde en el eje x corresponde a la concentración del analito y el eje y corresponde a la sensibilidad. La curva ajustada a los valores

experimentales puede utilizarse para estimar la cantidad mínima medible mejor conocida como límite de detección, que corresponde a la concentración menor del analito que puede detectarse con el sensor que no es atribuible a un error de medición. En general, se ha definido a esta cantidad como el correspondiente a la señal del blanco más 3 veces la desviación estándar del blanco.

2.11.6. Límite de saturación

Con los mismos datos con los que se determina el límite de detección puede estimarse el límite de saturación que corresponde a la cantidad de analito a partir de la cual, la sensibilidad deja de tener una diferencia significativa.

2.11.7 Sensado de bebidas alcohólicas

Investigaciones como las de Ragazzo-Sánchez y col. (2006 y 2008); y Wisniewska (2015), han demostrado que una de las aplicaciones más funcionales del uso de sensores como el ZnO es para la diferenciación de bebidas alcohólicas. En el mercado se pueden encontrar bebidas alcohólicas elaboradas de manera sintética, es decir donde se mezcla etanol con sabor y color artificial con el objetivo de imitar una bebida cuya preparación es mucho más elaborada por el número de pasos y tiempo de preparación como el Tequila elaborado en México. Las bebidas sintéticas compiten en el mercado de manera desleal contra el tequila; la identificación de estas bebidas fraudulentas puede ser un tema de interés para la industria y el gobierno.

Las bebidas alcohólicas como el Tequila, a diferencia de sus contrapartes sintéticas, son descritas por los expertos catadores como una compleja mezcla de compuestos volátiles que su contraparte sintética carece; por lo tanto, se esperaría en principio que una serie de sensores de ZnO podría tener una sensibilidad diferente a los compuestos volátiles de las bebidas alcohólicas analizadas.

Para tal efecto es necesario encontrar relaciones entre las dos distintas composiciones y una serie de sensores que tengan diferentes características (Cristalinidad, presencia de algún metal como dopante,

o temperatura de sensado, entre otras). Estas relaciones pueden determinarse de manera visual construyendo una matriz de datos que se reducen por el tratamiento de análisis de componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés "*Principal component analysis*").

A partir de una matriz de datos se puede simplificar por un PCA. Si consideramos que una tabla de datos es muy compleja entender a través de la observación simple, el PCA ofrece una imagen bidimensional o tridimensional que considera todos los valores de una matriz de datos para construir un modelo que relaciona los comportamientos físicos y químicos de un sistema.

Wold y col. (1987) ejemplificó el uso del PCA con 16 muestras de verduras, frescas y almacenadas, en las que se analizan 8 picos obtenidos por cromatografía. Se obtendría una matriz de 128 datos en una matriz de 16x8. Los datos se normalizan con base en el promedio y la desviación estándar de los datos obtenidos y se obtiene una dispersión de datos en un espacio de 8 dimensiones, de esta dispersión se toma un subespacio de dos o tres dimensiones (las que podemos percibir en una hoja impresa) que distribuya de mejor manera todos los datos obtenidos. Así se obtiene una gráfica donde los 128 datos se arreglan en un subespacio de 2 dimensiones en las que se puede determinar, según la región espacial que ocupen las muestras que guardan alguna característica en común se puede o no observar diferencias entre las muestras analizadas. Además, se elimina información redundante, es decir si algunos picos se comportan siempre de la misma manera y por lo tanto sólo es necesario determinar uno sólo de los picos sin analizar el otro, y en general cuál de los picos del cromatograma se relacionó más con el origen de la muestra, o inclusive en qué porcentaje explicó el origen de la muestra.

En los siguientes capítulos se hará una exposición y análisis sobre los resultados obtenidos con base en la metodología expuesta en el actual capítulo.

Resultados

Capítulo 3.

Depósitos metálicos

3.1. Deposición de Zn metálico

Se realizaron varios experimentos de deposición de Zn metálico. El factor estudiado fue el tiempo de deposición a 3 niveles que están definidos en el siguiente cuadro, donde además se incluye el resultado de la medición de espesor, solamente para indicar el orden de espesor según la “clave” del depósito metálico y su tiempo de deposición. Los experimentos se realizaron al menos por duplicado para corroborar el comportamiento, sin embargo, el tiempo exacto de deposición puede cambiar ligeramente porque como ya se mencionó en ocasiones los depósitos no fueron homogéneos y se aumentó ligeramente el tiempo con el objetivo de obtener depósitos de más o menos las mismas características de espesor.

Cuadro 3. Depósitos metálicos (clave), tiempo y espesor aproximado

Depósito metálico	Tiempo de deposición	Espesor
M6	1 hora	>2 μm
M11	$\approx 1\text{min}$	Entre 200 y 700 nm
M12	< 30 s	<100 nm

En general, los depósitos M6 corresponden a depósitos gruesos, mientras que M12 son depósitos delgados. Se realizaron algunas variaciones ligeras entre los tiempos de deposición donde se obtuvieron muestras como M11F o M11G, que son en esencia similares, pero con ligeras variaciones en el tiempo total de deposición, pues como se observa en la Figura 13, el cambio en la resistencia eléctrica no ocurrió exactamente en el mismo tiempo bajo las mismas condiciones de deposición.

El registro del cambio de la resistencia eléctrica a lo largo de la deposición del Zn metálico por el método de evaporación reveló que, aun bajo las mismas condiciones de vacío (2×10^{-6} Torr) y de corriente suministrada (124 A), el inicio y la velocidad de deposición varía, y por lo tanto el control de la deposición a través del tiempo resulta poco útil. Sin embargo, la medición de la resistencia eléctrica mejora el control de la característica de espesor deseada (Fig 13).

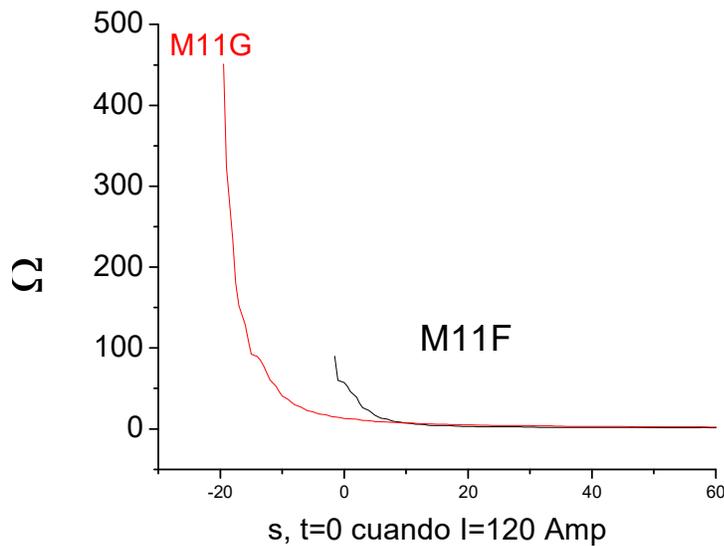


Figura 13. Disminución de la resistencia eléctrica de depósitos de Zn (*in situ*) bajo las mismas condiciones de experimentación.

En la Figura 13 se observa, en principio una repentina medición en la resistencia eléctrica que disminuye inversamente proporcional al tiempo, disminuyendo de 500 a 50 Ω en los primeros diez segundos de la deposición metálica, el cambio en la resistencia eléctrica es tan abrupto, que para la deposición mostrada de M11G, no se obtuvo registro de resistencia eléctrica mayor a 500 Ω , probablemente a la limitación del propio equipo de medición. Cuando se repitió el experimento bajo exactamente las mismas condiciones (M11F), no se obtuvieron exactamente los mismos resultados, pero sí el comportamiento del brusco descenso en la resistencia eléctrica. En general, el método propuesto para controlar la deposición metálica en función de la resistencia eléctrica puede ser útil, pero tiene sus limitaciones, ya que en algunas ocasiones el depósito no se realizó de manera uniforme, es decir, que se depositó en algunas zonas del substrato, mientras que en otras zonas no hubo depósito en el mismo tiempo, e inclusive se obtuvo un depósito metálico en ausencia de resistencia eléctrica porque justo en la zona adyacente al contacto no se depositó el material. Estos inconvenientes parecen depender del material mismo que se evapora, pues no ocurre lo mismo cuando se deposita plata u oro, además de la posible presencia de suciedad en la

superficie del sustrato por algún mal manejo del mismo antes de la colocación en la cámara de evaporación.

Para mejorar el control de deposición, se monitoreó el cambio en la señal $V_{(t)}$, utilizando el sustrato como capacitor en un circuito RC. En el osciloscopio se guardaron las señales observadas en pantalla, sin embargo, el tiempo de adquisición de datos fue de 10 segundos y, por lo tanto, la captura de datos fue lenta, lo que provocó que sólo se pudieran almacenar datos cada 10 segundos. Como se observa en la Figura 14, la mayor parte del tiempo (antes de los 756 s una vez que se inició a calentar el Zn), el voltaje varió de acuerdo al tren de ondas dado por el generador de funciones que en este caso corresponde a $2 V_{pp}$ con una frecuencia de 500 Hz, donde se observa el comportamiento típico de un capacitor, ya que el cambio de voltaje no es inmediato, sino que existe una acumulación de cargas. Cuando el voltaje se cambió de forma repentina por una línea recta en 0 volts ($t=756s$), se debió a que una capa conductora se formó sobre el sustrato, es decir que las cargas fluían sobre la capa de Zn eliminando diferencia de potencial entre los extremos del sustrato. A través de esta adquisición no se puede mostrar el momento justo cuando $V_{(t)}=0$, pero en la práctica basta con observar el momento justo en que la línea se vuelve una línea recta para apagar enseguida el GEN6-200 y disminuir abruptamente la tasa de deposición.

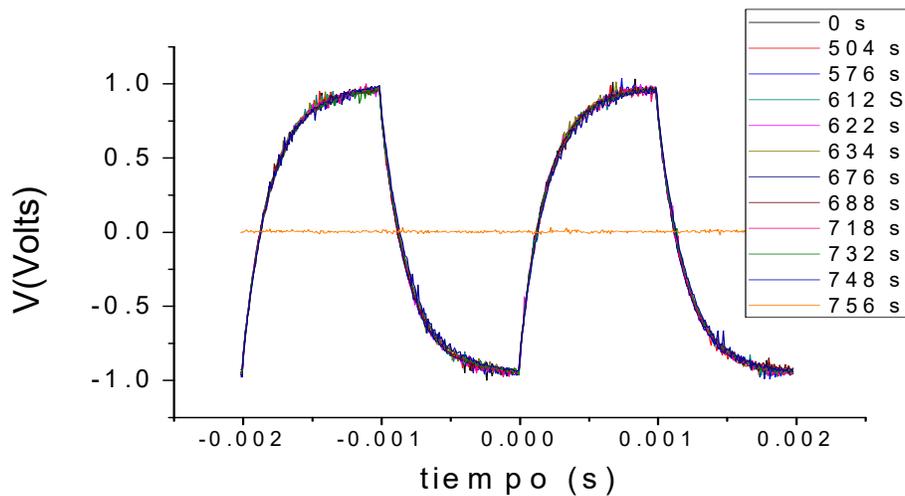


Figura 14. Datos adquiridos en el osciloscopio de la diferencia de potencial en los extremos del sustrato a lo largo de la deposición. El tren de ondas cuadradas corresponde a una fuente de 2 volts pp con una frecuencia de 500 Hz.

A través del monitoreo de la deposición por osciloscopio y utilizando el óhmetro se pueden obtener depósitos de distinto espesor como se muestra en la Figura 15.



Figura 15. Depósitos de Zn de distinto espesor. De izquierda a derecha se muestra: a) M12 que se obtiene cuando se detiene la deposición justo en el momento en que se forma la primera capa conductora con ayuda del osciloscopio, b y c) M11 obtenidas al medir la resistencia eléctrica in situ y d) M6 que se obtiene después de una hora de deposición metálica.

Una vez realizada las deposiciones, a éstas se les midió el espesor. A través de estas mediciones se determinó que las capas obtenidas al apagar la fuente justo cuando $V(t)=0$ (M12) con ayuda del osciloscopio, corresponde a películas delgadas de 40 nm de espesor, M11 se

obtienen en un intervalo entre 100 y 500 nm, mientras que M6 son mayores a 2 μm .

3.2. Características eléctricas de depósitos metálicos de Zn

De los depósitos obtenidos, a cada uno se le midió el espesor y la resistencia eléctrica con el objetivo de correlacionar estas dos variables. Como era de esperarse, y confirmando con la medición de resistencia *in situ*, la resistencia eléctrica disminuyó a medida que la densidad de depósito es mayor. Esta disminución es inversamente proporcional al espesor tal como lo muestra la Figura 16.

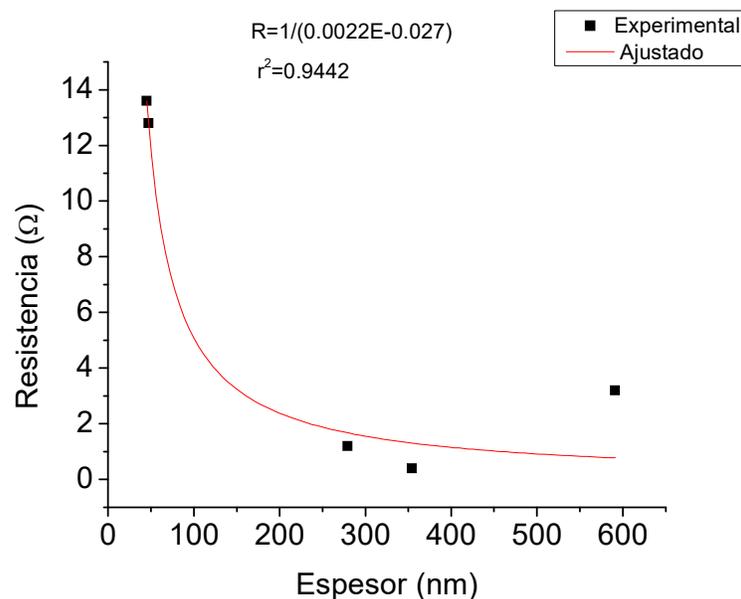


Figura 16. Relación entre la resistencia de los depósitos de Zn y el espesor de los mismos. Los puntos oscuros representan mediciones experimentales, y la curva roja un modelo empírico construido a partir de los datos experimentales.

Como lo representa la figura, los valores de resistencia mayores, de entre 12 y 14 Ω corresponden a películas delgadas menores a 50nm. Cuando el espesor de la capa es de 260 nm, la resistencia eléctrica disminuyó en un orden de magnitud. Esta disminución se logra por una relación inversamente proporcional entre la resistencia y el espesor de un material conductor como el Zn. La ecuación insertada en la Figura 16 es sólo una aproximación matemática de una relación inversa que se puede proponer como un modelo con la intención de utilizar la variable de la resistencia eléctrica para predecir el espesor.

Con los valores ajustados a partir de la Figura 16, se calculó el valor de resistividad (ρ) expresados en función del espesor en la Figura 17. Las capas más delgadas tuvieron una resistividad de $40 \mu\Omega\text{cm}$, aproximadamente del doble de la reportada para Zn en bulto. La gráfica de los datos calculados expresa que existe una disminución de la resistividad, que teóricamente disminuiría hasta el valor de la resistividad en bulto del Zn. Además, este cálculo permite deducir que probablemente la disminución de la resistencia eléctrica, no sólo se debe al aumento del espesor, sino también a una modificación en la morfología o los parámetros cristalográficos de los depósitos de Zn.

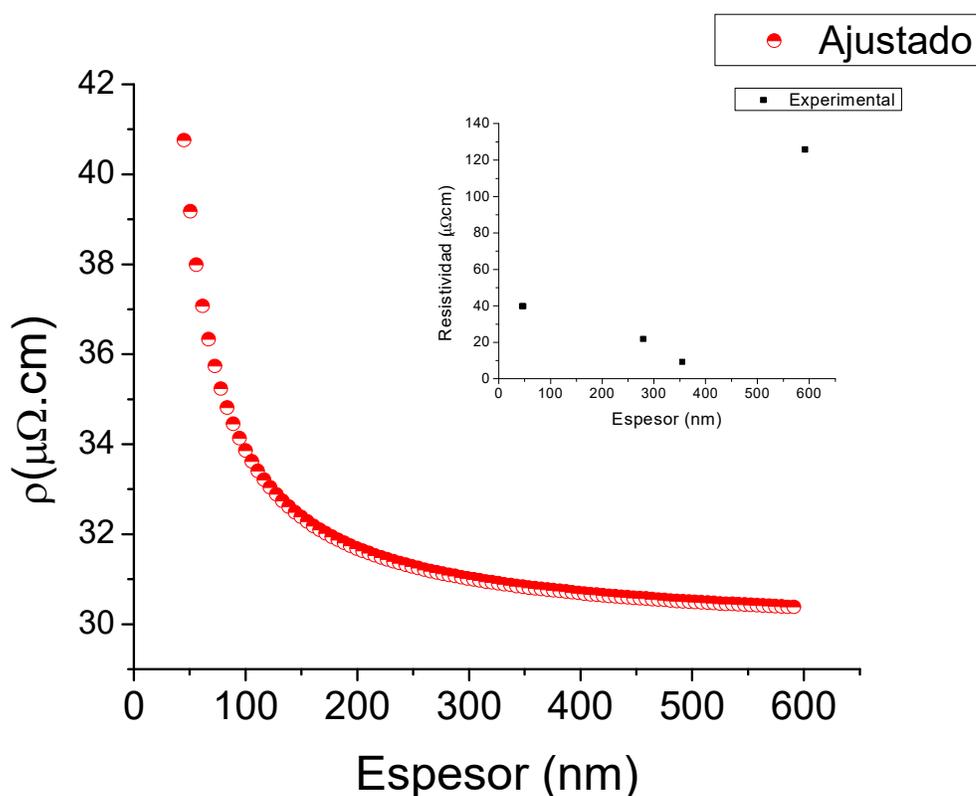


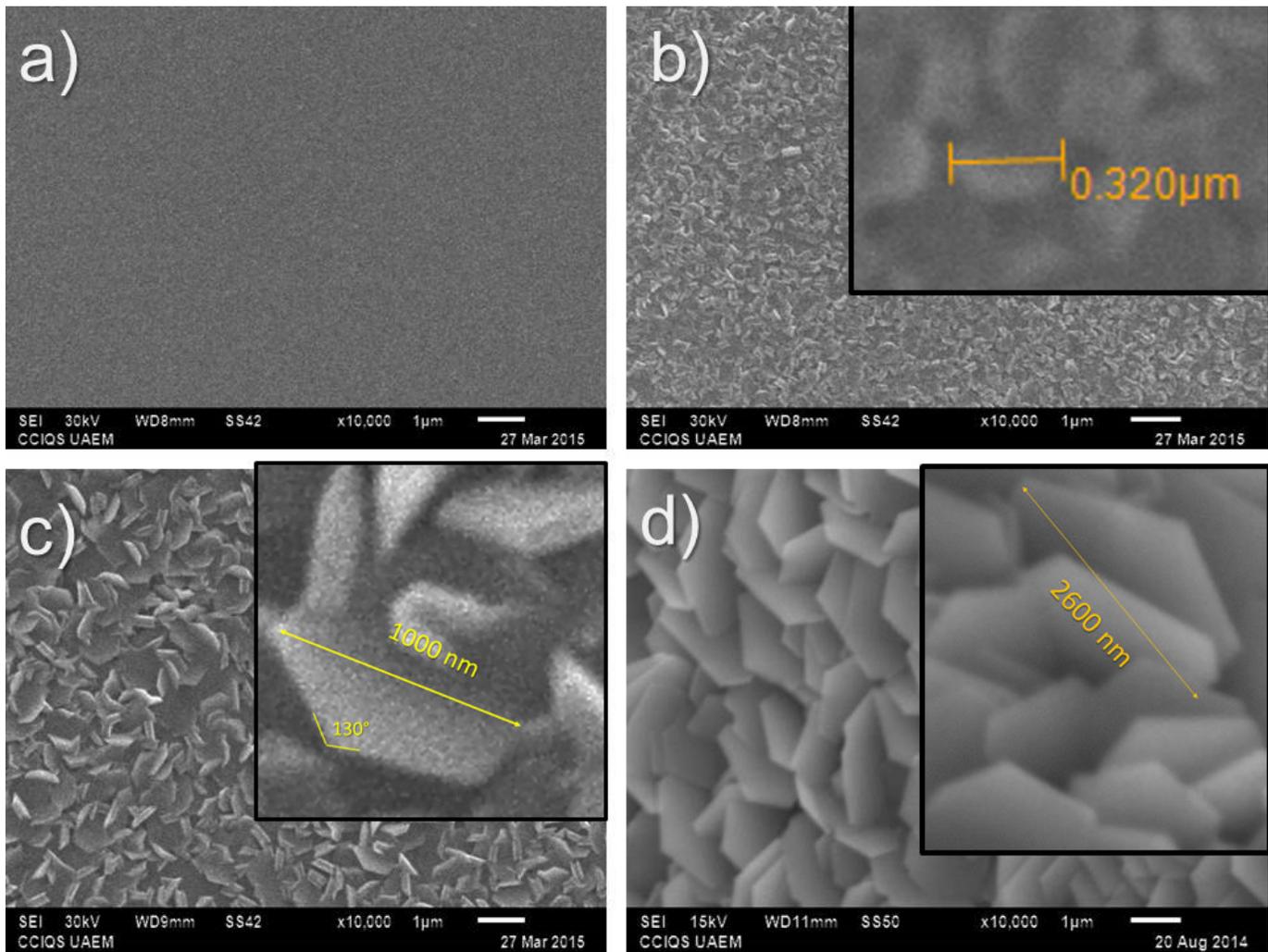
Figura 17. Resistividad de depósitos de Zn metálico en función del espesor. La Figura muestra datos calculados y el inserto, los valores experimentales.

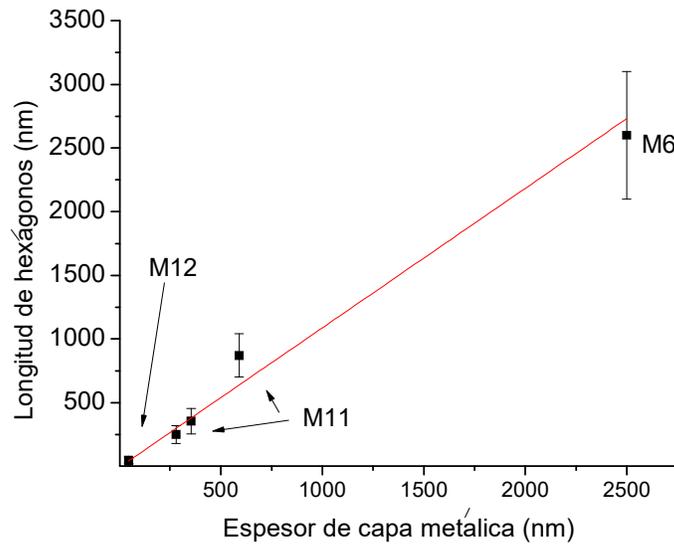
3.3. Características morfológicas de depósitos metálicos de Zn

Se caracterizó la morfología de diversos depósitos metálicos: Figura 11. La morfología observada en los depósitos metálicos de menor tiempo de deposición (M12, Figura 11 a), corresponde a una capa continua de

Zn metálico donde apenas alcanza a identificarse estructuras que pueden medirse, pero no observarse con claridad. Se trata de estructuras de aproximadamente 47 ± 20 nm.

Los depósitos en donde el espesor es de aproximadamente 300 nm (Figura 15b), se observan hexágonos de dimensiones regulares de 355 ± 100 nm de tamaño. Cuando el tiempo de depósito es de aproximadamente 10 minutos (Figura 15c), los hexágonos también son más grandes alcanzando dimensiones de 870 ± 170 nm.





e)

Figura 18. Microscopía electrónica de barrido sobre depósitos metálicos de Zn de distinto espesor. a) espesor <math>< 60\text{ nm}</math>, b) <math>< 300\text{ nm}</math>, c) <math>< 600\text{ nm}</math>, d) $> 2\text{ }\mu\text{m}$ y e) longitud de los hexágonos en función del espesor de la capa metálica.

En el caso de la Figura 18d, el tiempo de deposición corresponde a 1 hora, y por lo tanto a un depósito grueso cuyo espesor es mayor a $2\text{ }\mu\text{m}$. La morfología hexagonal permanece, con $2500\pm 500\text{ nm}$ de tamaño. Estos datos reflejan que existe prácticamente una relación lineal y directa entre el espesor de los depósitos metálicos y el tamaño de las estructuras, es decir que un depósito de 50 nm de espesor estaría conformado en promedio por estructuras hexagonales de 50 nm , así como un depósito de 700 nm estaría conformada por estructuras hexagonales de 700 nm y así sucesivamente como se observa en la Figura 18e. Las imágenes muestran que la deposición de Zn ocurre de tal manera que las estructuras hexagonales aumentan de tamaño con el paso del tiempo de deposición. El tamaño de las estructuras es proporcional al espesor y por lo tanto al tiempo que dura la deposición. Esto se debe a que primero se depositan los núcleos de Zn, y estos van creciendo en forma de hexágonos con la llegada de más átomos de Zn, además de que siguen depositándose nuevos núcleos de Zn que crecen en forma de discos hexagonales, los discos hexagonales entre sí se superponen uno sobre otro, quedando discos abajo de los que se pueden observar desde arriba. Esta aseveración pudo demostrarse al observarse imágenes (obtenidas por FESEM) transversales de depósitos $> 1\text{ }\mu\text{m}$ (Figura 19).

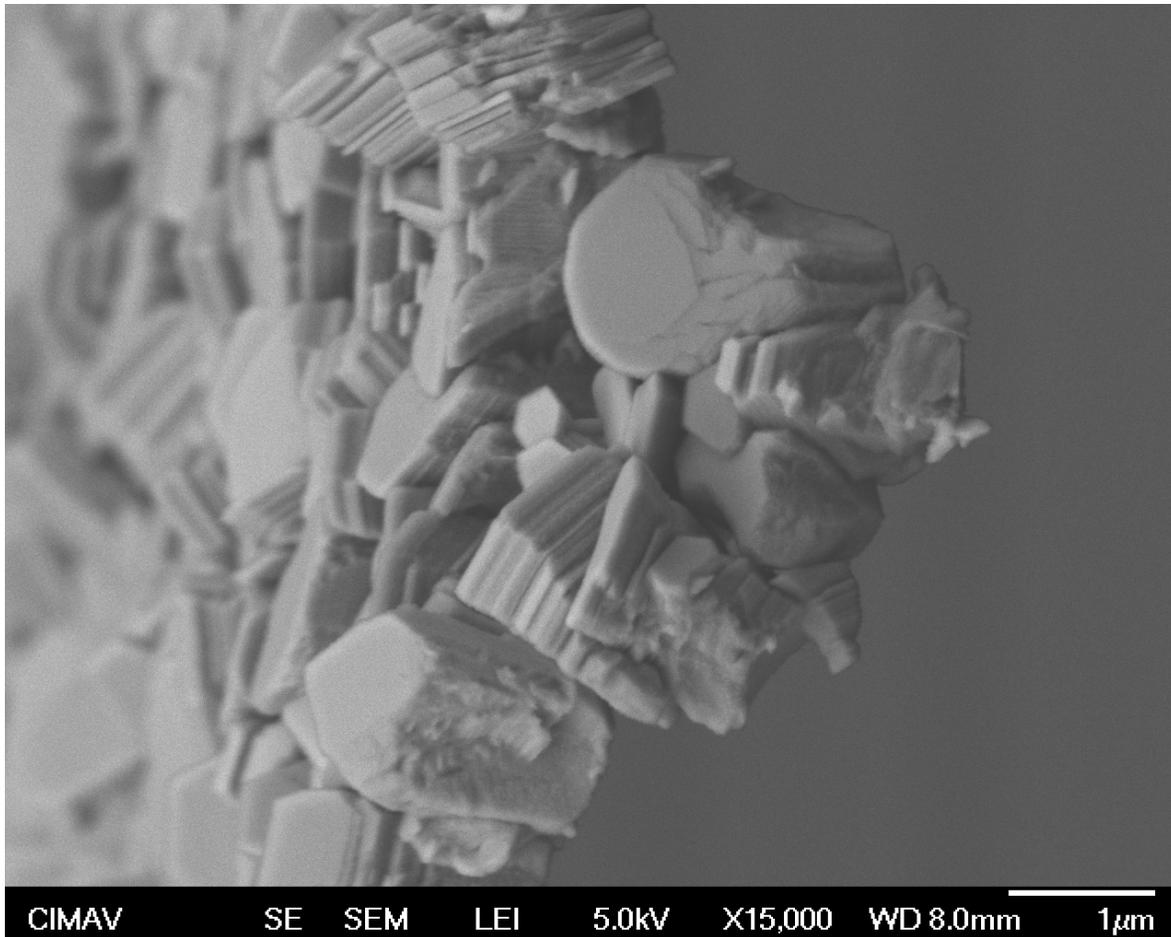


Figura 19. Vista lateral de un depósito metálico de Zn M6 (Micrografía FESEM)

En la figura claramente se observa que los discos hexagonales se superponen uno sobre otro. También es posible identificar que algunos hexágonos son más pequeños que otros, sobre todo aquellos que quedan en la parte inferior del depósito debido a que el hexágono que se formó después impide que los átomos lleguen al hexágono que se formó primero, obteniéndose en algunos puntos del depósito una especie de torres o pirámides.

También se pudo comprobar que la base de los depósitos consiste en una especie de tapiz de hexágonos al observar la parte inferior de los depósitos gruesos ($> 1\mu\text{m}$) (Figura 20).

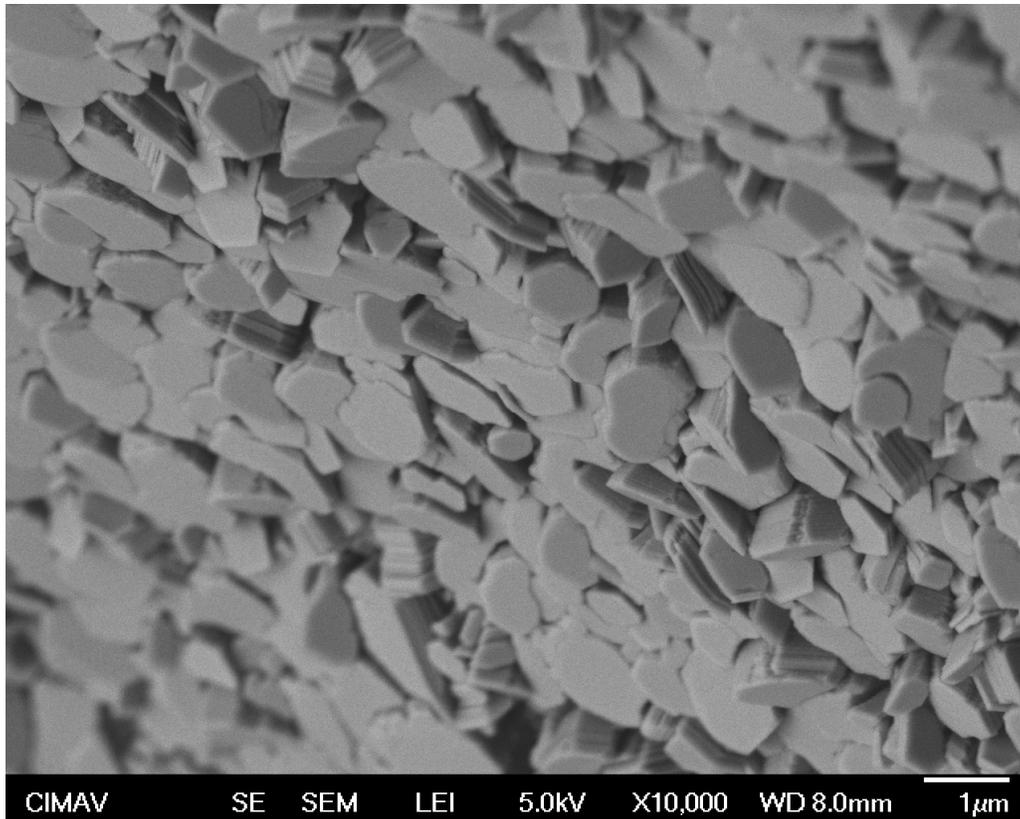


Figura 20. Micrografía FESEM de la zona inferior de un depósito grueso M6 (>1 μm)

Los depósitos gruesos de Zn, se desprendieron con facilidad del sustrato y se observó que, a diferencia de la cara superior con reflexión difusa y apariencia de polvo, la cara inferior reflejó la luz de manera especular debido a que los hexágonos se acomodaron de forma paralela al sustrato pulido generando una reflexión especular de la luz.

3.4 Características cristalográficas de depósitos metálicos de Zn

Se caracterizó la estructura cristalina de los depósitos metálicos de Zn por difracción de rayos X. En la figura 21 se muestran los difractogramas correspondientes a 3 depósitos de distintos espesores. En todos se observó un solo pico de difracción muy intenso que contrasta con el difractograma del Zn estándar (JCPDS 65-3358) en el que se tienen 3 picos muy intensos correspondientes a los planos (101), (100) y (002), siendo el plano (101) el más intenso de los 3, mientras que para los

depósitos obtenidos se observa claramente una sola difracción en el plano (002) que se puede atribuir a la manera en que se apilaron los discos depositados, de forma paralela a una superficie pulida.

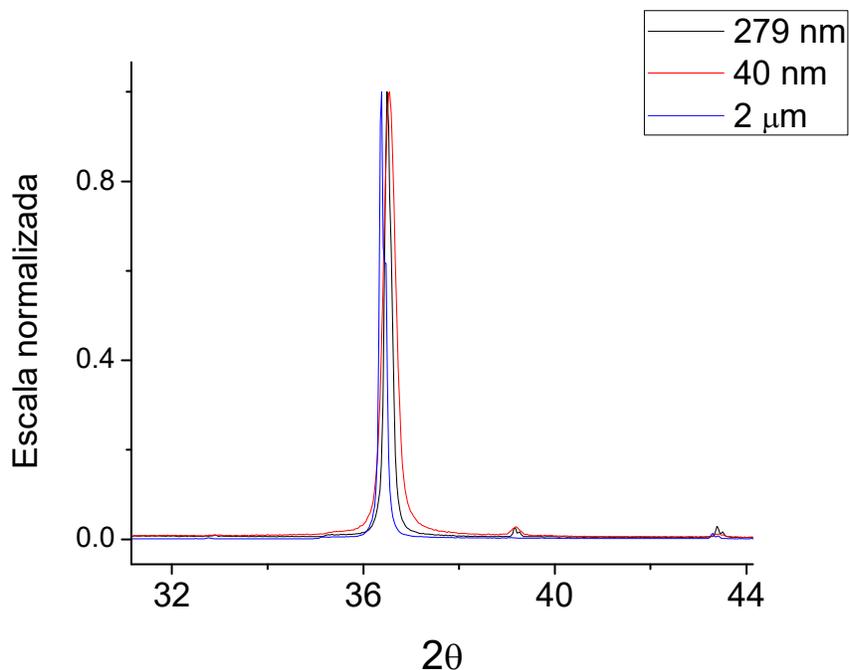


Figura 21. Difracción de rayos X de capas de Zn metálico de diferentes espesores.

Se determinó la distancia interplanar y el tamaño de cristal a partir del pico de mayor intensidad ubicado cerca de los 36 2θ (Cuadro 4).

Cuadro 4. Distancia interplanar y tamaño de cristal del zinc metálico de depósitos de distinto espesor.

Muestra	Espesor (nm)	2θ	β (Rad)	d(nm)	τ (nm)
M6	2000	36.384	0.0028	0.2466	52
M11G	279	36.4993	0.0031	0.2458	47
M12	40	36.5502	0.005	0.2455	29

El cálculo del tamaño de cristal de zinc metálico confirma lo observado por medio de SEM. A lo largo de la deposición del zinc, no sólo aumenta la densidad de las partículas metálicas, también existe un crecimiento cristalino, que en este caso se confirma, pasa de 29 a 52 nm. La distancia interplanar es prácticamente la misma en el orden de 0.24 nm, la cual corresponde al plano (002), esto según el registro en la carta

indexada en JCPDS con número 65-3358 correspondiente al Zn en su fase wurtzita hexagonal.

Los hexágonos de Zn metálico se analizaron por medio de microscopia TEM (Figura 22). La imagen de campo oscuro (22a) confirma que los nanodiscos tienen una forma hexagonal con ángulos de 120° entre los lados adyacentes. El contraste diferente observado a los lados de las caras de la partícula sugiere que el nanodisco hexagonal tiene un espesor nanométrico y que los nanodiscos se forman uno atrás de otro durante el proceso de deposición. Este arreglo orientado es el que se favorece energéticamente porque la interacción entre nanodiscos reduce la energía total removiendo la energía superficial asociada a los “dangling bonds” (Penn & Banfield, 1998). La Figura 22b muestra la esquina de un nanodisco, la red cristalina en algunas zonas no se encuentra perfectamente alineada, tal vez porque los nanodiscos se encuentran ligeramente rotados. El patrón de difracción de área selecta (SAED) confirma la naturaleza de un cristal sencillo de Zn. La distancia interplanar corresponde a 0.24 nm, correspondiente al plano (002). Los puntos internos (marcados por una flecha blanca) corresponden a los medidos a 0.28 nm consistentes con planos (100) de ZnO JCPDS 36-1451. La alineación de ambos puntos sugiere una relación epitaxial entre los dos sistemas cristalinos. Como el Zn metálico puede reaccionar, una ligera capa de ZnO pudo formarse en la superficie de algunos nanodiscos expuestos a la atmósfera, mientras que las capas atómicas más internas siguen siendo Zn metálico, correspondiente a la mayor parte del material.

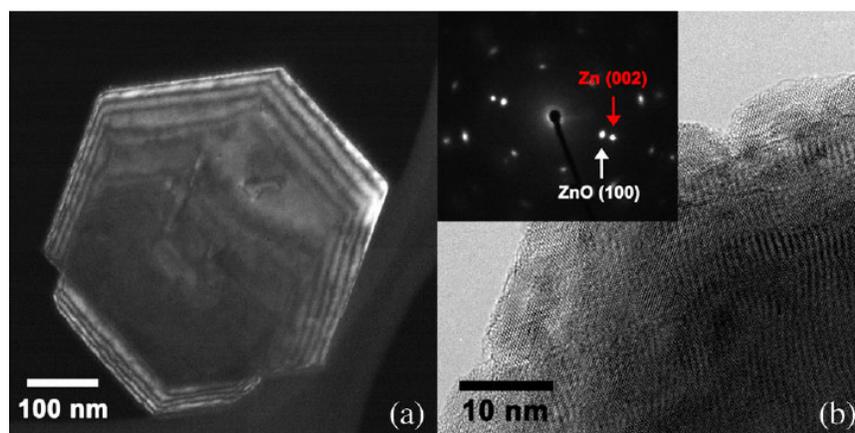


Figura 22. Microscopia TEM de campo oscuro (a) y campo claro (b) con inserto de SAED en la esquina superior izquierda de nanodiscos de Zn metálico.

Capítulo 4.

Obtención y caracterización de óxido de zinc

4.1. Oxidación térmica

El Zn metálico puede oxidarse fácilmente por medio de tratamientos térmicos, que consisten en someter al material en un ambiente de aproximadamente 800°C. Se estudió el efecto de la temperatura en los depósitos de 2 μm de Zn metálico (M6) por medio de calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico, y se compararon los termogramas obtenidos con el Zn utilizado como material fuente.

Antes de evaluar la oxidación térmica del material, se evaluó el efecto de la temperatura utilizando N_2 como gas para evitar la oxidación espontánea del material. Los termogramas obtenidos se muestran en la Figura 23.

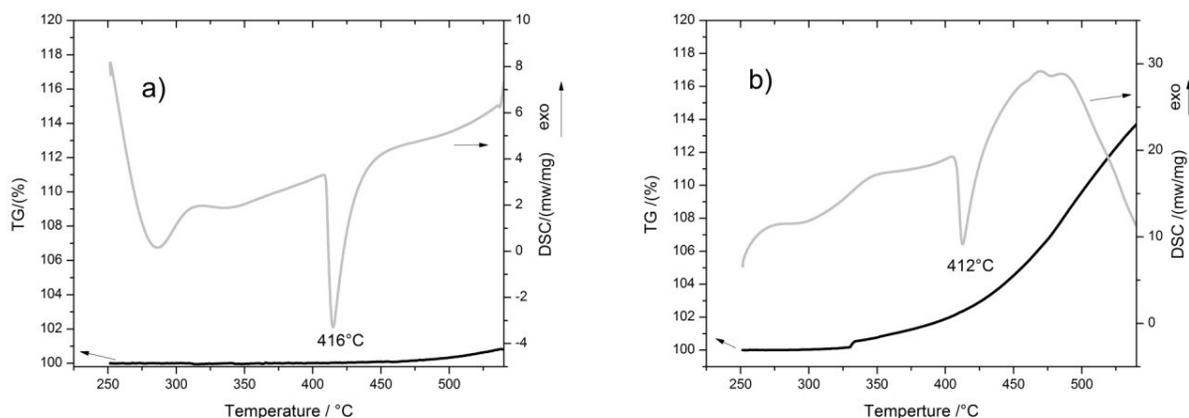


Figura.23 Termogramas obtenidos en presencia de N_2 del Zn de material fuente a) y de depósito metálico b) de 2 μm de espesor (Acuña-Avila et al., 2015).

La Figura 23 a) se presenta el comportamiento del material fuente de Zn, es decir de esferas de 10 μm de diámetro, donde se observa un endoterma con un máximo en 416°C correspondiente a la temperatura de fusión del Zn metálico. También existe un ligero aumento en el peso de la muestra de aproximadamente 1%. La diferencia entre el comportamiento de las microesferas con los nanodiscos es notable al analizar la Figura 16b. Por un lado, se observa una disminución en el punto de fusión en 4°C, y lo más interesante es el aumento de peso de hasta 12%. Esto indica que el material de tamaño nanométrico es más susceptible a oxidarse, aun en presencia de un gas inerte (N_2) y en un sistema cerrado.

La diferencia en el punto de fusión se debe al tamaño de las estructuras metálicas. Según Qi & Wang (2004), la reducción en la temperatura de fusión es dependiente del tamaño y la forma de las estructuras según el modelo matemático expuesto en la siguiente ecuación:

$$T_m = T_{mb} \left(1 - 6\alpha \frac{r}{D} \right) \quad (19)$$

Donde T_{mb} es la temperatura del material en bulto, y T_m la temperatura de fusión dependiente del tamaño de estructuras de tamaño D , y radio atómico r , α representa un factor geométrico que es equivalente a 1 para una esfera perfecta. Con los datos experimentales y el modelo propuesto, se puede en general inferir que la disminución en la temperatura de fusión se debe tanto al tamaño nanométrico de las estructuras como a la forma aplanada de los discos. Ambas características disminuyen la temperatura de fusión porque disminuyen las fuerzas cohesivas de los átomos en la superficie de la estructura.

En atmósfera de O_2 , la oxidación ocurre en ambas estructuras metálicas, pero con diferencias notables (Figura 24).

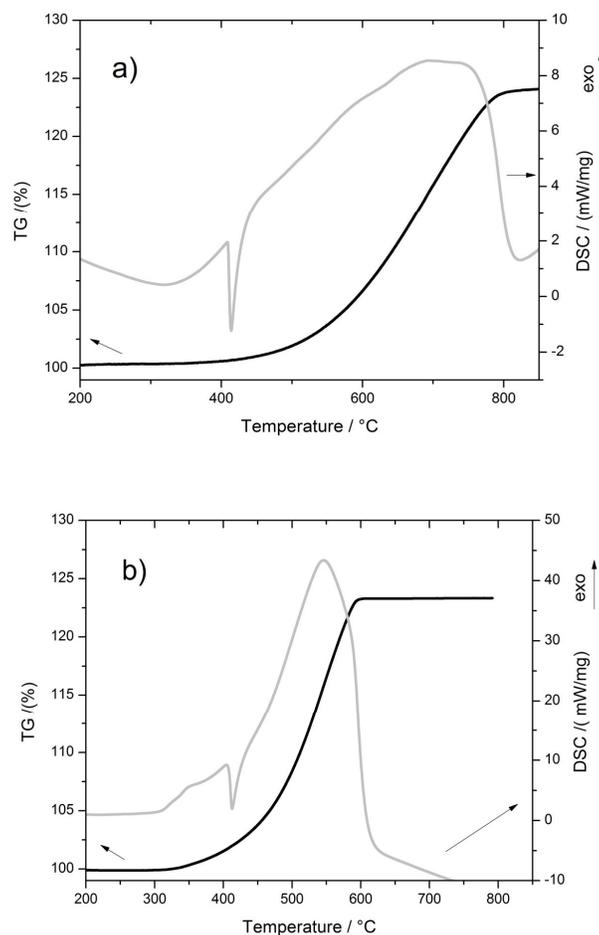


Fig.24 Termogravimetría y calorimetría obtenidas en presencia de O₂ del Zn de material fuente a) y de depósito metálico b) de 2 μm de espesor (Acuña-Avila et al., 2015).

En la figura 24a, se observa que después de alcanzar el punto de fusión de 418°C, comenzó a registrarse una ganancia de peso, hasta un máximo de 24% al acercarse a los 800°C. Por otro lado, en la figura 24b, es detectable una ligera exoterma con un máximo en 350°C antes del punto de fusión, que coincide con un ligero aumento de peso y alcanza su máximo de 24% de ganancia en peso a los 600°C. El aumento de peso coincide claramente con la estequiometría de la reacción:



$$\frac{\text{ZnO} - \text{Zn}}{\text{Zn}} \times 100\% = \frac{81.4 - 65.4}{65.4} \times 100\% = 24.4\%$$

Esto es evidencia clara de que las estructuras de tamaño nanométrico se oxidan a menor temperatura que aquellas de mayor tamaño. Esto se debe a que las estructuras de menor tamaño tienen una mayor cantidad de átomos superficiales que tienden a reaccionar más fácilmente. Según Ma & Zachariah (2009), debido a que la oxidación es un proceso de difusión controlada en el que existe primero una difusión del oxígeno en la superficie del metal, el porcentaje de oxidación a una temperatura dada depende también del tamaño de las estructuras.

Además, la teoría de oxidación de los metales tiende a crecer de forma parabólica. La reacción que ocurre entre un sólido (Zn) y un gas (O₂) es dependiente de la longitud de difusión, es decir la distancia que puede recorrer el gas dentro del sólido. Esta distancia es proporcional al tiempo de tratamiento térmico y a la difusión del gas en el sólido a una temperatura dada. Esta relación está determinada según las ecuaciones:

$$L = \sqrt{4Dt} \quad (20)$$

Donde L, es la longitud de difusión del gas en el sólido, t el tiempo y D por

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{KT}} \quad (21)$$

Claramente se expresa que la difusión del gas es mayor a temperaturas mayores de tratamiento. Mientras que la oxidación es mayor a mayor tiempo de tratamiento térmico. Estas aseveraciones aclaran lo observado en las isotermas realizadas, donde se monitoreó la ganancia de peso a dos distintas temperaturas (300 y 500°C).

La Figura 25 representa la termogravimetría de un tratamiento isotérmico a 300°C donde se observa que la ganancia de peso (oxidación) es proporcional al tiempo de tratamiento térmico. La forma de la curva representa que la oxidación tiende a ser más rápida en los primeros minutos y tiende a disminuir la velocidad con el paso del tiempo. Esto se debe, a que a esta temperatura el Zn todavía se encuentra en estado sólido y la difusión del oxígeno a través del Zn está limitada.

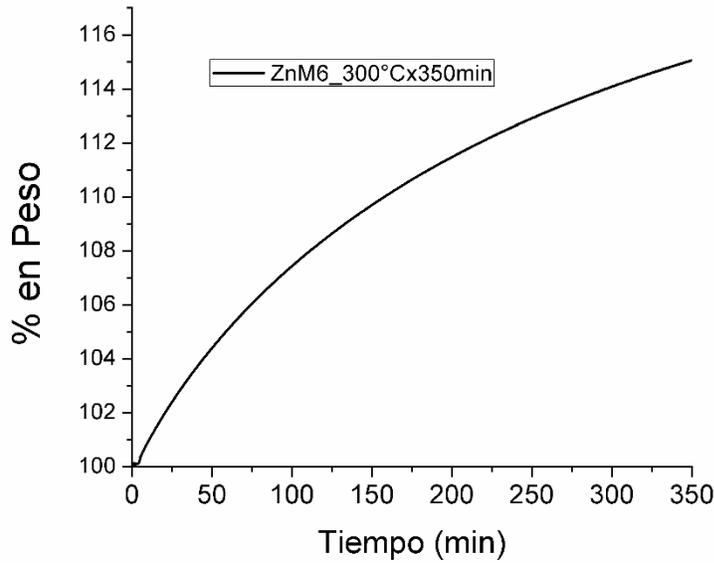


Figura 25. Tratamiento isotérmico de zinc (M6) a 300°C.

Cuando la temperatura de tratamiento es de 500°C, el zinc se oxida rápidamente en un tiempo no mayor a 10 minutos (Figura 26). Después de este tiempo no se observó cambio en la ganancia de peso, ni siquiera con tratamientos a mayor temperatura, indicando que el material se oxida completamente con un tratamiento de 500°C por 10 minutos.

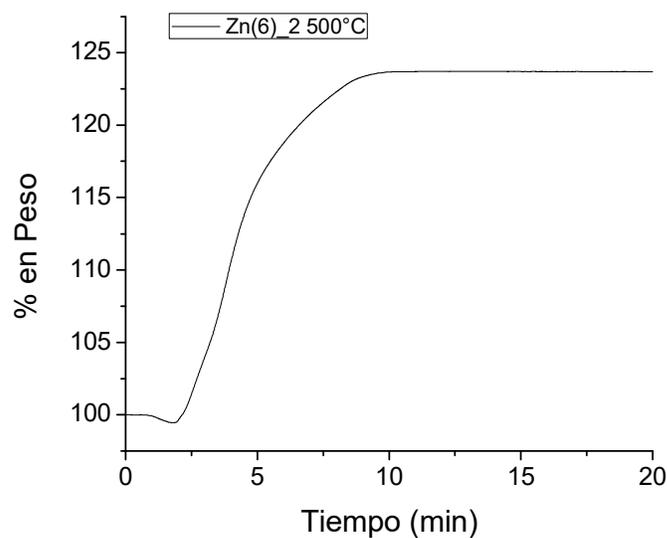


Figura 26. Tratamiento isotérmico de zinc a 500°C

4.2 Efecto de la temperatura en las características morfológicas y cristalográficas de películas de Zn metálico.

Al observar que la temperatura de oxidación es un factor determinante en la formación de ZnO, también se evaluó el efecto de utilizar distintas temperaturas para oxidar depósitos de Zn de 2 μm de espesor. Se estudió el efecto del uso de temperaturas aproximadas de proceso desde 90°C hasta 550°C a presión atmosférica (Figura 27), sin embargo, debido al funcionamiento del horno tubular, se llegaron a alcanzar temperaturas mayores hasta de 200°C por 10 minutos. Para fines prácticos se menciona la temperatura promedio durante un proceso de 3 horas.

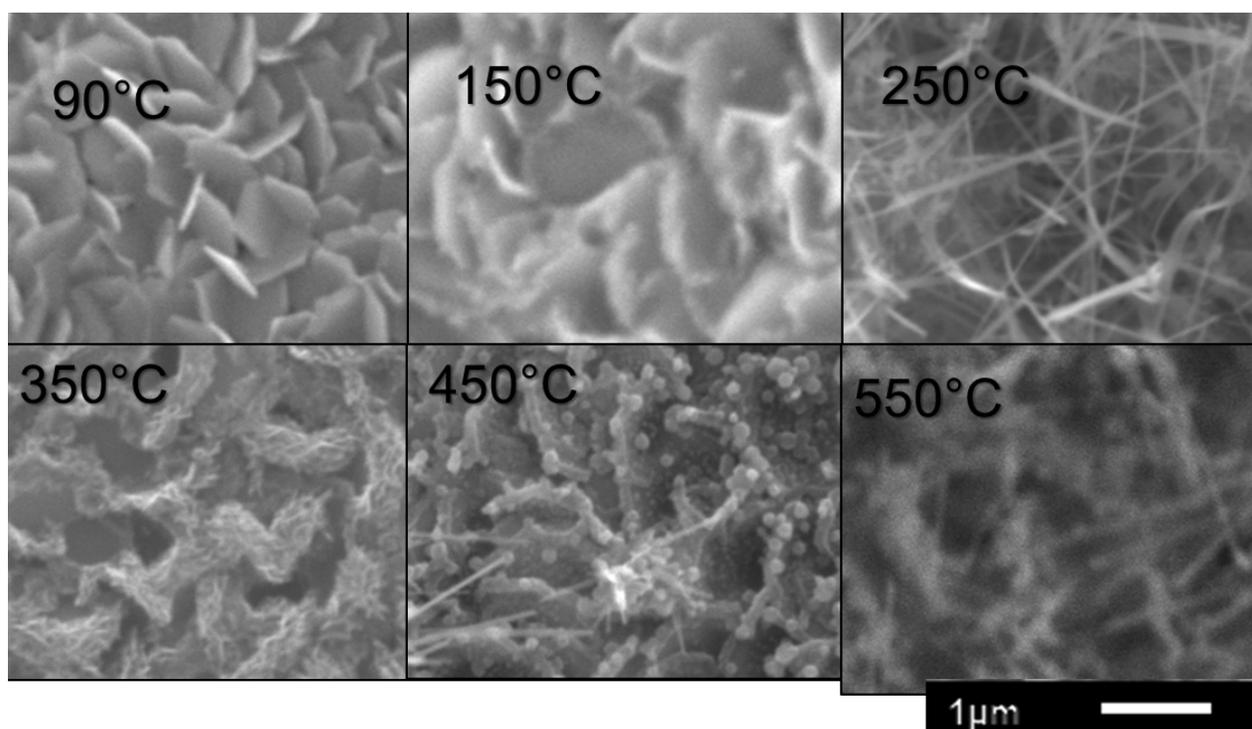


Figura 27. Microscopía SEM de depósitos metálicos tratados térmicamente a distintas temperaturas.

Morfológicamente, las estructuras metálicas van sufriendo mayores deformaciones mientras mayor sea la temperatura de tratamiento. Se observó que a temperaturas de aproximadamente 90°C, las estructuras metálicas no sufren mayores cambios, aunque se pudieron observar posibles rotaciones de los discos hexagonales, además que parecían definirse las estructuras hexagonales. Esto puede deberse a que en los bordes hexagonales la temperatura de fusión es menor y pudo haberse

alcanzado la energía necesaria para que los átomos ubicados en los bordes se estabilizaran formando estructuras lineales.

Sin embargo, cuando se aumenta la temperatura a 150°C, alcanzando hasta 350°C por un par de minutos, los bordes de Zn metálico se encontraron rodeados de pequeños cristales que corresponde a ZnO. Es tan reducida la cantidad de ZnO formado, que no pudo detectarse por técnicas como DRX o Raman, sólo por un análisis EDS.

A la temperatura de 250°C se observaron hilos de aproximadamente 3 hasta 5mm de largo, ubicados en diversas posiciones. Cuando la temperatura promedio de trabajo fue de 350°C, se observó una especie de agujas de 10 nm de grosor con una longitud no mayor a 1000 nm como si estuvieran trenzados. A 450°C, se observaron esferas y agujas. A temperaturas oscilantes entre 250°C y 350°C, la formación de ZnO se favorece y la morfología de las películas es completamente distinta.

4.2.1 Características eléctricas de ZnO

Una vez definidas las temperaturas y tiempos bajo las que se obtiene una oxidación completa o parcial de las capas de zinc metálico se estudió el efecto del espesor y de la temperatura en resistencia y resistividad eléctrica del ZnO a 20°C bajo la luz de laboratorio, con los electrodos colocados encima de la capa. Cinco capas de Zn de distinto espesor se sometieron a un tratamiento térmico de 500°C por un tiempo de 10 minutos. Mientras que para estudiar el efecto de la temperatura se utilizaron las capas más delgadas de Zn para oxidarlas a 300°C y 350°C.

Los resultados obtenidos se resumen en el cuadro 5:

Cuadro 5. Características eléctricas de distintas capas de ZnO

Muestra	Tratamiento	Espesor (nm)	Resistencia eléctrica (Ω)	Resistividad eléctrica ($\Omega.m$)
M12H	500°C x10m	50	300E6	10
M12A	500°C x10m	64	244E6	10.4
M11D1	500°C x10m	619	26E6	10.7
M11D2	500°C x10m	489	60E6	19.6
M11G	500°C x10m	426	14E6	3.9
M12A	300°C x10m	40-69	100	2.6-4.6E-6
M12A	350°Cx10m	40-69	20E6	0.5-0.9

En primer lugar, con estos datos se determinó que existe una disminución en la resistencia eléctrica con el aumento del espesor (Figura 28)

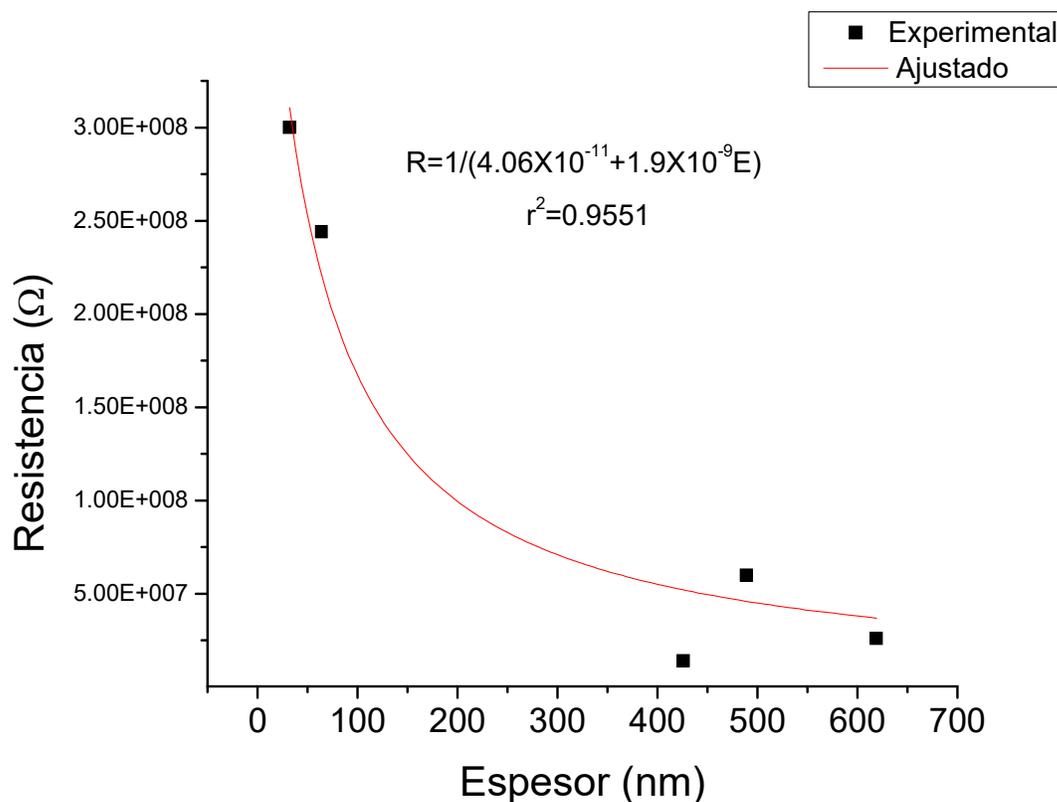


Figura 28. Resistencia eléctrica a 20°C en función del espesor de la capa de ZnO.

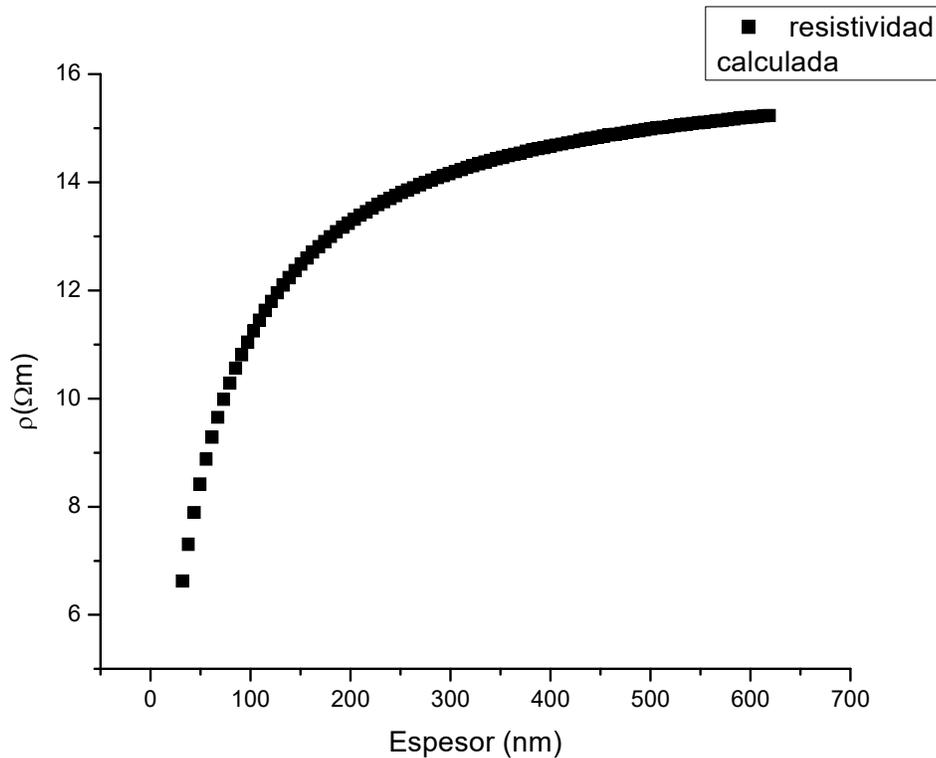


Figura 29. Resistividad eléctrica a 20°C calculada para distintos espesores.

Con los datos ajustados de la Figura 28, se calculó la resistividad para distintos espesores expresado en la Figura 29. También se observó un efecto en el uso de espesores delgados que tienden a tener una menor resistividad que las capas gruesas. Las características eléctricas tienen un comportamiento distinto en función del grosor, según sea el Zn metálico o su componente oxidado (ZnO). Para el caso metálico se mencionó que un mayor espesor tiene menor resistividad, mientras que para el óxido el comportamiento es al contrario: esta diferencia es de esperarse debido a que el mecanismo de conducción del óxido es radicalmente distinto al del metal, estas observaciones son muy semejantes a las realizadas por Mrida & Basak (2007) donde evaluaron que cuando aumenta el espesor de una capa de ZnO de 55 a 400 nm, la resistividad aumenta de 27 a 256 Ωm , y para espesores mayores a 400nm, la resistividad disminuyó ligeramente hasta 200 Ωm , estas variaciones son atribuidas a un efecto en la porosidad de una capa gruesa de ZnO respecto a una más delgada, además las diferencias encontradas entre los datos mostrados en el presente trabajo y el de Mrida & Basak pueden depender de la temperatura, la cantidad de luz

presentes en el cuarto de medición y el material de los electrodos utilizados para hacer la medición. El hecho de que el comportamiento de la resistividad en función del espesor sea tan diferente comparando al Zn metálico con el ZnO, es evidente debido a que existe una diferencia en seis órdenes de magnitud de la resistividad entre una capa de Zn oxidada parcialmente a 300°C (10^{-6} Ωm) y otra oxidada completamente (0.5 Ωm) a mayor temperatura de oxidación. Esta diferencia es un indicador de la completa transformación de un material conductor hacia uno semiconductor.

4.2.2. Características morfológicas de ZnO

La morfología de ZnO se estudió a partir de evaluar el efecto de utilizar distintas temperaturas de tratamiento térmico en capas gruesas de Zn. Las capas gruesas de Zn (M6), que se obtienen después de varios minutos de depósito por el método de evaporación física al vacío, se sometieron a distintas temperaturas de tratamiento térmico para estudiar la transformación de las estructuras metálicas.

Los tratamientos a las que fueron sometidas las capas de Zn se identificaron como 3A-90, 3A-150, 3A-250, 3A-300, 3A-350 y 3A-450, donde el número 3 indica el número de horas que duró el tratamiento (3 horas), A la presión a la que se realizó el tratamiento (A de presión atmosférica) y la temperatura promedio a la que se sometió la película. Es necesario hacer notar solo se menciona la temperatura promedio, la oscilación de temperatura puede ser de hasta 200°C al inicio del tratamiento. Es por esta razón que también se evaluó el efecto del primer calentamiento mayor, indicando qué muestras fueron sujetas a toda la historia de calentamiento (TH que hace referencia a la historia térmica); y otras muestras se insertaron al horno, hasta que este alcanzara la temperatura promedio (ISO, hace referencia a isotérmico). El seguimiento de la morfología se realizó a través de SEM y EDS para identificar la presencia de oxígeno. Para el caso de las películas delgadas, es muy complicado identificar la presencia de ZnO, ya que la técnica de EDS identifica el oxígeno del sustrato (SiO_2) y no puede restarse al análisis.

Para el caso de 3A-90TH, la morfología inicial de discos hexagonales no se nota modificada, sin embargo, pareciera que los discos tienden a rotar verticalmente.

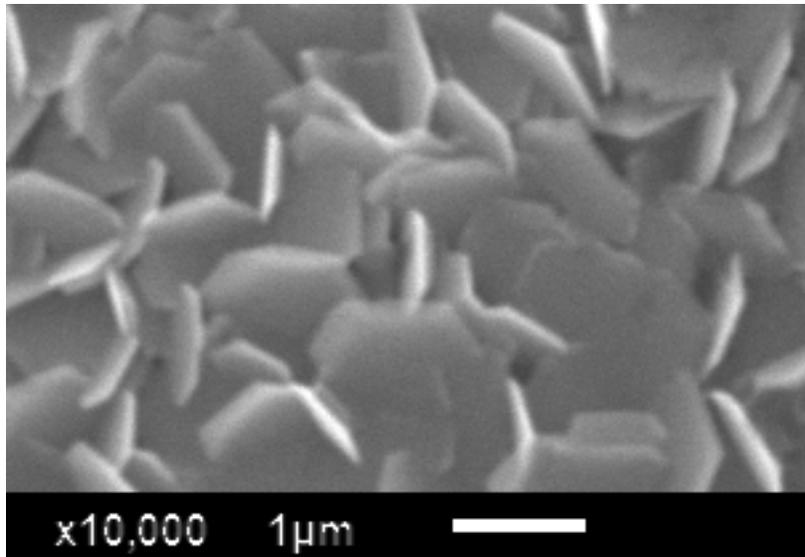


Figura 30. SEM correspondiente al tratamiento por 3 horas a 90°C, a presión atmosférica con historia térmica (3A90TH)

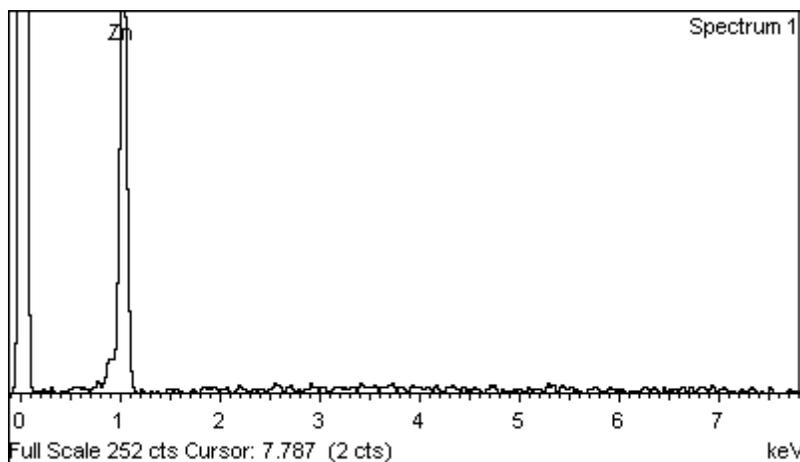


Figura 31. EDS correspondiente al tratamiento por 3 horas a 90°C, a presión atmosférica con historia térmica (3 A90TH)

El análisis EDS, reveló que todo el material seguía siendo Zn en un 100%.

Sin embargo, cuando el tratamiento se llevó a cabo a una temperatura más elevada (3A150TH), la modificación de la estructura es evidente. Se observa en los extremos del hexágono el crecimiento de pequeñas hojas delgadas. Un acercamiento a través de la técnica de FESEM mostró el tamaño de estas estructuras (Figura 32), además el análisis EDS (Figura 33), reveló la presencia de oxígeno en un 31.91 de

porcentaje atómico en los extremos de los discos de Zn, mientras que el análisis EDS del centro de los discos no reveló la presencia de oxígeno. No se tiene registrado en la literatura que a 150°C sea posible la oxidación de Zn, la temperatura más baja reportada es de 350°C por una hora (Zhao y col., 2004). Lo más probable es que la obtención de la presencia de ZnO en estas estructuras se deba a que por una cantidad muy reducida de tiempo a temperaturas de aproximadamente 350°C sea posible oxidar los extremos de los hexágonos de Zn. Este control sobre la oxidación puede llegar a ser muy interesante en virtud de que, según lo reportado por Chen y col.(2002), la oxidación térmica puede controlarse en dos pasos para modificar la morfología final del ZnO ya que se modifican las zonas de Zn dispuesto a oxidarse en un subsecuente tratamiento térmico.

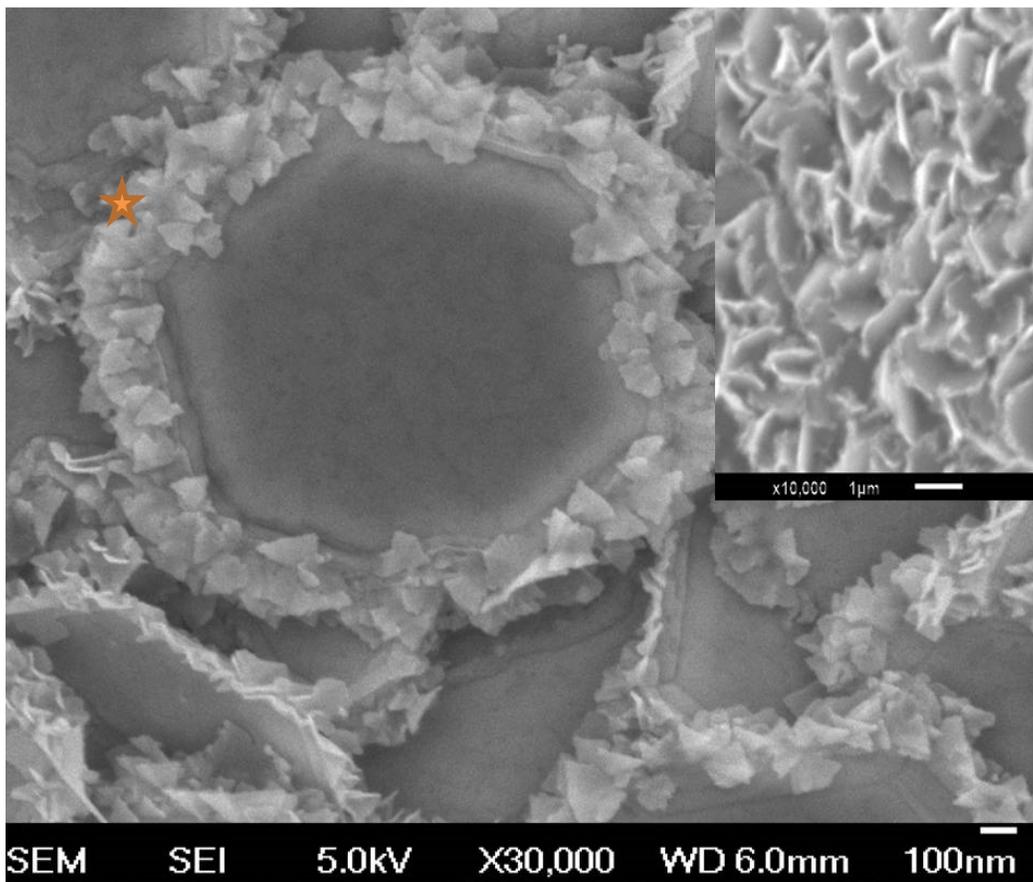


Figura 32. SEM (inserto) y FESEM de muestra 3 A150TH, se indica la zona de análisis de EDS

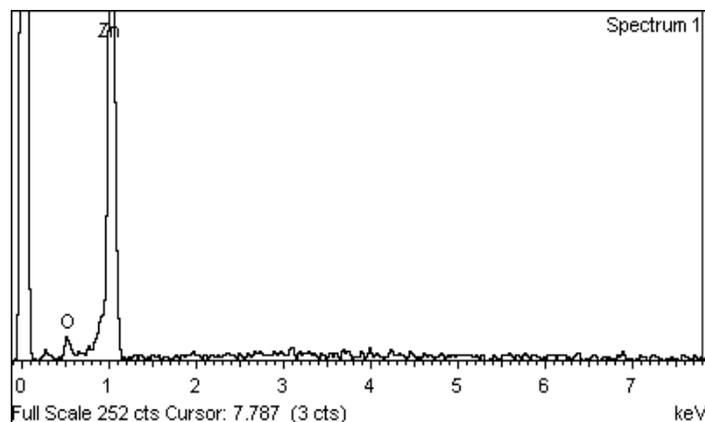


Figura 33. EDS correspondiente al extremo brillante de 3 A150TH, el pico corresponde a un 31.91% de oxígeno y un 68.09% de Zn atómico.

En los tratamientos 3 A250TH, 3 A250ISO, 3 A300TH y 3 A350TH, las morfologías obtenidas tienden a ser diversas, pues se observan agujas y cinturones, las agujas fueron las estructuras que se repitieron con más facilidad. Esto se debe a que la temperatura de tratamiento alcanzada, así como la velocidad de calentamiento son determinantes para favorecer una morfología u otra.

En la Figura 34, se observa que existe una relación entre la temperatura de tratamiento y la longitud de las agujas, pues para experimentos realizados a 250°C con historia térmica (es decir, que alcanzan mayores temperaturas por los primeros minutos), las agujas tuvieron valores de entre 500 nm y 3 μm, mientras que para el experimento a los experimentos isotérmicos y menor temperatura al inicio del experimento, las agujas son de apenas unos 500 nm. Estos resultados coinciden parcialmente con los de Mihailova y col.,(2013) que demostró que las estructuras que se obtienen a temperaturas de 530°C por 15 minutos son nanoagujas de entre 35 y 47 nm de espesor y con longitud de entre 410 y 1100nm, siendo sólo el tamaño de las estructuras de Zn las responsables de modificar el tamaño de las nanoagujas.

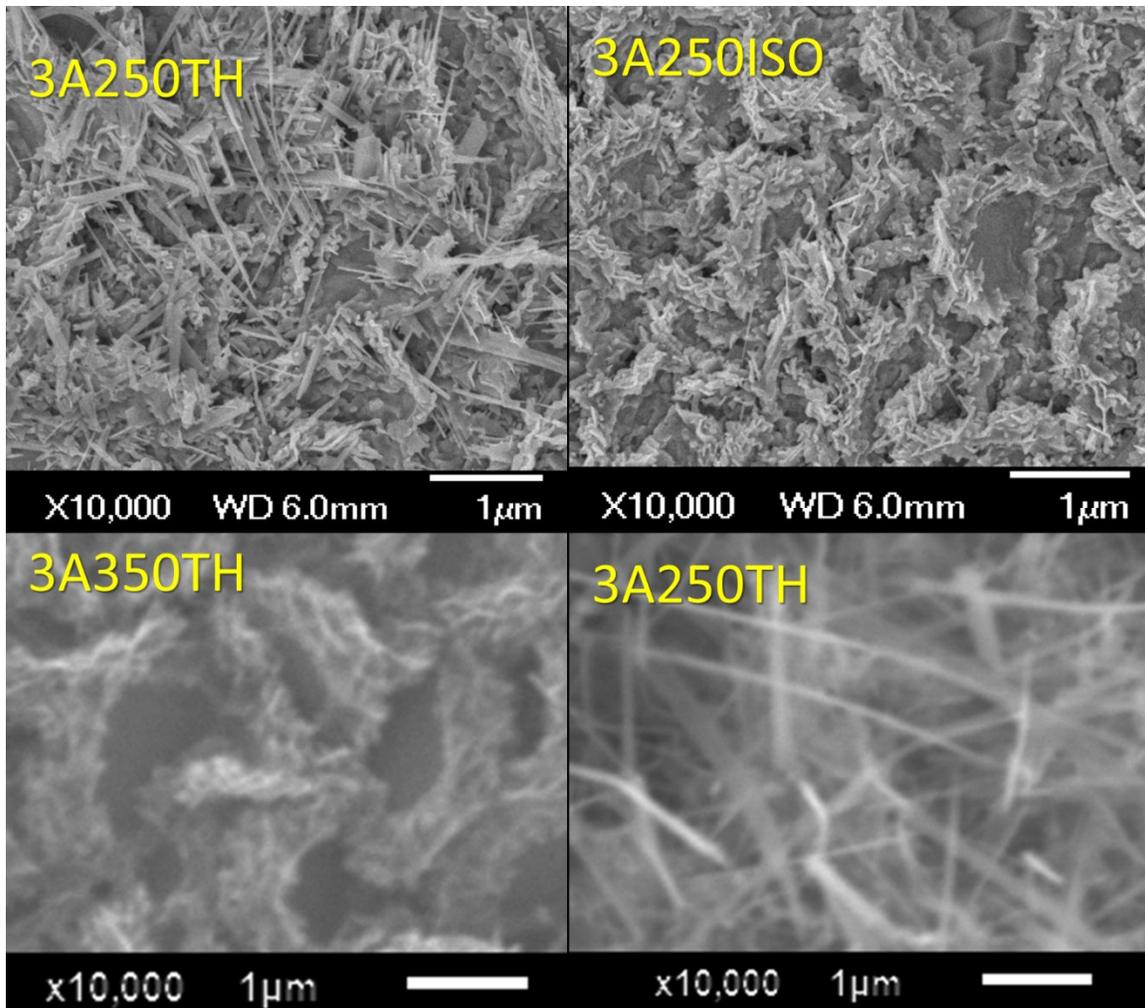


Figura 34. Microscopías correspondientes a los tratamientos (de derecha a izquierda y de arriba hacia abajo) 3 A250TH, 3 A250ISO (FESEM), 3 A350TH y 3A250TH.

El análisis EDS reveló un aumento del 12 al 32 en porcentaje atómico del oxígeno, demostrando que la formación del ZnO se ve favorecida con la temperatura cuando se utiliza una temperatura de 350°C (Figura 35). Las señales correspondientes al Platino (Pt) son menores al 1% atómico, y pueden deberse a una ligera contaminación de la muestra o a falta de calibración del detector porque su energía de dispersión de rayos X cercana a la del Zn, además no son de interés para este trabajo.

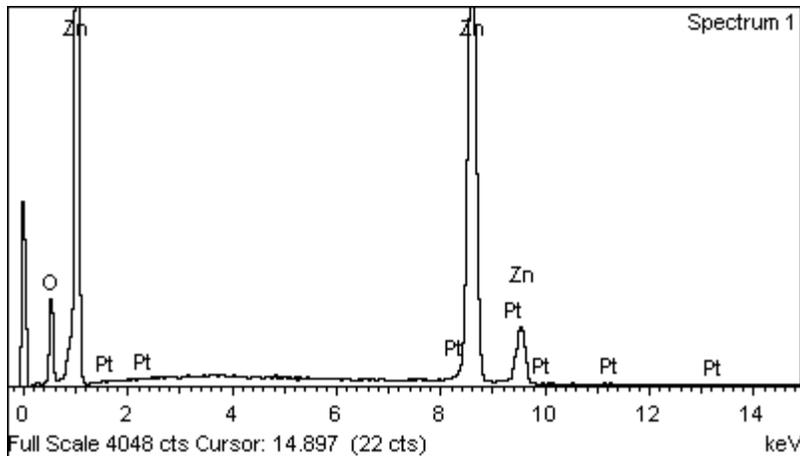


Figura 35. EDS de 3A350

Para cuando la temperatura de oxidación alcanzó los 450°C (Figura 36), la transformación del material es evidente, según el EDS el porcentaje atómico de O fue mayor al 50 %, recordemos que la técnica de EDS sólo nos da una información semicuantitativa por lo que será necesaria la técnica de difracción de rayos X para confirmar la transformación del Zn metálico en ZnO. Para el caso del tratamiento con 450°C, se observaron algunas agujas, y una especie de núcleos esféricos. Estos núcleos se encuentran en los extremos y alrededor de lo que se denominan “nanocables” como los reportados por Khanlary y col.(2012) donde indica que a medida que aumenta la temperatura, los nanocables aumentan. Además, la formación de estos núcleos tiene razón de ser por el método de crecimiento cristalino que consiste en múltiples mecanismos de nucleación y crecimiento (Gupta y col., 2002). La formación de los nanocables se debe a que los átomos de Zn en la superficie se convierten en núcleos para la formación de ZnO. Khanlary y col.(2012) considera que, si estos núcleos son pequeños, es decir del tamaño de la propia estructura metálica se formarán menos defectos en la formación del ZnO con una baja densidad de nanocables, esto quiere decir, que a medida que aumenta el tamaño de la estructura de Zn metálico, y dependiendo de la temperatura y tiempo del tratamiento térmico, la cantidad y las dimensiones de nanocables de ZnO también aumenta. Esto aclara la observación de la micrografía correspondiente a 3A550 (Figura 37), donde el número de estructuras y su tamaño fue mayor que para 3A450.

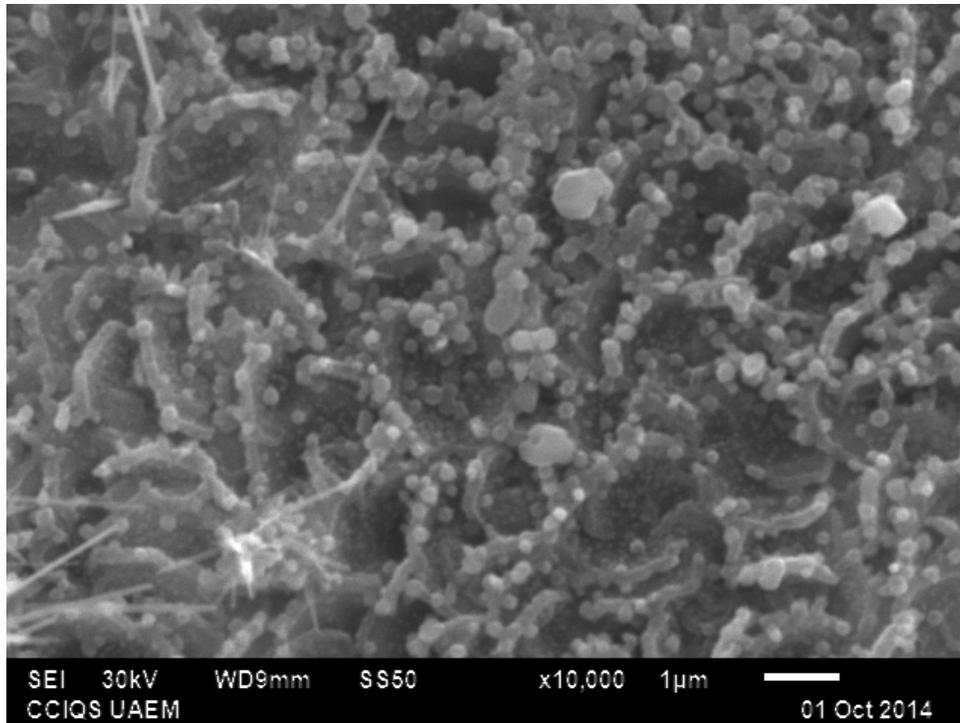


Figura 36. Microscopía SEM de 3 A450TH

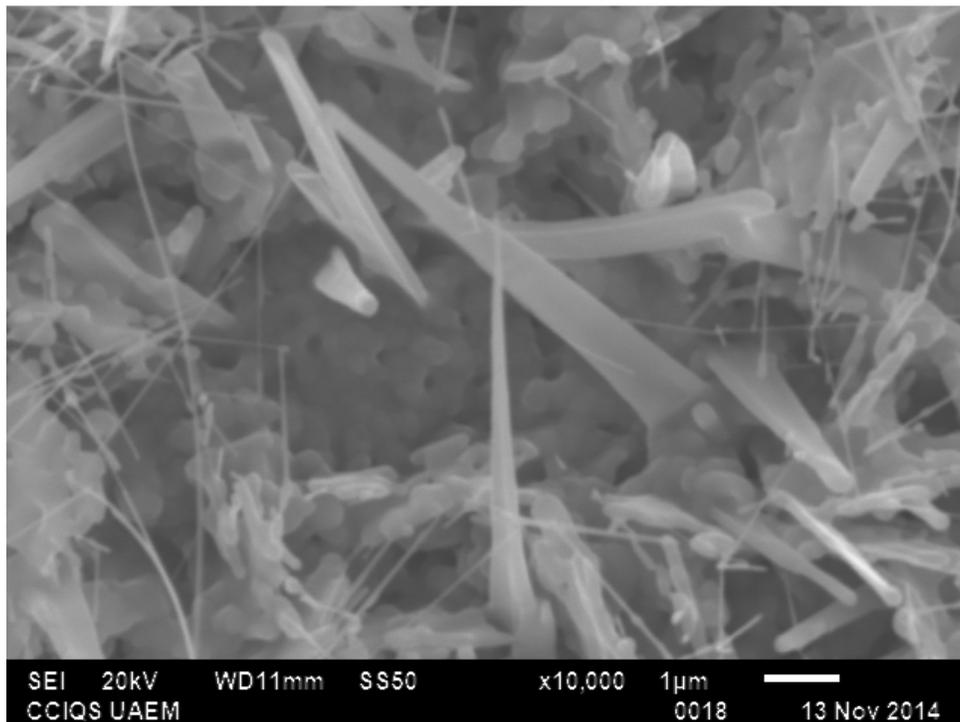


Figura 37. Microscopia correspondiente a 5 A 550TH

El estudio del efecto de la temperatura en la formación de ZnO a partir de los hexágonos metálicos a través de la microscopía reveló que la

morfología es muy dependiente de la temperatura de tratamiento, ya que como se había estudiado anteriormente, la temperatura es un factor crítico para la fusión y oxidación de los hexágonos de Zn. Hay una tendencia a la formación de agujas, varillas y cables, al parecer la diversidad de morfologías de crecimiento de ZnO crece a mayores temperaturas. También el tamaño de las estructuras crece a mayor temperatura. Esta aseveración es evidente cuando se somete una muestra 3 A250TH a un gradiente de temperatura (Figura 38), la muestra se observa con un color degradado y el estudio de SEM en distintos puntos, pasando desde el área más fría hasta el más caliente, reveló que el tamaño de las estructuras de ZnO realmente crece a mayores temperaturas.

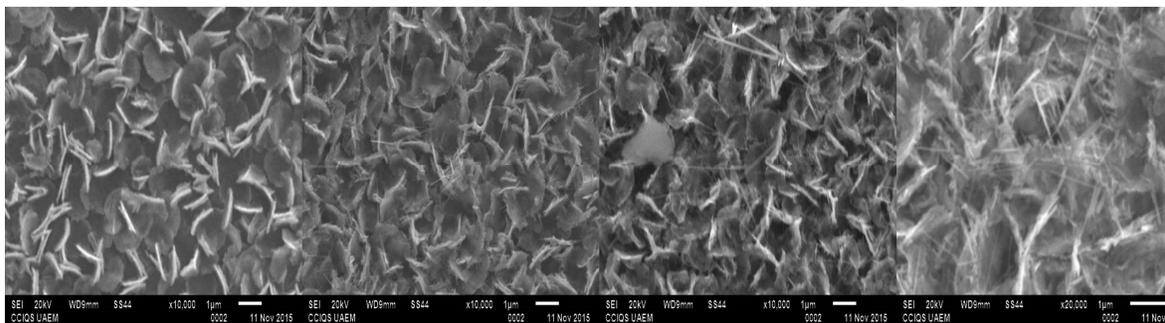


Figura 38. Microscopía SEM de la misma muestra 3 A250TH en distintos puntos, que van desde el punto más frío (izquierda) hasta el más caliente (derecha). La distancia entre los puntos extremos es de 2.5 cm.

Esta observación, en conjunto con lo observado en el resto de los experimentos permite proponer un modelo gráfico del crecimiento de estas estructuras, observadas en la siguiente Figura 39. Donde las estructuras hexagonales de Zn metálico están representadas con figuras que a medida que aumenta la temperatura se van deformando por las orillas del material donde comienza a crecer ZnO (representado por figuras de color rojo) debido a que es el área más susceptible a reaccionar, recordemos que las caras hexagonales se estabilizan acomodándose un disco sobre otro y en los extremos de la estructura los átomos están más disponibles para reaccionar y por lo tanto se forman los núcleos de crecimiento para que crezcan agujas.

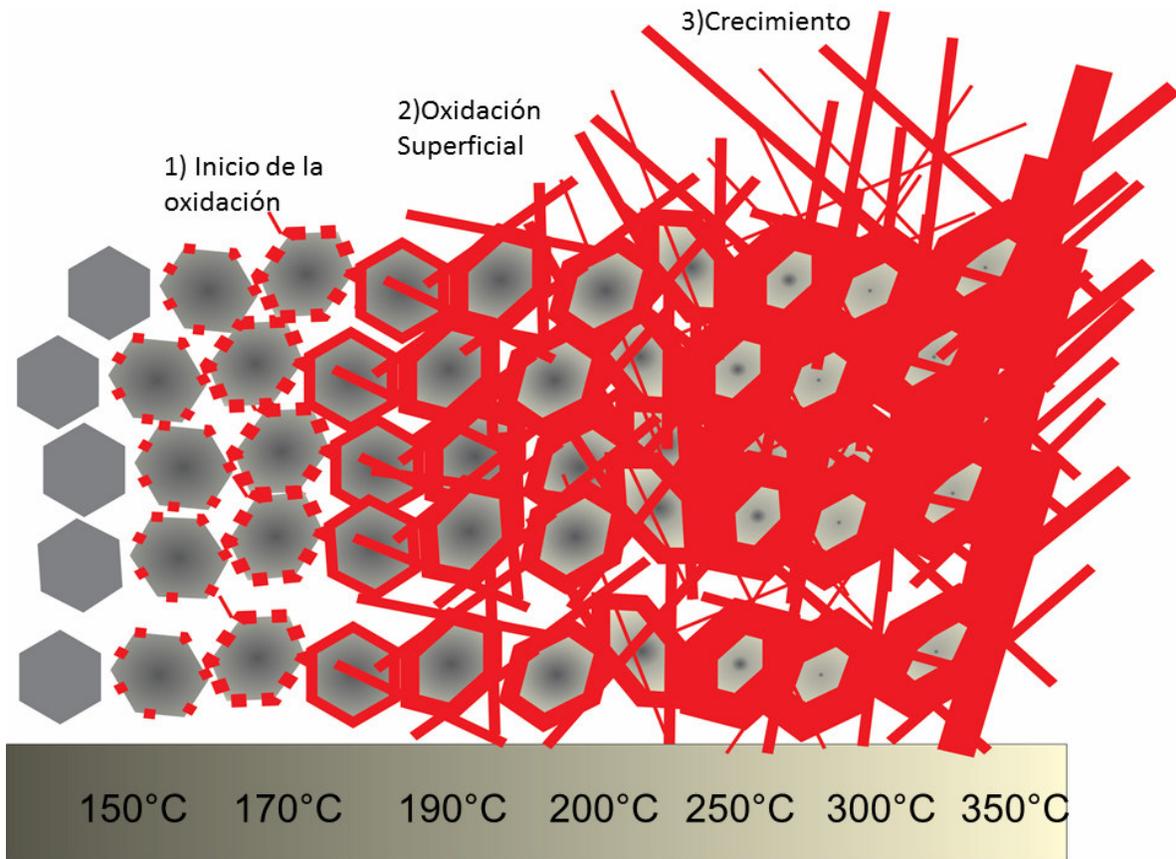


Figura 39. Modelo gráfico bidimensional del crecimiento de ZnO (color rojo) a partir de hexágonos metálicos de Zn (Gris). Las estructuras hexagonales del lado izquierdo corresponden a temperatura ambiente, mientras que las estructuras oxidadas del lado derecho corresponden a temperaturas cercanas a 400°C.

Sin embargo, este modelo está limitado hasta 350°C, ya que como pudo observarse, a temperaturas mayores el Zn se funde, existen nuevos sitios de nucleación y crecimiento del ZnO, es por eso que se observaron otro tipo de estructuras como esferas, agujas y cables. En la siguiente sección del trabajo se presenta un estudio sobre las modificaciones de la cristalografía del material de estudio para complementar el estudio en los cambios del material metálico.

4.2.3. Características cristalográficas de ZnO

La difracción de rayos X detectó la presencia de ZnO a partir de los tratamientos térmicos a 250°C. Zn presenta un pico de difracción muy intenso en $2\theta = 36.52^\circ$ correspondiente al plano (002) de la estructura hexagonal de Zn con un tamaño de cristalito aproximado de 43 nm.

Cuando la temperatura de tratamiento térmico alcanza los 250°C (3A250) se observa el difractograma mostrado en la Figura 40. Donde se observan 3 picos de difracción en 34.28°, 38.95° y 43.19° correspondientes a los planos de ZnO (002), Zn (100), Zn (101) y respectivamente. El pico de difracción de ZnO (002) presentó un ancho de banda a la altura media del pico mayor a los observados en Zn, el cálculo de tamaño de cristalita es de aproximadamente 20 nm.

De manera similar a lo observado por medio de SEM, el estudio por medio de difracción de rayos X (XRD) permitió confirmar el incremento de la presencia de ZnO a medida que se aumentó la temperatura de oxidación. Sin embargo, esta técnica permitió observar la presencia de ZnO con aquellas capas tratadas a partir de 250°C por 3 horas, y a medida que aumentó la temperatura de tratamiento la intensidad de los ángulos difractados correspondientes al óxido aumentó, mientras que la intensidad de los ángulos difractados del Zn metálico disminuyó. Estas diferencias se observan claramente en la siguiente serie de difractogramas de la Figura 40:

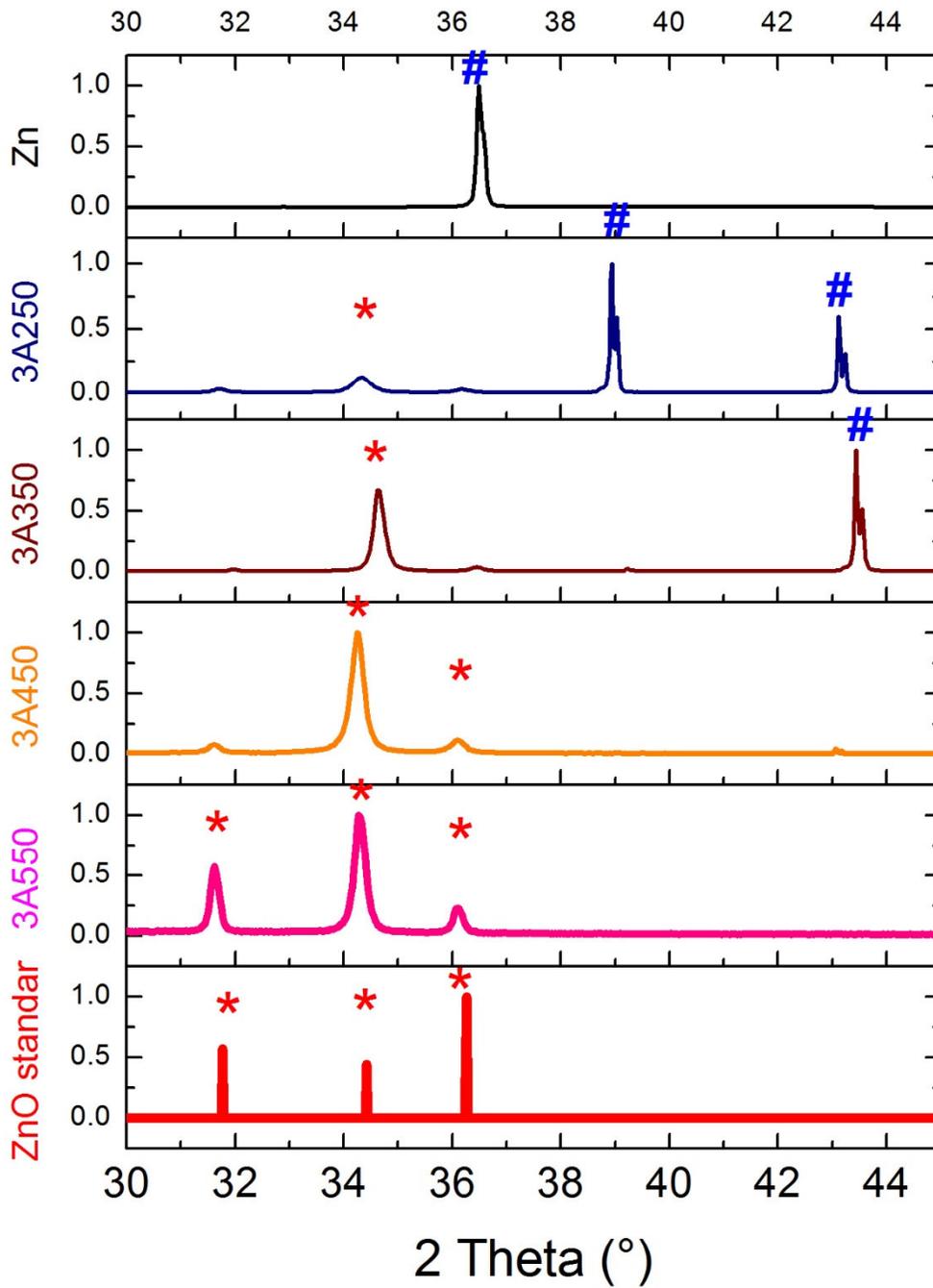


Figura 40. De arriba hacia abajo se presenta la evolución cristalográfica de la capa metálica. * corresponden a las difracciones de Zn metálico, y # a las difracciones de ZnO obtenido bajo distintas temperaturas de oxidación. ZnO estándar corresponde a los datos de la tarjeta indexada de ZnO JCPDS 36-1451.

Como se puede observar en la Figura 40, existe una dependencia entre el crecimiento de las intensidades correspondientes al ZnO con la temperatura de tratamiento térmico. Cuando las capas se trataron a 250°C, se comenzó a obtener una señal muy pequeña correspondiente al ZnO con un ancho a la altura media que indica la presencia de cristales más pequeños de ZnO. Para la temperatura de tratamiento de 450°C, la presencia de Zn metálico es casi imperceptible, mientras que, a 550°C la intensidad de los planos (100) y (101) aumenta. Estos cambios pueden resumirse calculando el coeficiente de textura. Para calcular el coeficiente de textura debe tomarse en cuenta un plano de referencia, ya que el concepto de textura es relativo. Este coeficiente se calcula con la fórmula:

$$CT_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{N^{-1} \sum n I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \quad (22)$$

Donde $I_{(hkl)}$ es la intensidad del plano estudiado, $I_{0(hkl)}$ es la intensidad del plano estándar, N es el número de picos de reflexión y la sumatoria hace referencia a la suma para todos los planos presentes, por ejemplo para calcular el coeficiente de textura ($CT_{(002)}$) de la muestra 3A250 se calcularía de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} CT_{(002)} &= \frac{I_{(002)}/I_{0(002)}}{3^{-1}(I_{(100)}/I_{0(100)} + I_{(002)}/I_{0(002)} + I_{(101)}/I_{0(101)})} \\ &= \frac{0.13/0.47}{3^{-1}(0.03/0.56 + 0.13/0.47 + 0.03/1)} = 2.3 \end{aligned}$$

Con este método se construyó la Figura 41 para observar el cambio en la intensidad relativa de la difracción relacionado con la textura cristalográfica del material.

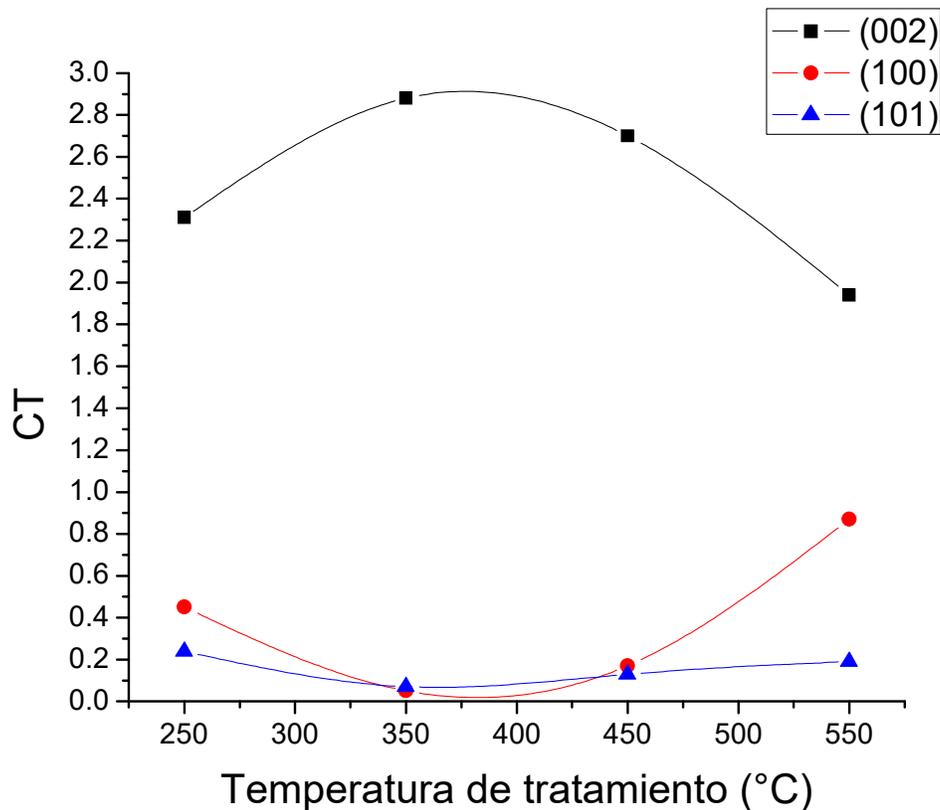


Figura 41. Coeficientes de textura para los planos (002),(100) y (101) de ZnO obtenidos para cada temperatura de oxidación.

En la Figura 41 se observa que todas las capas de ZnO obtenidas tienen una textura preferencial hacia el plano (002), es decir que el cristal de ZnO tiende a crecer sobre el eje cristalográfico c , siendo mayor la intensidad relativa de crecimiento sobre este eje cuando se trata el material entre 350 y 450°C, mientras que la textura de crecimiento preferencial sobre el eje- c disminuye cuando el material se trata a 550°C y aumenta la intensidad del plano (101) que corresponde a un eje inclinado al sustrato. El material obtenido en el presente trabajo tiene una textura preferencial en el eje cristalográfico perpendicular al sustrato, que difiere a lo obtenido por Gupta y col.(2002) donde el material carece de un crecimiento preferencial.

4.2.4 Espectroscopia Raman de ZnO

El espectro Raman (Figura 42) confirmó la presencia de cristales de ZnO de tamaño nanométrico debido a una banda ancha de dispersión (indicada alrededor de una elipse donde se observa un aumento en la intensidad en comparación de otros espectros) alrededor de los 530 y 580 cm^{-1} correspondiente a la vibración A1 (LO), la cuál ha sido relacionada con vacancias de oxígeno, Zn intersticial, o defectos complejos con vacancias de oxígeno y Zn intersticial en la red de ZnO (Bian y col., 2013). Cuando la temperatura de tratamiento térmico supera los 400°C, sólo se observa la vibración correspondiente al modo E2(High) vinculado a un mayor grado de cristalinidad, confirmado por rayos X, con mayor tamaño de cristal. Por lo tanto, la vibración de la banda 530-580 cm^{-1} se atribuye a la presencia de cristales nanométricos (<20nm) en la superficie de núcleos de Zn metálico.

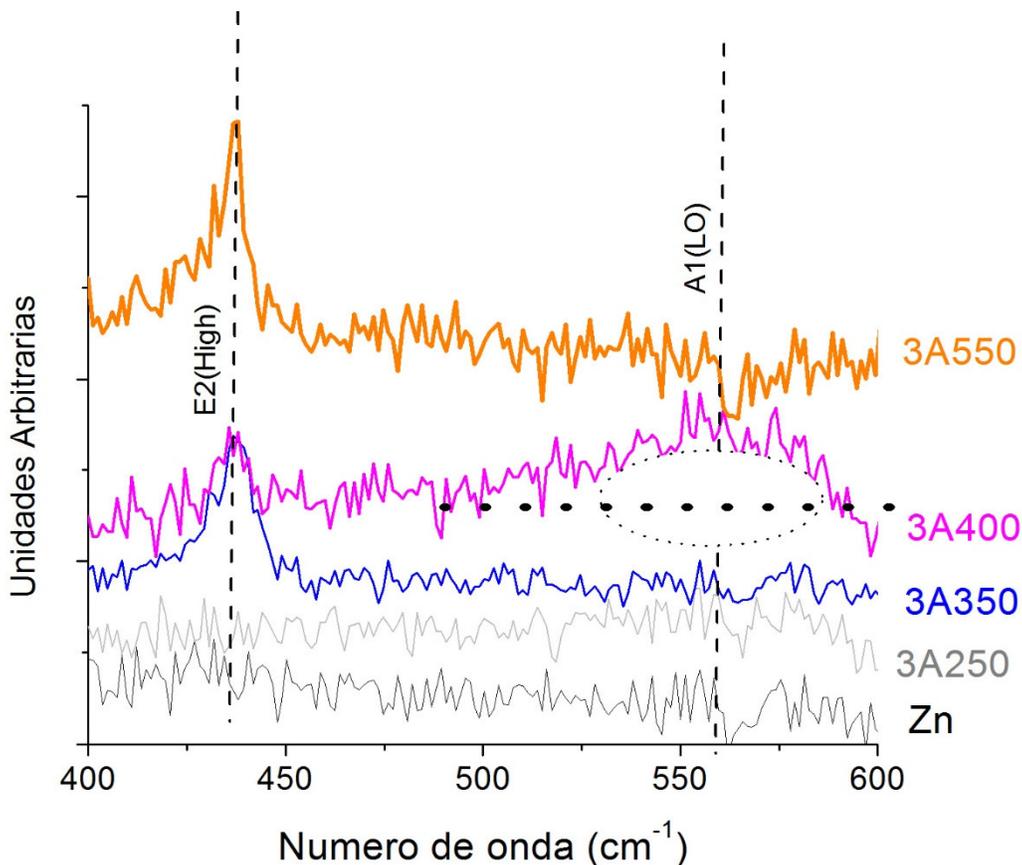


Figura 42. Espectroscopia Raman de capas de ZnO con distinta temperatura de tratamiento térmico en presencia de aire.

Capítulo 5.

Efecto del espesor de depósitos metálicos en la obtención de óxido de zinc

5.1 Efecto del espesor en las características cristalográficas de ZnO

También se evaluaron las propiedades cristalográficas de capas de ZnO de distinto espesor (Figura 43). Se obtuvieron capas con distinto espesor inicial de Zn metálico y luego fueron tratadas todas al mismo tratamiento térmico de 10 min por 500°C, ya que esta condición es suficiente para obtener un material completamente oxidado de acuerdo a los estudios isotérmicos en TGA-DSC.

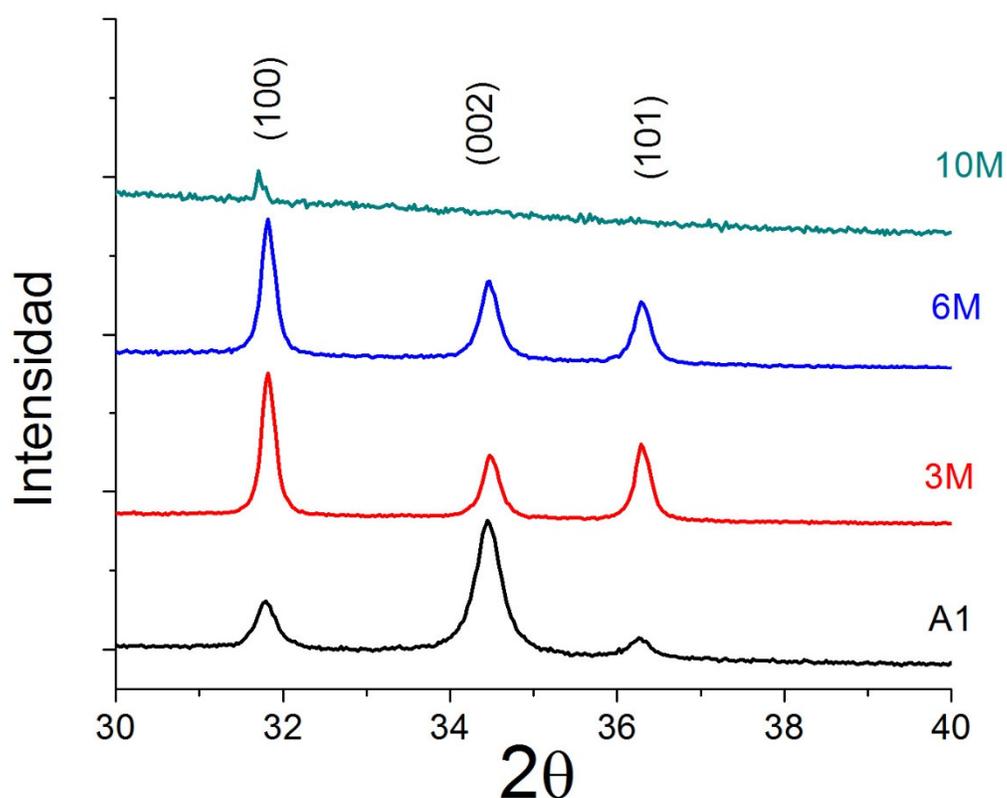


Figura 43. DRX de capas de ZnO de distinto espesor. Las claves A1, 3M, 6M y 10M hacen referencia al tiempo de deposición de la capa metálica siendo respectivamente, menos de 1 minuto, 3 minutos, 6 minutos y 10 minutos de tiempo de deposición.

Se observa en los difractogramas de la Figura 43, que los parámetros cristalográficos del material se modifican por el espesor inicial del Zn metálico. La capa más delgada (A1), presentó un crecimiento preferencial sobre el eje-c perpendicular al sustrato, mientras que las más gruesas (6M y 10M) lo presentaron hacia el eje-a paralelo al

substrato; es decir que se pueden obtener capas de ZnO con diferente textura cristalina modificando el grosor inicial de capas de Zn metálico. Estas diferencias cristalinas por efecto del espesor del Zn metálico se deben a que, así como se observó en los experimentos comparativos entre los hexágonos de Zn-metálico y las microesferas de Zn, a medida que el tamaño de las estructuras metálicas aumenta, la temperatura necesaria para oxidar y aumentar la cristalinidad también aumenta.

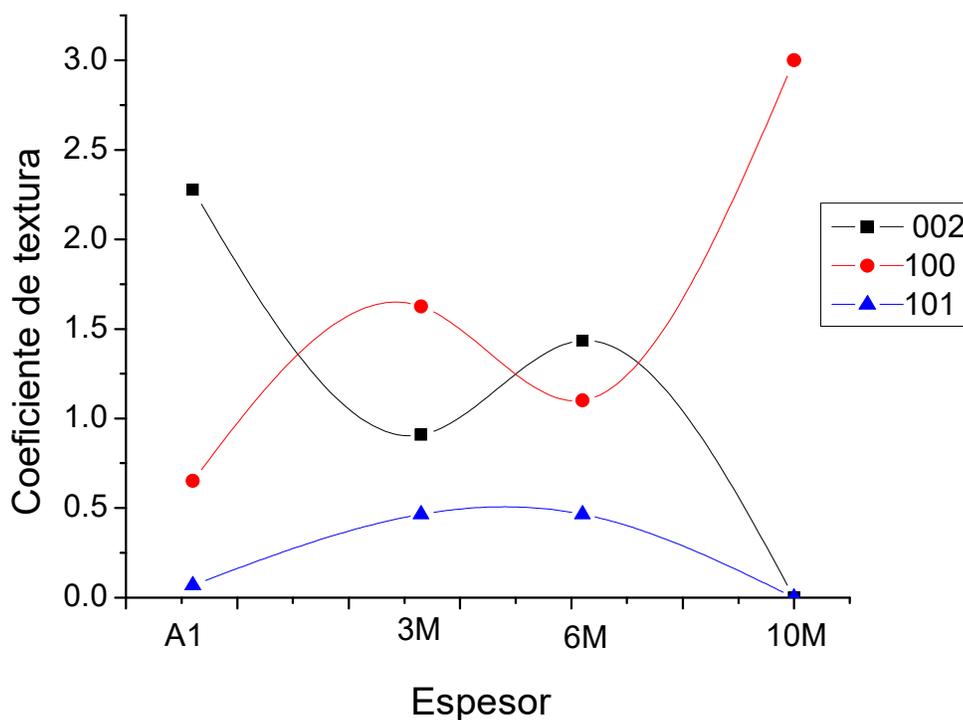


Figura 44. Coeficiente de textura de películas de ZnO, en función del espesor inicial de las capas metálicas de Zn.

En la Figura 44, se observa que el coeficiente de textura se modifica completamente según el espesor inicial de las capas metálicas cuando se utiliza una condición de oxidación de 500°C por 10 minutos. Se observa que el coeficiente de textura para la capa más delgada es el más semejante a los mostrados en la Figura 41. Esto indica que a medida que es más delgada la capa esta puede alcanzar un mayor grado de oxidación a 500°C por 10 minutos. Además, se puede disminuir el grado de oxidación o modificar el coeficiente de textura utilizando capas metálicas de Zn más gruesas y con el tratamiento de 500°C por 10 minutos.

En comparación con los experimentos de Gupta y col., (2002), los resultados son consistentes en el sentido de que el grosor inicial de la capa de Zn metálico tendrá un efecto en el crecimiento del ZnO, en principio por la cantidad de material que se oxida y por el tamaño mismo de la estructura. Cuando los hexágonos de Zn son de aproximadamente 50 nm, el material prácticamente se funde incluyendo átomos de oxígeno, para formar ZnO; además, cuando el hexágono es de un orden de magnitud mayor (500 nm), la cantidad de material puede ser suficiente para formar núcleos de crecimiento de ZnO, haciendo crecer estructuras cristalinas en otra dirección en comparación con una capa metálica más delgada. Sin embargo, como se observa en el comportamiento del efecto de la temperatura en capas de 2mm de espesor de Zn, se observa que cuando el tratamiento térmico es de 500°C por 10 minutos la estructura cristalina es diferente que al tratarlo por 3 horas porque los procesos de nucleación y crecimiento cristalinos son distintos. De acuerdo con Rambu (2012), cuando el Zn metálico es oxidado a 400°C, el tiempo de oxidación juega un papel importante en la estructura cristalográfica y en las propiedades eléctricas, ya que a tiempos de tratamientos menores a 15 minutos se obtienen tamaños de cristal más pequeños que con tratamientos a mayor cantidad de tiempo, además la conductividad eléctrica es menor cuando el tiempo de tratamiento es mayor de 15 minutos.

5.2 Espectroscopia UV-Vis de películas de ZnO con distinto espesor

Una ventaja al utilizar capas menores a 600nm, es que después del tratamiento de oxidación térmica, estas son translúcidas, pudiéndose observar características ópticas en el modo de transmitancia (Figura 45). Las capas A1, 3M, 6M y 10M fueron estudiadas por espectroscopia UV-Vis con un barrido desde 200nm hasta 800nm de longitud de onda y se utilizó la ecuación de Tauc (Ghobadi, 2013) para calcular el “ancho de banda” mostrado en la Figura 46.

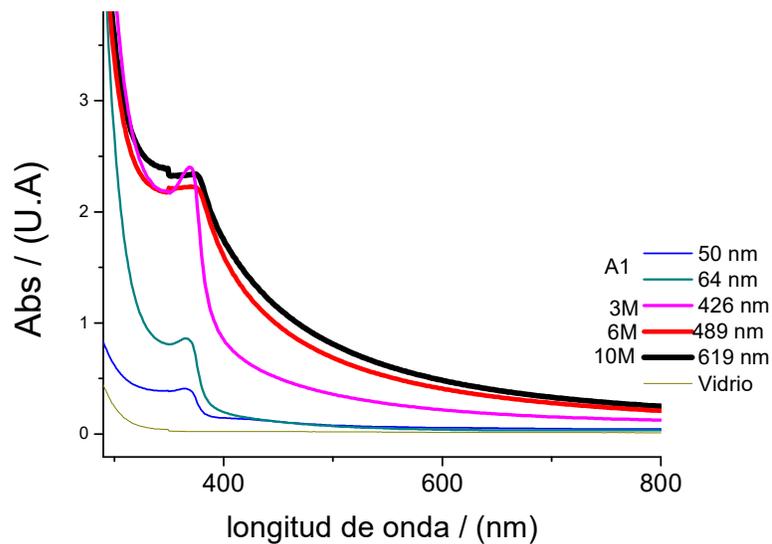


Figura 45. Espectro de absorción para películas de ZnO translúcidas

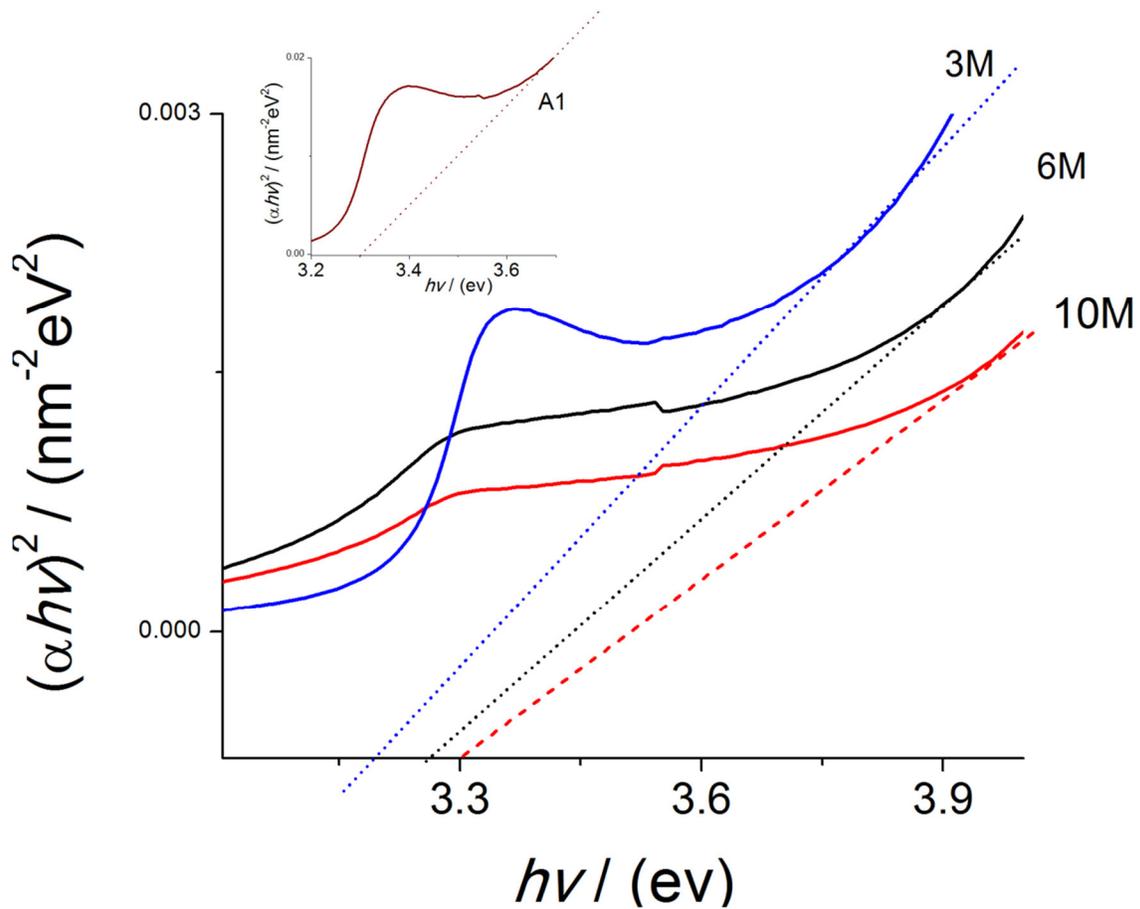


Figura 46. Cálculo de ancho de banda de capas de ZnO translúcidas.

Como se describió en la sección experimental, el sustrato utilizado en este trabajo fue vidrio comercial, el cual puede ser un obstáculo para medir adecuadamente el ancho de banda del material. Sin embargo, el band gap reportado para ZnO se puede encontrar en la literatura entre 3.27 (Nagarani y col., 2013) hasta el valor más comúnmente reportado de 3.37 (Khan, 2010; Pawar y col., 2013, Khranovsky, 2008; Comini y col., 2013 y Caglar y col., 2009). Sin embargo, aunque no se utilizó cuarzo, si se observó que la luz transmitida para cada curva fue distinta para cada longitud de onda. Mientras que la capa más delgada (A1) tuvo un porcentaje de luz transmitida mayor al 90% a longitudes de onda mayores a 400nm, el resto de las capas apenas alcanzaron un 50%. Es por eso que las curvas entre A1 y el resto de las capas son muy diferentes. Al momento de sobreponer las curvas se observa una tendencia a un aumento en el ancho de banda en función del espesor de ZnO. Puede ser muy discutible este método de cálculo de Ancho de

banda debido a que la asíntota que se utiliza puede ser muy arbitraria, y el analista puede utilizar el punto que más le parezca, por eso se sobreponen las curvas para observar la tendencia: es decir, aunque el valor exacto del Ancho de banda puede calcularse de una forma arbitraria, las curvas superpuestas si muestran una tendencia a la reducción de Ancho de banda en función del espesor. Esto puede deberse a diferentes fenómenos, como se observó en el estudio de la cristalografía de ZnO, el coeficiente de textura es diferente entre estas capas, por lo tanto el tamaño y la forma de los cristales modifican el ancho de banda tal como lo ha demostrado Brus (1984), en el que el tamaño del cristal está relacionado con el ancho de banda. Esta modificación en el ancho de banda también puede ser un efecto por el propio espesor que a mayor cantidad de material puede difractar mayor cantidad de luz, y no precisamente absorber la luz que es en lo que se basa teóricamente la técnica utilizada.

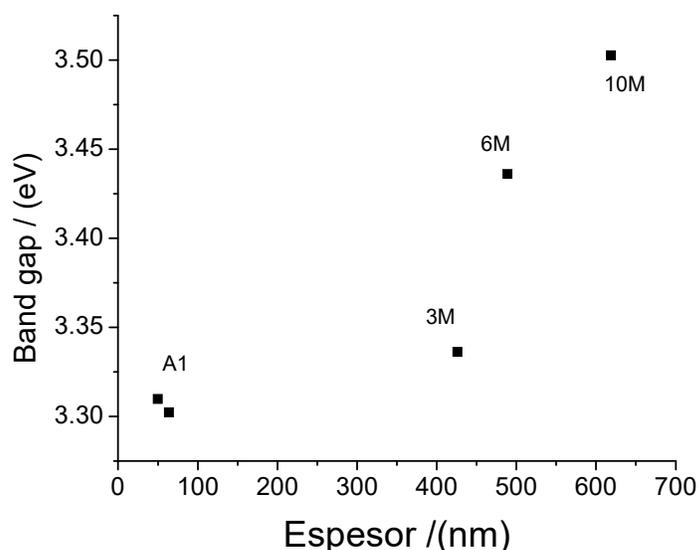


Figura 47. Band gap estimado para películas de ZnO de distinto espesor.

En la Figura 47, se muestra cómo el ancho de banda aumentó a medida que aumentó el espesor de las películas de ZnO. El efecto del espesor en la modificación del ancho de banda puede deberse al aumento en la concentración de portadores de carga (Benramache y col., 2014), esto se puede confirmar por el aumento en la conductividad del material.

También se intentó realizar espectroscopia Raman con capas de distinto espesor, pero esta técnica no fue útil para estudiar capas de

espesor menor a $1 \mu\text{m}$; esto puede deberse a la posibilidad de que el láser utilizado trabajó con una potencia baja debido al extendido tiempo de uso o por la cantidad tan pequeña de material que interactúa con el láser, basta recordar que solo uno de cada millón de fotones incidentes tiene una dispersión Raman.

Capítulo 6.

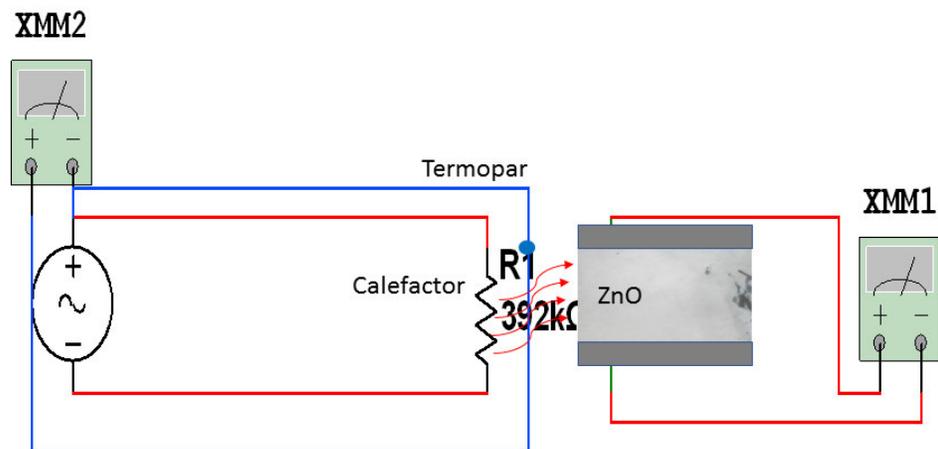
Sensado de etanol con películas basadas en ZnO

6.1. Implementación de experimentos de sensado de etanol con ZnO

El sensado de etanol con ZnO fue un procedimiento que se fue construyendo en base a diversas pruebas con el fin de mejorar la respuesta y obtener resultados repetibles basado en el diagrama de la Figura 48.

En un principio se tuvieron problemas técnicos para asegurar la conexión del instrumento de medición (Multímetro) con los contactos de las capas, ya que debe trabajarse con mucho cuidado para no dañar los contactos o romper los cables que se conectan a los contactos. Así como evitar la existencia de cortos circuitos, los cuales al principio resultaron comunes porque el elemento calefactor contenía una coraza de metal que fácilmente entraban en contacto con los cables conectados al instrumento de medición.

A)



b)

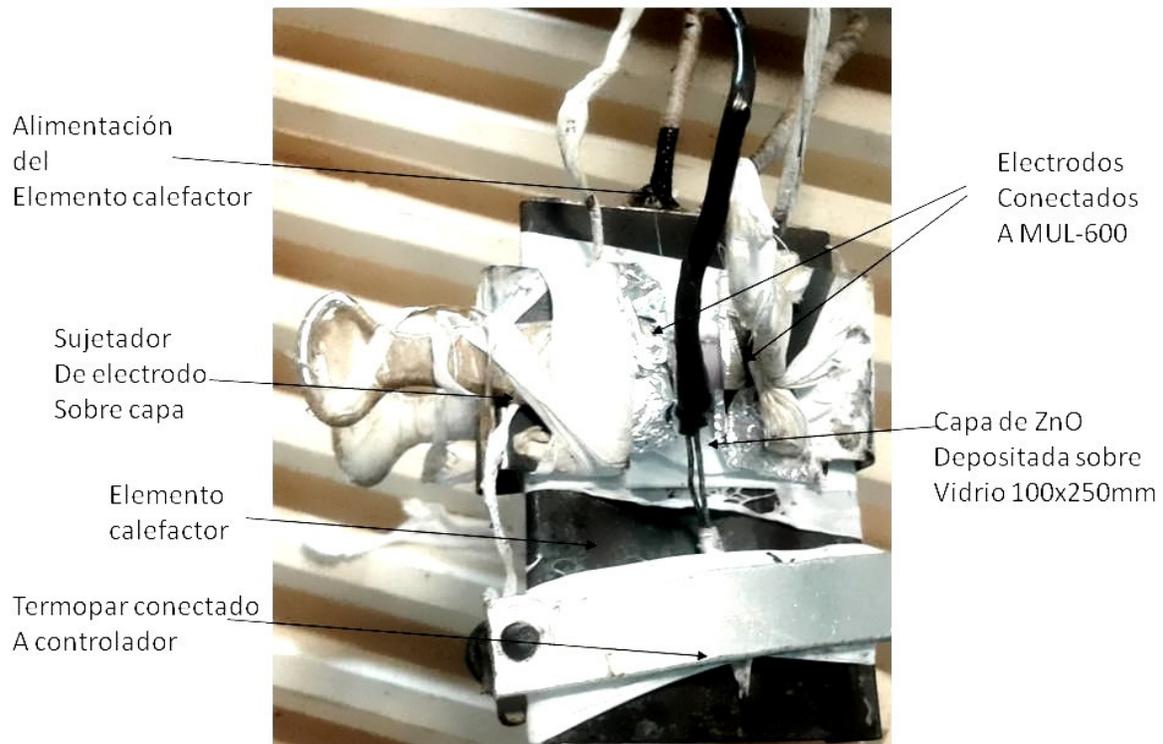


Figura 48. Diagrama a) y arreglo b) de sustrato con ZnO colocado sobre calefactor

El primer problema que se observó es que debido a la naturaleza del ZnO, la resistencia eléctrica del material es muy sensible a los cambios en la temperatura provocando que durante los ciclos de calentamiento-enfriamiento por la función on/off del calefactor, la resistencia eléctrica del material se modificara cada vez que el calefactor se enfriaba o calentaba, provocando incrementos y decrementos de resistencia eléctrica de forma consecutiva, tal y como se muestra en la Figura 49.

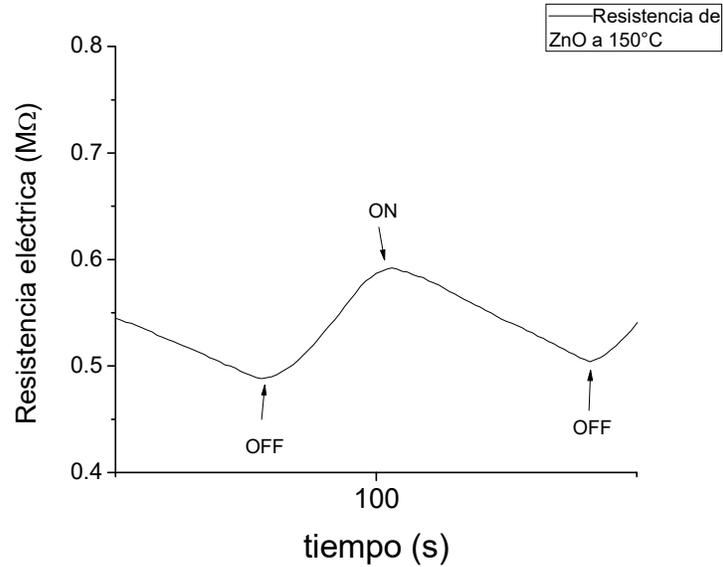


Figura 49. Comportamiento de la resistencia eléctrica de ZnO (3A550) manteniendo fija la temperatura a 150°C en el modo on/off del controlador de temperatura.

Debido a las variaciones por el sistema on/off de la resistencia eléctrica, el ruido de medición era mayor a la respuesta cuando se introducía etanol dentro de la cámara de sensado. El primer gran avance para determinar el comportamiento de las capas fue controlando las variaciones de temperatura utilizando el modo PID que disminuyó el cambio de la resistencia eléctrica por variaciones en la temperatura del calefactor (Figura 50).

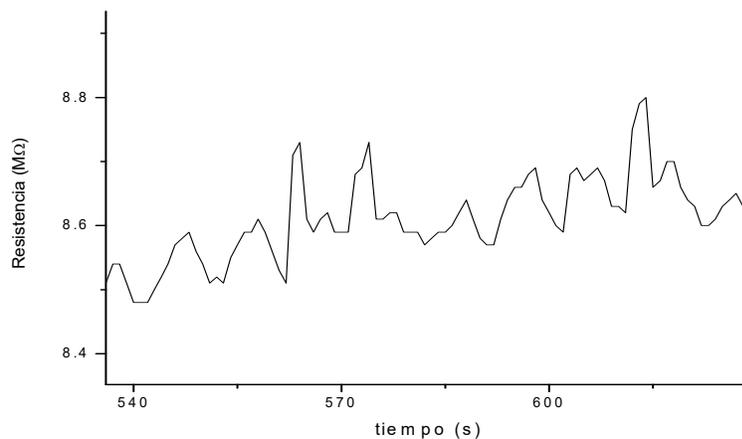


Figura 50. Variación en la resistencia eléctrica de ZnO con el calefactor en modo PID.

Una vez que se observó que la resistencia eléctrica del ZnO con el calefactor en modo PID resultó ser menor y periódica, se realizaron experimentos para evaluar la estabilidad de la resistencia eléctrica del ZnO. Se calentó el ZnO hasta una temperatura de 150°C y una vez estabilizada la resistencia eléctrica se enfrió el equipo hasta la temperatura ambiente y se volvió a calentar el ZnO para registrar modificaciones en la resistencia eléctrica. La resistencia eléctrica después del 1er, 2do, 3ro, 6to y 9no ciclo de calentamiento se muestra en la Figura 51.

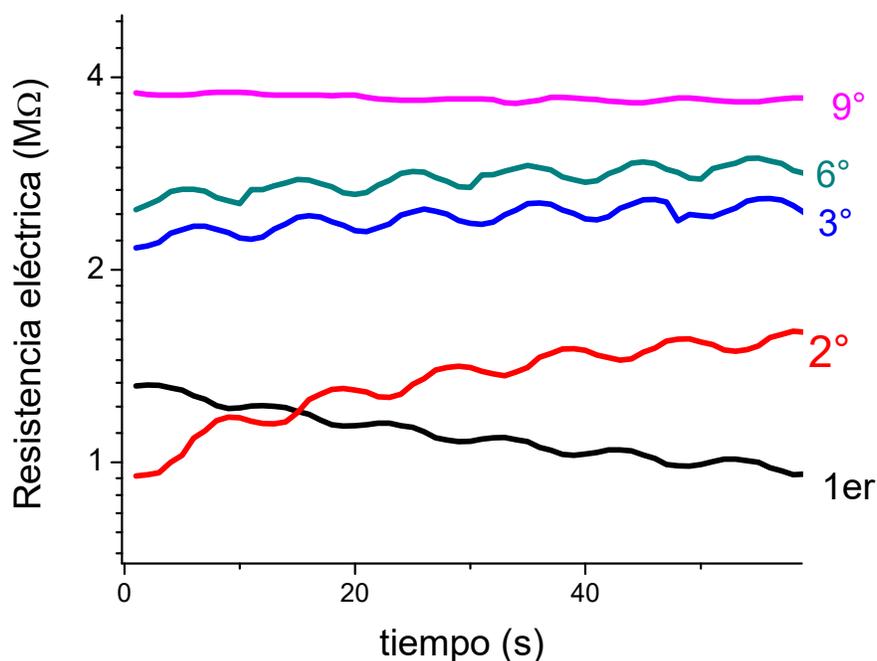


Figura 51. Comportamiento de la resistencia eléctrica de ZnO después de varios ciclos de calentamiento.

Como se observa en la Figura 51, con el paso del tiempo la resistencia eléctrica del material aumenta debido a la quimisorción de oxígeno que se descompone en la superficie del ZnO, modificando la cantidad de portadores de carga (Khranovsky y col., 2008). Tal y como se observa en la gráfica, a medida que aumenta el tiempo de uso, la diferencia entre ciclos es menor, y según Khranovsky y col., (2008) el material se vuelve más sensible para ser utilizado como sensor y con resultados reproducibles.

El sensado, como ya se explicó en la parte experimental consistió en monitorear la resistencia eléctrica y observar los cambios en la misma cuando se modifica el ambiente en el que se encuentra el material. En este caso se introdujo en la cámara de sensado vapor de etanol, que al estar en solución acuosa, también se introduce vapor de agua. Un experimento de sensado realizado con una película de ZnO de 600nm de espesor se comportó de la siguiente manera.

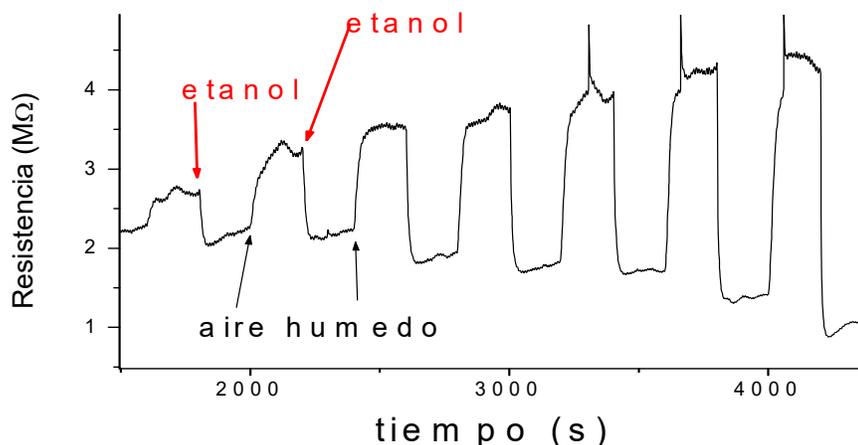


Figura 52. Comportamiento de la resistencia eléctrica de ZnO a 150°C al cambiar la composición del ambiente entre etanol y aire húmedo.

El comportamiento de la resistencia eléctrica de ZnO a 150°C (Figura 52) es acorde a lo reportado por la literatura, ya que la resistencia eléctrica disminuye abruptamente cuando el etanol entra a la cámara de sensado, y cuando se vuelve a introducir el aire húmedo, la resistencia eléctrica vuelve a aumentar hasta valores semejantes a los que tenía antes de introducir el vapor de etanol. Este comportamiento se repitió una y otra vez cada vez que se ingresaba vapor de etanol a la cámara de sensado, esto se debe a que existe un cambio en la concentración de las especies quimisorbidas modificando la anchura en la región de agotamiento (Roso y col., 2016).

El material se probó a diferentes temperaturas, pero a temperaturas menores de 150°C, la resistencia eléctrica no se podía medir por la resolución del multímetro utilizado, y a temperaturas mayores a 150°C se comenzaba a descomponer material plástico dentro de la cámara provocando errores de medición. Es por eso que se estableció como temperatura de trabajo 150°C y se construyeron gráficas como en la Figura 53 para películas de ZnO de distintas características. Cabe

mencionar que para los experimentos de sensado, sólo fueron útiles las películas donde se obtuvo la fase completa de ZnO, ya que aquellas que tenían Zn presente no presentaron cambios en la resistencia eléctrica por lo que se realizó un estudio en el comportamiento de películas de ZnO de distinto espesor, obtenidas a partir de depósitos de Zn de distinto espesor tratadas a 500°C por 10 minutos.

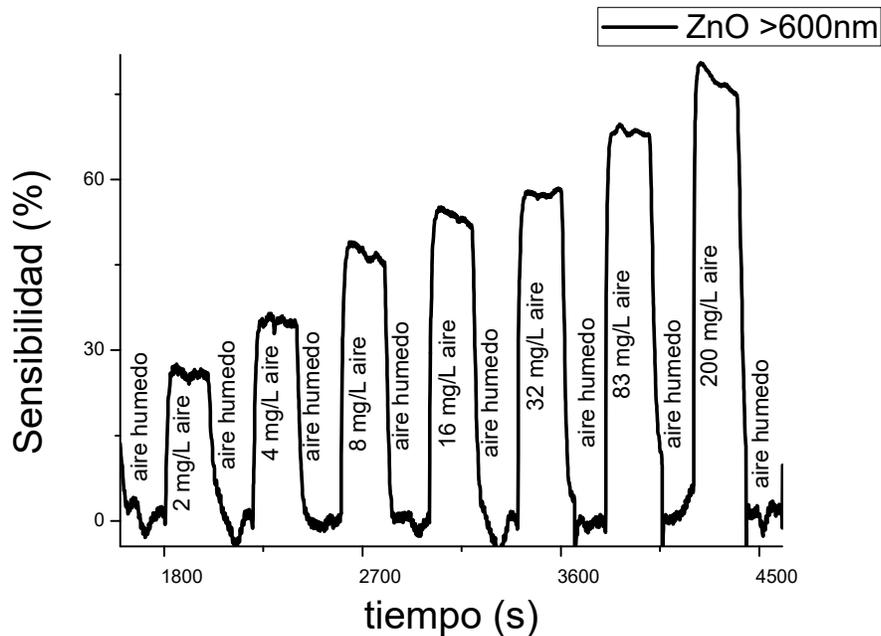


Figura 53. Experimento de sensado de una película de ZnO de 600nm de espesor a 150°C.

6.2 Efecto del espesor en el sensado de vapores de etanol

Se evaluó la sensibilidad de películas de ZnO de distinto espesor a 150°C a diferentes concentraciones de vapor de etanol. En la siguiente Figura se muestra el comportamiento de cada película. Se observa que la sensibilidad (S) de las películas se incrementó a medida que aumentó la concentración de etanol (C_{EtOH}), el comportamiento de la sensibilidad de la película A1, fue similar a la película 3M, mientras que el comportamiento de 6M y 10M fue distinto, sin embargo, todas las curvas se ajustan a la ley de potencia con la ecuación (Yamazoe y col., 2008)

$$S = aC_{EtOH}^n \quad (23)$$

Donde a y n son parámetros que pueden calcularse para el comportamiento de cada película (Figura 54) y que se muestran en el

Cuadro 6 con base en la línea de ajuste observada en la figura. Se muestra también el valor r^2 , un valor relacionado con el ajuste entre los valores experimentales y el modelo matemático de la ecuación 23.

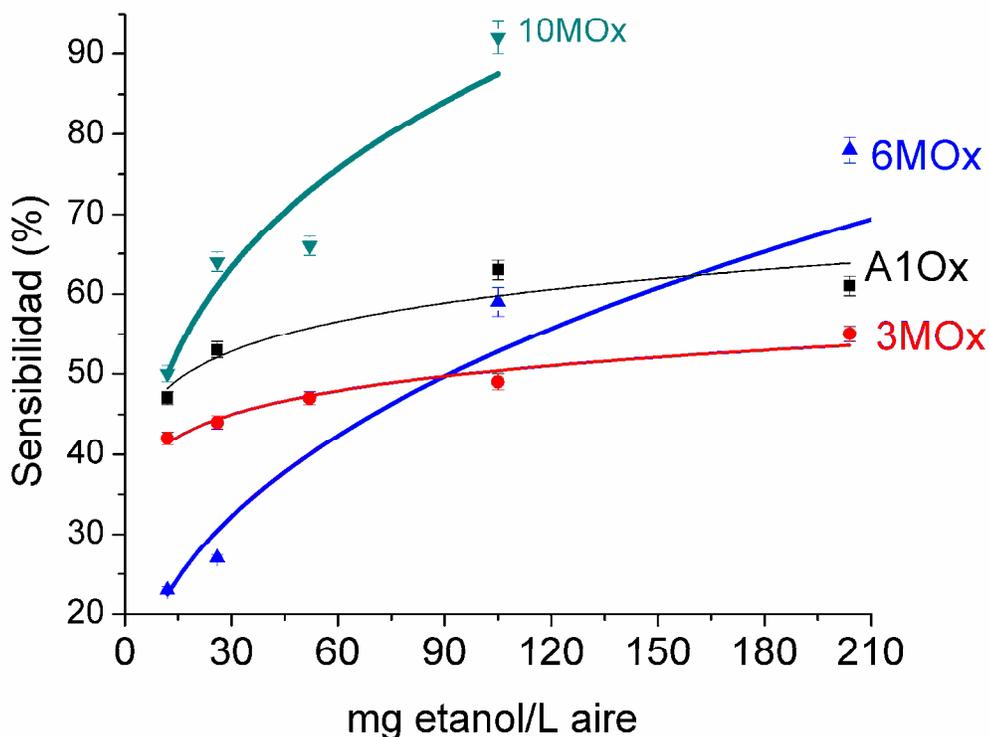


Figura 54. Comportamiento del sensado de películas de ZnO de distinto espesor a 150°C

Cuadro 6. Parámetros de sensado de películas de ZnO a 150°C de temperatura de trabajo.

Película	a	n	r^2	Límite de detección	Límite de saturación
A1	38.32	0.0951	0.8110	0.0004	40
3M	32.62	0.0938	0.9390	0.0006	30
6M	11.08	0.3405	0.8899	0.1306	80
10M	24.95	0.2726	0.877	0.0787	140

Los parámetros de las curvas son similares entre A1 y 3M con un valor de “ n ” cercano a 0.1, mientras que 6M tuvo el valor más alto de “ n ” y el valor más bajo de “ a ”. Además, se observa por el comportamiento de las curvas que “ n ” puede entenderse en qué tanto la respuesta cambia

con el cambio de la concentración de vapor de etanol y por lo tanto necesita incrementarse para obtener una mejor respuesta. Por otro lado, el valor “ a ” puede definirse, en este caso, como el ruido relacionado con la humedad o el oxígeno y, por lo tanto, “ a ” necesita tener el valor más bajo posible para distinguir al sensado de etanol de otros gases. Además, r^2 indica en qué tanto los valores experimentales se ajustan al modelo matemático de la ley de potencia, el cuál fue mayor para las películas más gruesas. La ley de potencia describe muy bien el comportamiento de las películas obtenidas porque relaciona la teoría de la conducción de electrones en un semiconductor con la dinámica de la reacción de adsorción de gases en la superficie del material. De acuerdo con lo observado por espectroscopia UV-Vis y por difracción de rayos X (DRX), el tamaño de cristal más pequeño tiende a tener una mejor capacidad de sensado, y este se puede obtener con el método propuesto a partir de películas metálicas de Zn de 570 nm de espesor con un tratamiento térmico a 500°C por 15 minutos, estas condiciones parecen ser críticas para la obtención de una estructura cristalina con buen comportamiento para el sensado.

También se calculó el límite de detección y el límite de cuantificación, aunque cabe señalar que debido al comportamiento que se ajusta a la ley de potencia, es difícil definir un límite adecuado porque estos se calculan cuando el comportamiento es lineal, por lo tanto, a partir de los datos que se ajustan a la ley de potencia se calculó como la cantidad de etanol que teóricamente alcanzaría una sensibilidad equivalente a la mitad de la calculada con el valor más bajo para cada serie de lecturas, es decir, si para A1 la sensibilidad más baja calculada fue de 38% para 10 mg/L, se calculó la concentración para el 19% de sensibilidad y así sucesivamente para cada película. Y para calcular el límite de saturación se calculó la diferencia de sensibilidad respecto a la concentración (dS/dC), y a su vez la concentración que equivale a el punto donde dS/dC es igual a 0.1 debido a los errores de medición. En los resultados se observan dos resultados positivos, por un lado, A1 y 3M tiene bajos límites de detección teóricos lo que significa que podrían utilizarse para detectar concentraciones menores a 1mg/L de aire seco, pero con la desventaja que a partir de 30 o 40 mg/L quedan saturadas. A diferencia de 6M y 10M cuyos límites de detección son mayores, lo cual es una desventaja para aplicaciones en las que se necesitan detectar concentraciones menores a 1mg/L, pero pueden detectar hasta el doble o el triple de concentración en comparación con

A1 y 3M. Estos datos revelan que el espesor inicial de las películas de Zn puede determinar las características de sensado al etanol, mejorándose la detección de concentraciones más bajas cuando el espesor es menor a 100nm, y aumentando el límite de saturación cuando el espesor es mayor a 600 nm. Estos resultados se deben a la cantidad de material que reacciona superficialmente con el etanol, ya que una menor cantidad de material expuesto en la capa es más susceptible a reaccionar con bajas concentraciones de etanol, mientras que una mayor cantidad de material necesita concentraciones más elevadas de etanol para reaccionar.

Comparado con otros estudios recientes como el de Roso y col.(2016), donde se evaluó la respuesta de ZnO depositado en substratos que definen la textura del material sensible, encontraron que la respuesta más grande con un valor de 5 (Calculado como R_{aire}/R_{EtOH}) a 500ppm de vapor de etanol a 250°C de temperatura de trabajo correspondiente a ZnO con los planos (002) y (101), cuando la temperatura de trabajo utilizada fue de 150°C, la respuesta es ligeramente mayor a 1. En el presente estudio, también se obtuvieron los mayores valores de sensibilidad cuando ZnO con los planos (002) y (101) (6M y 10M), con valores de sensibilidad de entre 70 y 90%, que para efectos de comparación equivaldrían a valores de respuesta de 3.3 y 10 respectivamente para concentraciones de entre 70 y 200ppm de etanol a una temperatura de trabajo de 150°C. Por lo tanto, el material obtenido en el presente trabajo es tan sensible como aquellos obtenidos con dopantes como oro, y depositados sobre electrodos interdigitados obtenidos por microelectrónica. Sin embargo, falta demostrar cómo la posición de los electrodos modifica la capacidad de sensado de las películas de ZnO, ya que los electrodos pueden estar por debajo de la película como en el trabajo de Roso y col. (2016), o por arriba de la película de ZnO como en el presente trabajo.

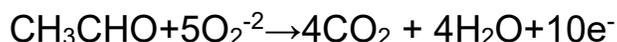
6.3 Mecanismo de sensado

La comunidad científica está de acuerdo que cuando el ZnO se expone a temperaturas por arriba de 150°C se adsorben iones de O⁻ en la superficie, y por arriba de los 200°C son los iones O₂⁻² y O₂⁻ los que se adsorben en la superficie del ZnO. Todos estos iones se extraen del

oxígeno presente en el aire al estar en contacto con la superficie de ZnO. Cuando el etanol se acerca a la superficie de ZnO también es adsorbido y sufre una reacción de oxidación como lo presenta la siguiente reacción:



Y a su vez el aldehído es descompuesto por los iones O_2^{-2}



Debido a que se generan electrones se logra incrementar la conductividad eléctrica por aumento en los portadores de carga en la superficie y, por lo observado en los experimentos de sensado, la resistencia eléctrica disminuye. Sin embargo, según lo estudiado por Wu y col.,(2013), existen “vacancias” para los iones oxígenos y para las moléculas de etanol en la superficie de ZnO en las cuáles ocurren procesos de adsorción-desorción. Wu y col.,(2013) no menciona si ocurre o no la descomposición del etanol, sin embargo el modelo coincide con el propuesto por Hongsith y col.(2010) en el que a través de la adsorción y desorción de etanol se justifica la sensibilidad de las estructuras de ZnO en presencia del etanol. Por lo que se puede observar en la literatura, aunque existen algunas certezas acerca del mecanismo de sensado, algunas dudas pueden surgir al respecto, como el papel que juega la porosidad del material, la presencia de dopantes, y exactamente el mecanismo de reacción, que hasta donde en la literatura se expone, los modelos propuestos no señalan con precisión cómo es que se forma el aldehído, el hidrógeno, el dióxido de carbono o el agua.

En el presente trabajo se evaluaron los cambios en la composición del etanol cuando se expone a la superficie de ZnO. Se tomó una muestra gaseosa de etanol de la cámara de sensado caliente sin la presencia de ZnO y con la presencia de una capa de ZnO, las muestras gaseosas se analizaron por medio de espectroscopia infrarroja.

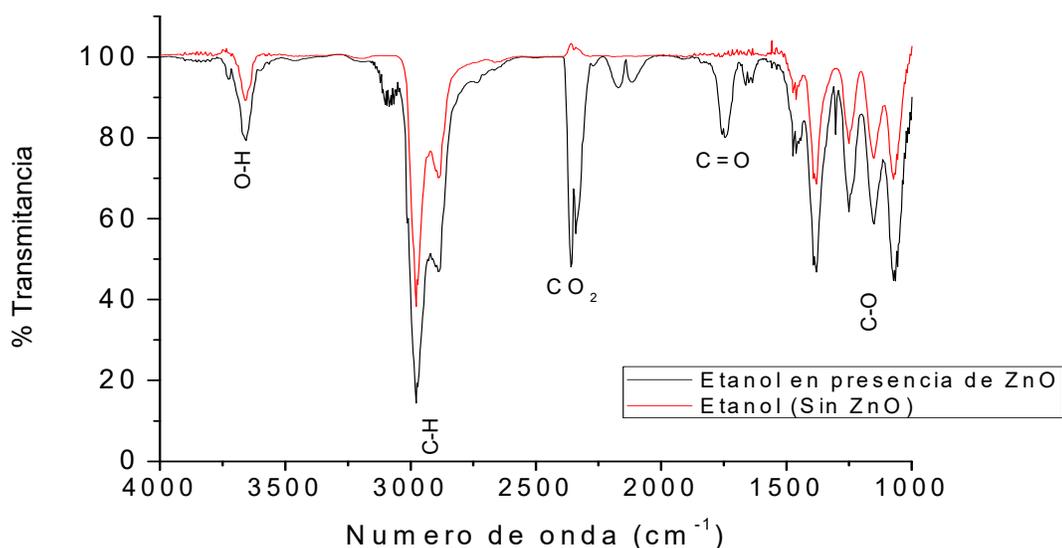


Figura 55. Espectroscopia infraroja de etanol antes y después de estar en contacto con una película de ZnO.

En la Figura 55 se observan en ambos espectros las bandas relacionadas con los enlaces C-H en la región de los $2800\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ y entre 1350 y 1500 cm^{-1} que pueden ser etanol o acetaldehído. Las regiones donde se observa una diferencia notable y atribuible a la descomposición del etanol es en la banda de los 2300 cm^{-1} correspondiente a un aumento en la concentración de CO_2 , y en 1700 cm^{-1} donde el doble enlace C=O se atribuye a la presencia de un aldehído. La modificación en el espectro es una clara muestra de un cambio químico del etanol en presencia del ZnO. Según las investigaciones de Xu y col. (2008), la conversión de etanol en acetaldehído está relacionada con la sensibilidad de las películas de ZnO, es decir que una mayor sensibilidad de una película de ZnO indica un mayor porcentaje de conversión de etanol en acetaldehído. Sin embargo, cuando se añaden partículas dopantes el fenómeno parece ya no ser correspondiente en esta relación porque sólo modifica electrónicamente la sensibilidad de la película activa.

Capítulo 7.

Estancia de investigación
en Universidad Rovira i
Virgili: Identificación de
Tequila con películas de
ZnO

Se realizó una estancia de investigación en la Universidad Rovira i Virgili con el objetivo de conocer cómo se pueden utilizar las películas de ZnO para identificar productos derivados de una mezcla de compuestos químicos. En el grupo MINOS se cuenta con una amplia experiencia en este tipo de proyectos, además de equipos e infraestructura especializada en el sensado de gases, algunas de las ventajas de los equipos que utilizan en el laboratorio visitado es la capacidad de monitorear la resistencia eléctrica de hasta 4 películas de ZnO al mismo tiempo dentro de una cámara de sensado. Es por esto y con el objetivo de incrementar e intercambiar experiencias en el área del sensado de gases que se planteó un problema a resolver como la identificación de Tequila que a continuación se describe.

7.1 Identificación de Tequila

En los últimos años, la exportación del Tequila, una bebida con denominación de origen se ha incrementado hasta 182.9 millones de litros, mientras que la producción ha disminuido en un 12% en el mismo periodo de México, es por esto que el consejo regulador del Tequila (www.crt.org.mx) persigue y castiga la falsificación y el fraude de esta bebida, sin embargo los casos de fraude siguen ocurriendo.

Favorablemente, la composición química es totalmente diferente por la naturaleza del producto. El Tequila está compuesto, además de agua y etanol, por una fracción volátil de 1-propanol, etilo acetato, 2-metil-1-propanol, 3-Metil-1-Butanol, 2-Metil-1-Butanol, 5-hidroximetil-2-formaldehído, 2-furaldehído (*Ceballos-Magaña; 2013*), entre otros compuestos. Toda esta mezcla y sus proporciones son completamente distintas a las bebidas fraudulentas que sólo contienen sabores artificiales obtenidas de sabor caramelo que provoca una sensación dulce. Aunque para la mayoría de personas, con un gusto entrenado, puede discriminar entre una bebida y otra, la nariz humana puede verse agotada y perder la sensibilidad. El uso de métodos cuantitativos y cualitativos puede ayudar a los compradores del producto de estar seguros de la autenticidad del producto. Algunos autores han utilizado métodos sofisticados que incluyen múltiples pasos como la extracción (Headspace), separación, cuantificación (HPLC, IRMS, SNIF-RMN, GC) (*León-Rodríguez y col., 2006*), seguido de un análisis de los datos, todos realizados por técnicos altamente especializados. Un método

alternativo, es el uso de un arreglo de sensores, cuya metodología es flexible para reducir costos de operación con la que se puede obtener alguna información global acerca de la autenticidad del Tequila.

Durante la estancia corta de investigación, se evaluó el arreglo de películas delgadas de ZnO para discriminar entre Tequila auténtico y una bebida sintética. Las películas de ZnO se obtuvieron por deposición física de vapor al vacío tratadas térmicamente en el laboratorio LIDMA con diferentes condiciones de tiempo y temperatura con el objetivo de obtener diferentes estructuras para utilizarlas en el sensado de la fracción volátil del Tequila. Los datos obtenidos en el sensado fueron tratados por análisis de componentes principales (PCA) y el uso de redes neuronales artificiales para entrenar el arreglo de las películas y discriminar entre las muestras.

7.2 Materiales y métodos

7.2.1 Muestras de Tequila

Las muestras de auténtico Tequila reposado fueron adquiridas en una tienda autorizada, todas con distinto precio y codificadas como (T1, T2, T3 y T4). La bebida sintética (SB) se obtuvo con una bebida cuyas características tales como el color, la zona de producción y la etiqueta pero de mucho menor precio.

7.2.2. Películas delgadas de ZnO

Las películas delgadas de ZnO se obtuvieron con la deposición física de vapor en el vacío, donde se obtuvieron películas metálicas de Zn sobre sustratos comerciales de alúmina con electrodos y calefactores incluidos que enviaron de MINOS. Los depósitos de Zn, se obtuvieron a través de un control muy estricto, ubicando a los sustratos de tal manera que se produjera un depósito uniforme y lo más delgado posible. Cinco películas de Zn metálico (Figura 55) fueron tratadas térmicamente con diferentes condiciones de tiempo (15, 70 y 180 minutos) y temperatura (415 y 600 °C) para inducir diferentes morfologías y estructuras cristalinas. Las películas delgadas de ZnO (Figuras 56,57,58 y 59) fueron codificadas como 600HS1 (600°C por 180 minutos), 600LS2 (600°C por 15 minutos), 507MS3 (507°C por 70 min), 415HS4 (415°C por 180 minutos) y 415LS5 (415°C por 15 min).



Figura 56. Zn metálico depositado sobre contactos interdigitados antes del tratamiento térmico.

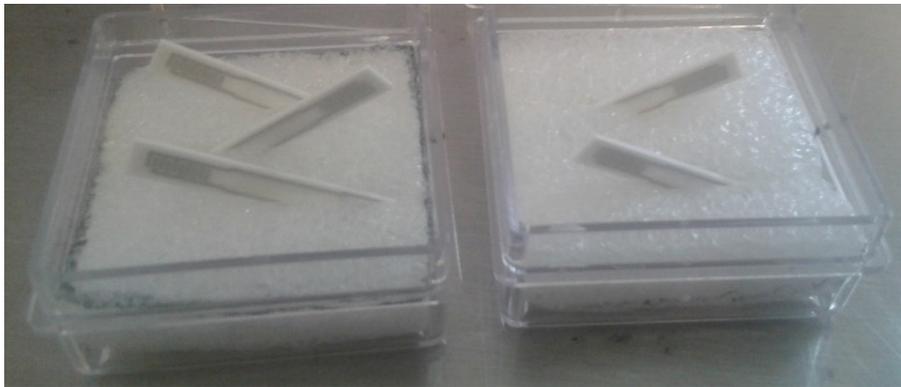


Figura 57. ZnO obtenido sobre contactos interdigitados.

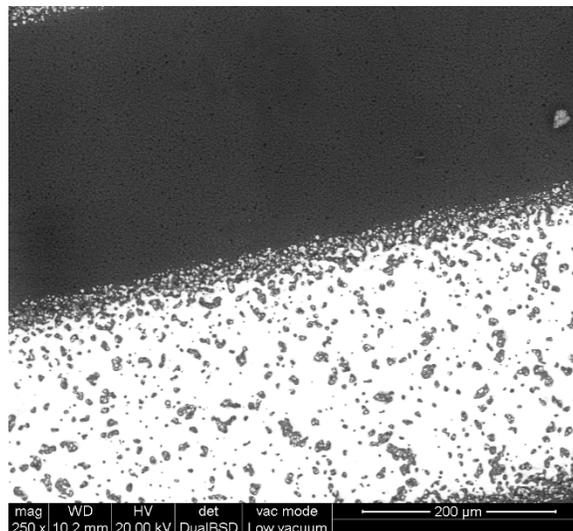


Figura 58. Micrografía del contacto interdigitado (más brillante) y la capa activa (más oscura).

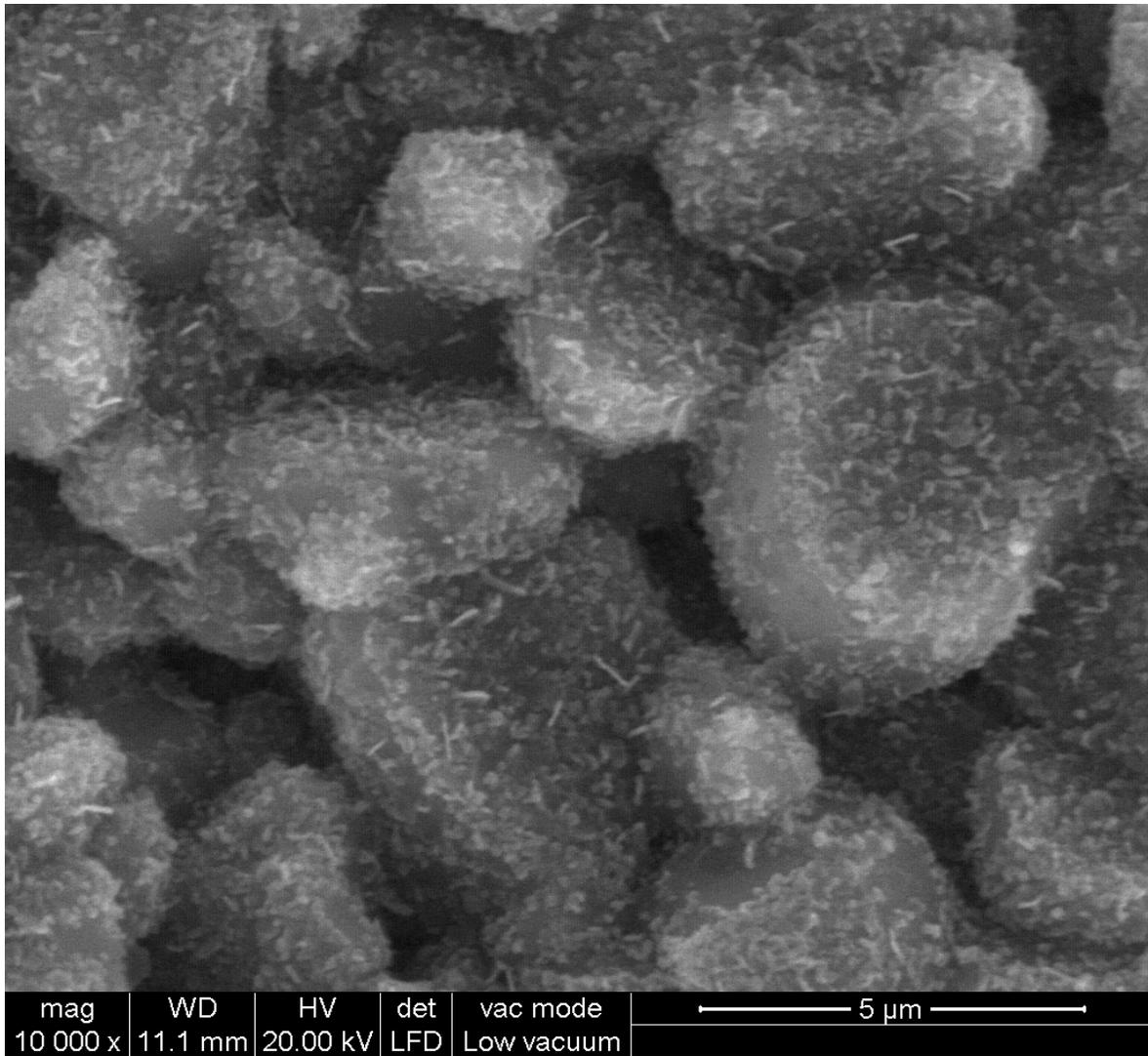


Figura 59. Micrografía del sensor 600HS1. Las partículas grandes de 5mm corresponde al substrato de Al₂O₃, las pequeñas partículas que las rodean corresponden a las estructuras de ZnO.

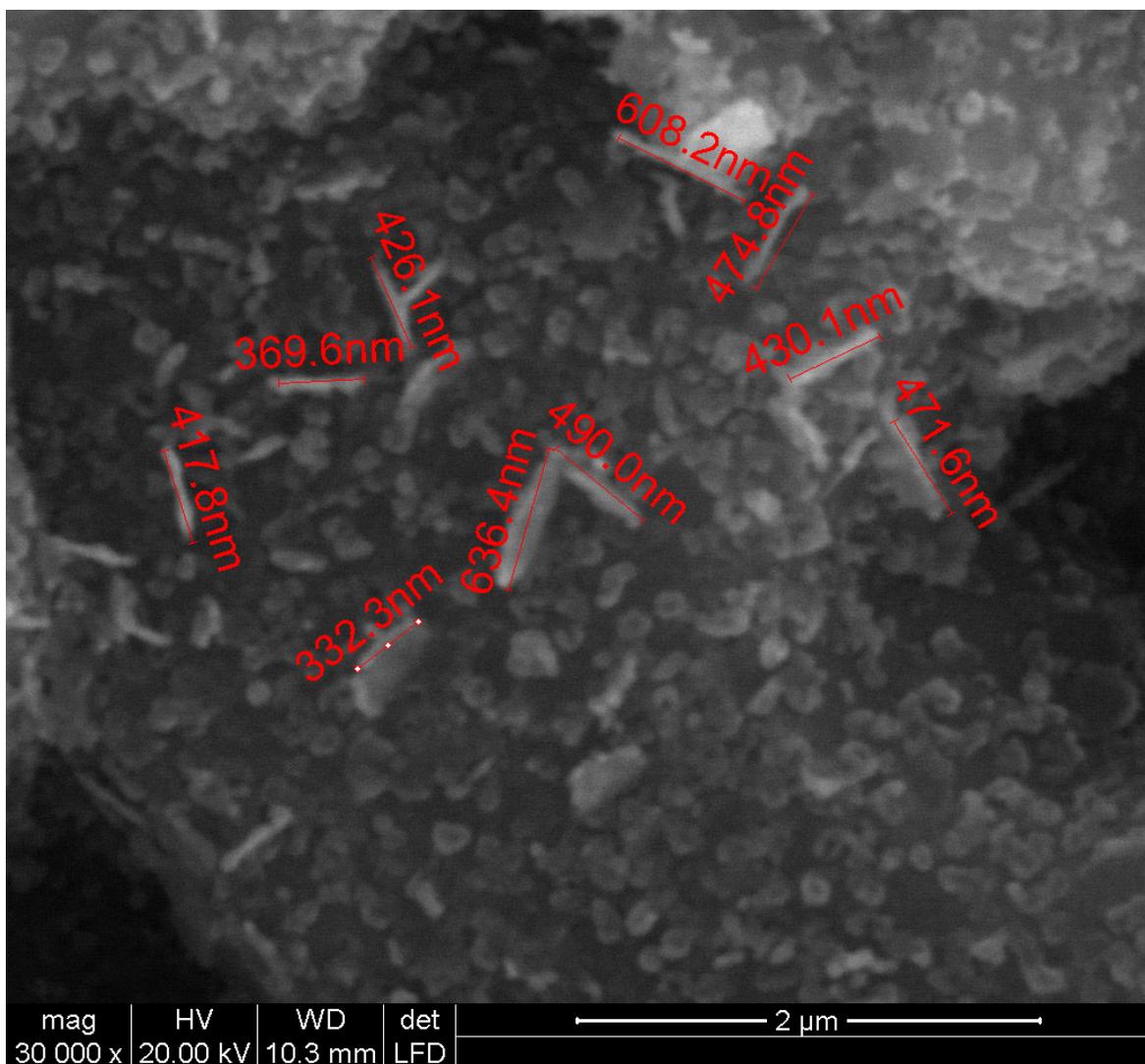


Figura 60. Micrografía de sensor 415LS5. Acercamiento para observar las estructuras de ZnO.

7.2.3 Pruebas de sensado

El sensado se realizó en una cámara de sensado MINOS con un flujo de aire seco sintético (100 mL/min). El primer paso de este trabajo consistió en conocer cómo respondían los sensores a etanol con el objetivo de conocer su comportamiento y para elegir la mejor temperatura de sensado. Un esquema general del sistema está en la Figura 60. Donde se muestra que el flujo de aire y gas es controlado por un sistema automatizado de flujo, y las películas de ZnO fueron expuestas al flujo de aire mientras se monitoreó la resistencia eléctrica.

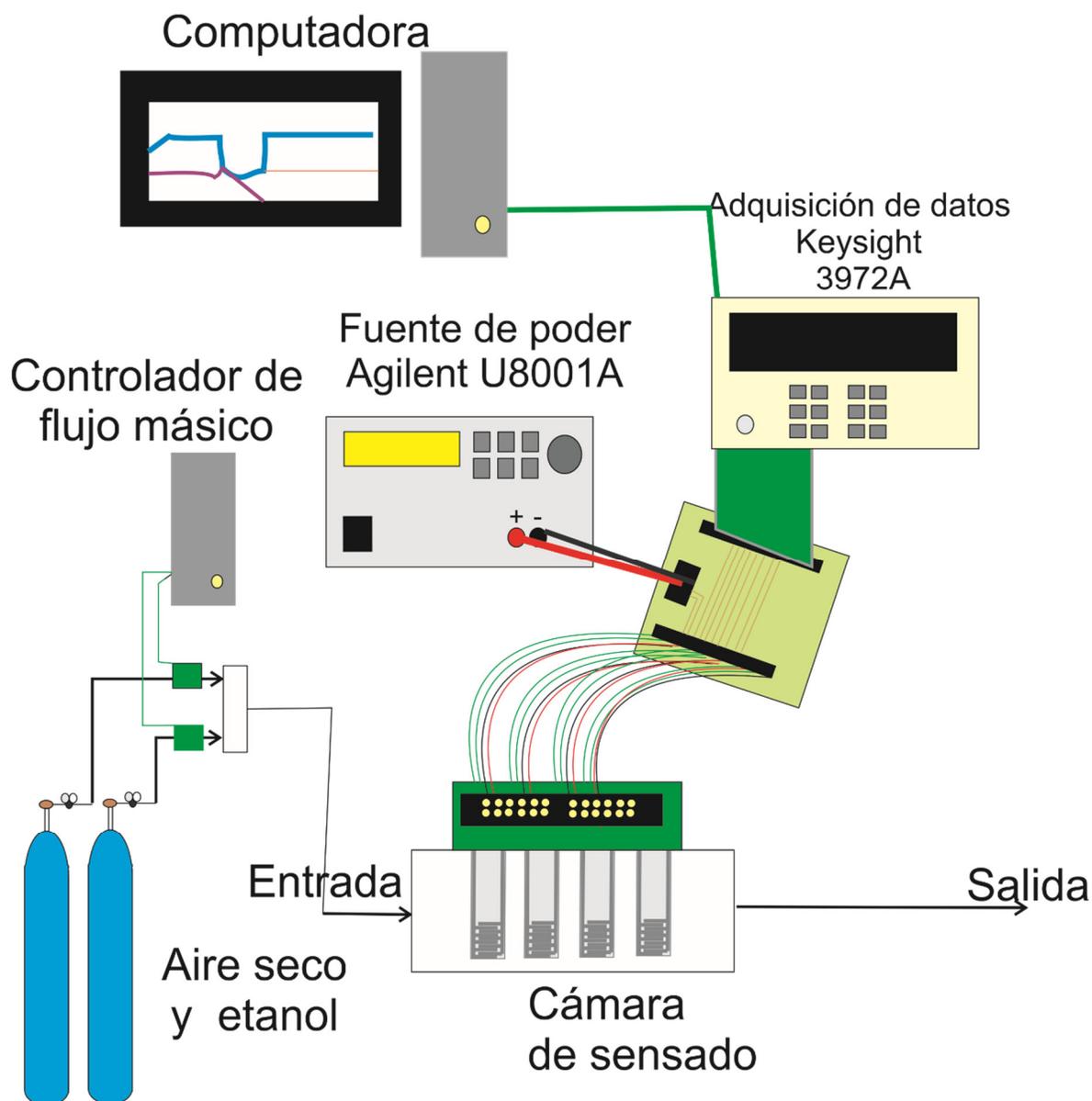


Figura 61. Esquema del sistema de sensado MINOS

Para sensar la fracción volátil de las muestras de Tequila, 150 μL del líquido fue goteado sobre una membrana de celulosa y expuesta a un flujo de aire seco por 9 minutos para reducir el contenido de agua y etanol y, con estas condiciones se determinó que el peso de la membrana era constante a temperatura ambiente. El resto de los volátiles que no se evaporan a 20°C, se retiran luego de que la membrana fuese colocada en un frasco a 50°C para desviar la fracción volátil de la membrana de celulosa hacia el sistema de sensado.

7.2.4 Análisis de datos

La resistencia eléctrica de las películas de ZnO disminuyó cuando el etanol entró en contacto y una vez que volvió a entrar aire, la resistencia se recuperó. Con los datos de sensibilidad para cada corrida experimental, se construyó una matriz de filas correspondientes a las muestras de Tequila cruzadas con columnas correspondientes a cada sensor, estos datos se analizaron por análisis de componentes principales (ACP), también un análisis de redes neuronales artificiales, ambos análisis fueron realizados con el software MATLAB. Para realizar el ACP se tomaron como respuesta la sensibilidad de cada uno de los sensores respecto al tipo de muestra leída por cuadruplicado eliminando aquellos datos que pudieron haber sido el resultado de una mala corrida experimental como no haber cerrado bien el bote que contenía la muestra o haber modificado el tiempo de sensado. Para el caso de las redes neuronales, consiste en utilizar un algoritmo que se va entrenando así mismo, por decir, una muestra al azar con los valores de sensibilidad proporcionados es agrupado a una de las muestras analizadas al azar, por ejemplo si la muestra 1, tiene las sensibilidades X, Y, Z y W, el programa al azar puede decir que se trata de la muestra 3, se verifica y si dice que NO, se descarta la opción 3, se prueba la 1 y si dice que YES, el programa aprende a relacionar a la muestra 1 con los valores X,Y,Z y W, y así sucesivamente para cada muestra. Después, virtualmente se simula qué porcentaje de resultados son correctos, que al final de cuentas es el valor que indicará qué tanto el arreglo de sensores es capaz de identificar una u otra muestra.

7.3 Discusión y resultados

7.3.1 Morfología de películas sensibles.

Las películas delgadas de ZnO fueron identificadas por microscopía electrónica de barrido (SEM). La morfología y el contenido de Zn y O identificado por EDX se presenta en la siguiente Figura.

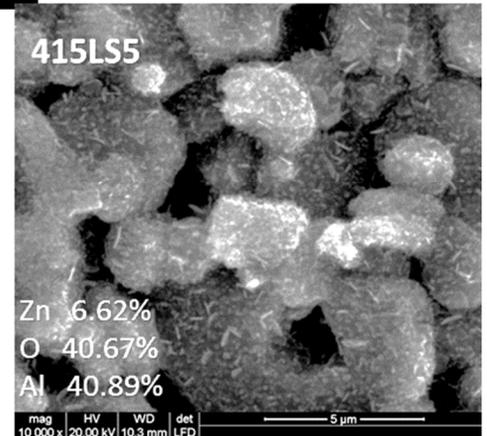
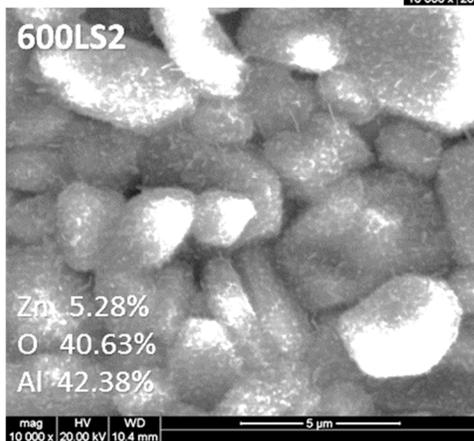
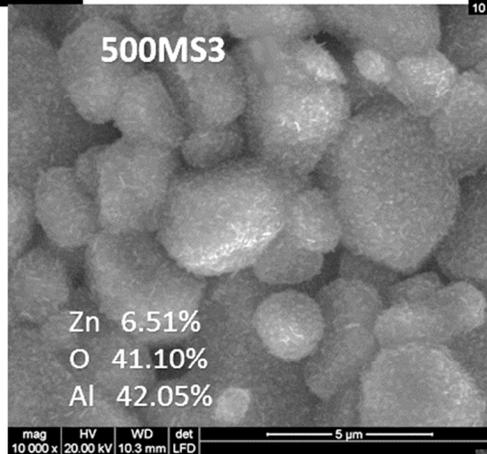
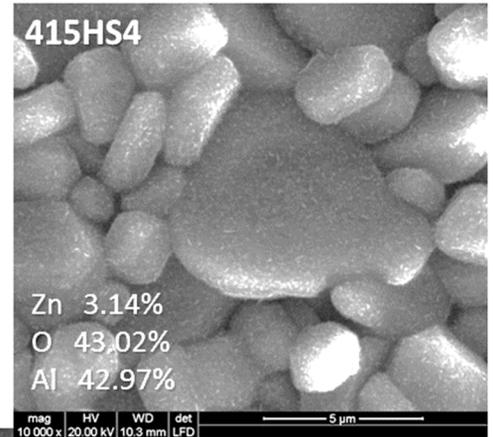
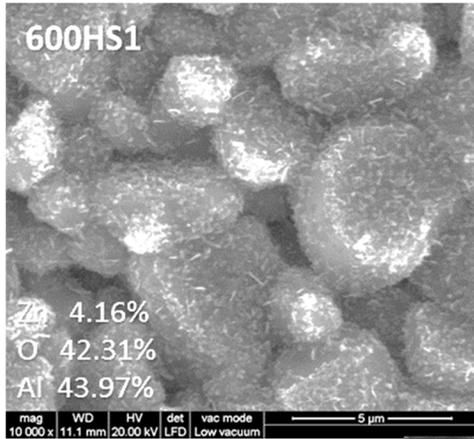


Figura 62. Microscopia SEM de las películas de ZnO depositadas sobre alúmina.

En la Figura 62 se observan conglomerados correspondientes al sustrato de alúmina $2 \mu\text{m}$, las estructuras de ZnO se encuentran rodeando al sustrato de manera uniforme y homogénea. Se observan morfologías de hilos y agujas. Se midió el tamaño de 50 estructuras y se calculó el tamaño promedio de las estructuras con su desviación estándar. Las estructuras de los sensores 600LS2, 415LS5 son en

promedio mayor a 300 nm, mientras que 600HS1 fue de 270, S3 y 415HS4 menores a 200 nm en promedio.

7.3.2 Sensado de etanol con películas de ZnO

Las películas de ZnO se calentaron hasta 200°C, una vez estabilizada la resistencia eléctrica se introdujo en la cámara de sensado una concentración conocida de etanol de 20 ppm por 15 minutos, y después se limpió la cámara con aire seco hasta alcanzar la resistencia eléctrica antes de introducir el etanol, luego se introdujeron 10 ppm y así sucesivamente hasta 5 ppm, después se apagó el equipo y se volvió a realizar el sensado para observar si los experimentos eran reproducibles. Como se observa en la Figura 63, el comportamiento es reproducible, aunque existe un ligero aumento en la resistencia eléctrica con el paso del tiempo por la quimisorción de oxígeno en la zona de agotamiento, la sensibilidad del material se mantiene prácticamente igual entre cada ciclo. Debido a las bajas temperaturas de oxidación térmica se decidió utilizar temperaturas por debajo de 200°C para evitar cambios en la estructura de la película de ZnO. Sin embargo, a temperaturas por debajo de 180°C, la sensibilidad disminuyó hasta niveles imperceptibles, por lo que se decidió trabajar a una temperatura constante de 200°C para el resto de los experimentos.

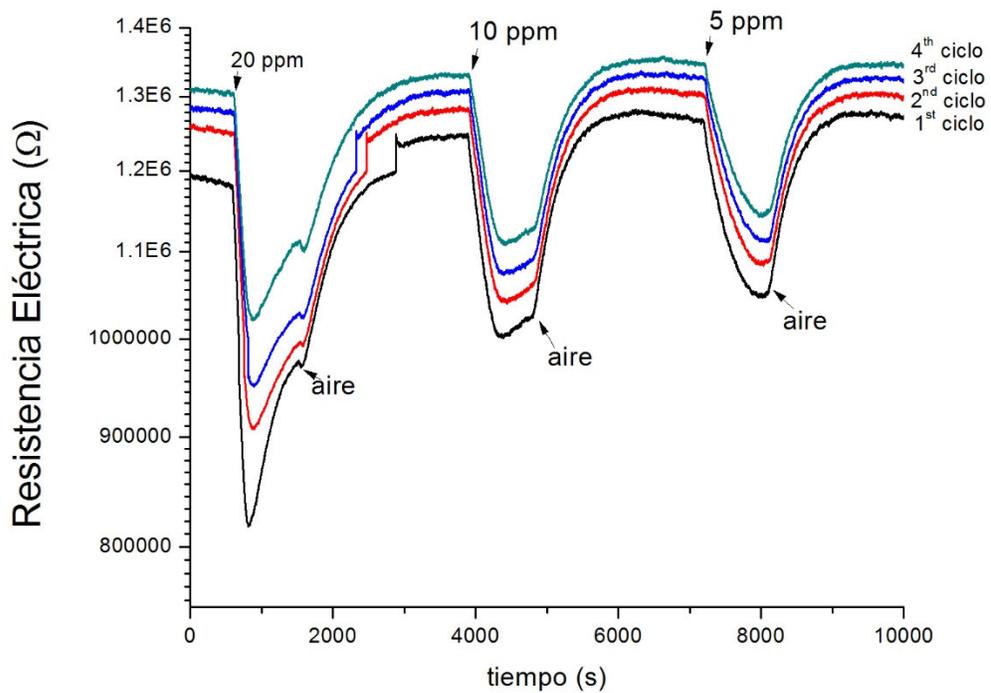


Figura 63. Comportamiento de una película de ZnO depositada sobre alúmina a través de 4 ciclos de sensado a 200°C de temperatura de trabajo.

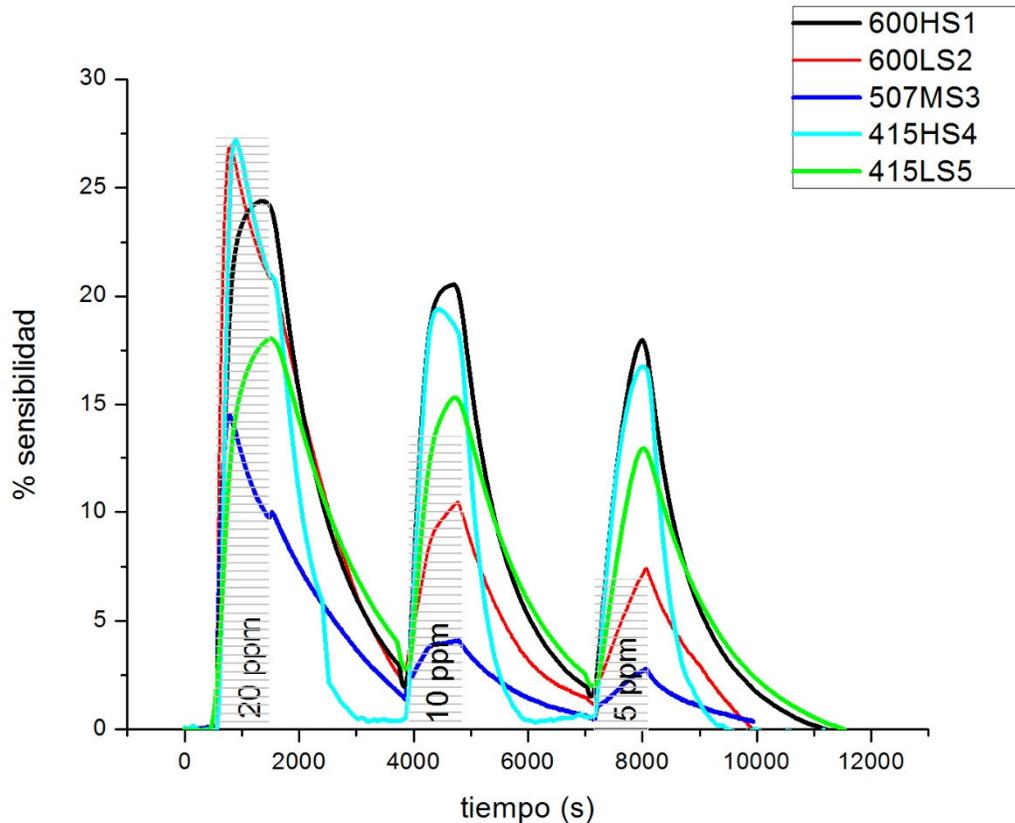


Figura 64. Sensado promedio de cinco sensores a distintas concentraciones de etanol a 200°C.

En la Figura 64 se muestra cómo respondieron en promedio los cinco sensores a las 3 distintas concentraciones de etanol en aire. Se observa que la mayor sensibilidad correspondió a las películas 600HS1 y 415HS4; por otro lado, 507MS3 fue la película menos sensible para todas las concentraciones utilizadas. También se evaluó la reproducibilidad y la desviación estándar para cada película, la cual no superó el 2.6% para ninguno de los casos. Las pruebas de sensado también se realizaron a 180 y 150°C, sin embargo, los resultados no mejoraron, la desviación estándar fue mayor, y el ruido presentado por 507MS3 fue mayor que la respuesta.

Con los datos analizados por SEM, se observó que existe una ligera relación entre el contenido de Zn/O y el tamaño de las estructuras con la sensibilidad de las películas de ZnO. En general se observa que existe una tendencia (Figura 65) por parte de las películas a tener una mayor sensibilidad en presencia del etanol, con aquellas cuya relación

Zn/O es menor, debido a que indica un mayor grado de oxidación por la inserción de átomos de oxígeno. El tamaño de la estructura parece tener un menor efecto en la mejora de la sensibilidad. Además, aquellas películas con mayor cantidad de átomos de oxígeno, corresponde a las películas oxidadas por el mayor tiempo de tratamiento térmico, esto está relacionado con el trabajo realizado por *Rambu (2012)* y *Katoch y col. (2013)*.

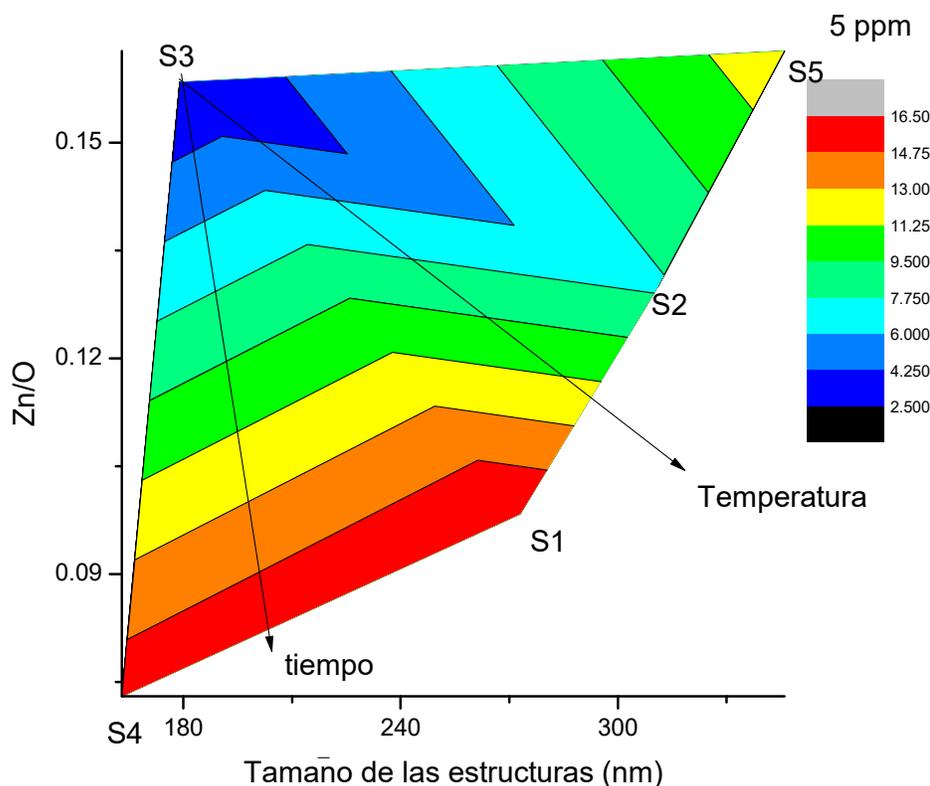


Figura 65. Comportamiento entre la sensibilidad a 5 ppm de etanol, el tamaño de las estructuras y el contenido de Zn/O.

7.3.3 Identificación de Tequila.

7.3.3.1 Análisis de componentes principales

Todos los sensores se utilizaron uno por uno para la identificación de tequila, pero 600HS1 y 415HS4 dieron prácticamente los mismos resultados, pues como se observa en la Figura, la sensibilidad de ambas

películas fue prácticamente la misma, indicando que cuando se utilizan tiempos elevados para el tratamiento térmico, la temperatura de tratamiento deja de ser un factor que determine las características cristalográficas del material, además de que el material es más sensible. Por lo tanto, se descartó el uso de 600HS1 y el resto de las películas se utilizaron todas al mismo tiempo para probar el arreglo en conjunto. La sensibilidad para cada experimento se muestra en la Figura 66. Donde cada barra representa la respuesta de cada sensor por la presencia de los volátiles del tequila o de la bebida sintética. Donde se observa que el sensor 415HS4 fue el más sensible, seguido de 507MS3, y el menos sensible es el sensor 600LS2. Por otro lado, las muestras de la bebida sintética produjeron respuestas de menos del 60%, mientras que el tequila produjo respuestas por arriba del 60% en el caso del sensor 415HS4.

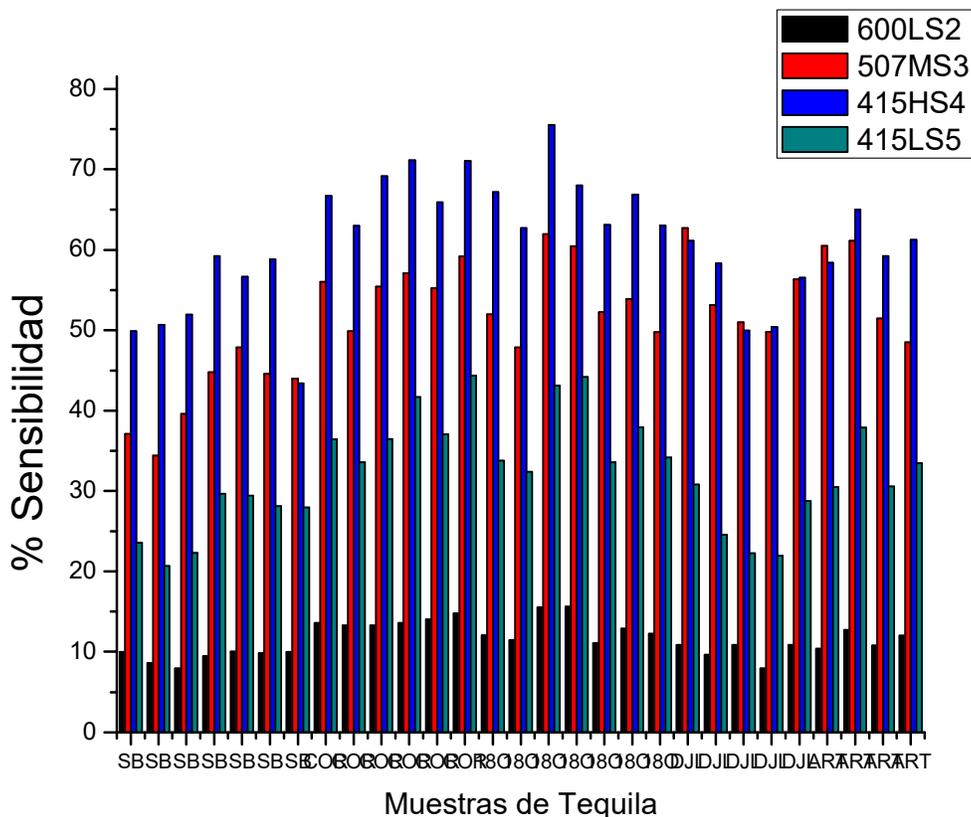


Figura 66. Sensibilidad para cada muestra y cada sensor a 200°C.

Debido a la gran cantidad de datos, se puede utilizar la herramienta estadística de PCA (Figura 67), que reordena los datos en base a dos nuevos ejes que se denominan “componentes principales” que con base a la desviación estándar en un nuevo diagrama bidimensional, cada punto representa el comportamiento de cada muestra analizada en función del comportamiento general de cada sensor. El primer componente principal en el eje horizontal (PC1) distribuye la variación total de los datos en un 84.5%, mientras que el segundo componente principal en el eje vertical(PC2) distribuye un 10.1% más, en total agrupan un 94.6% de la variación total de los datos, además los sensores 600LS2, 415HS4 y 415LS5 presentaron información redundante, mientras que 507MS3 aportó información adicional, es decir que el experimento podría repetirse con el 94.6% de los datos similares si se utilizara 507MS3 y cualquier otro sensor. Las muestras de bebidas sintéticas se relacionaron con los valores positivos del primer componente principal y negativos del segundo componente principal, ubicándose en el cuadrante IV (en sentido antihorario), mientras que las bebidas auténticas se ubicaron entre los cuadrantes I y III. Esta distribución espacial se puede atribuir a la composición química de los volátiles y por lo tanto es una evidencia de que el arreglo de sensores utilizado es capaz de identificar una bebida sintética semejante al Tequila. El resto de los tequilas se confunden entre ellos debido a que la composición química es muy semejante con diferencias en la proporción de los compuestos volátiles.

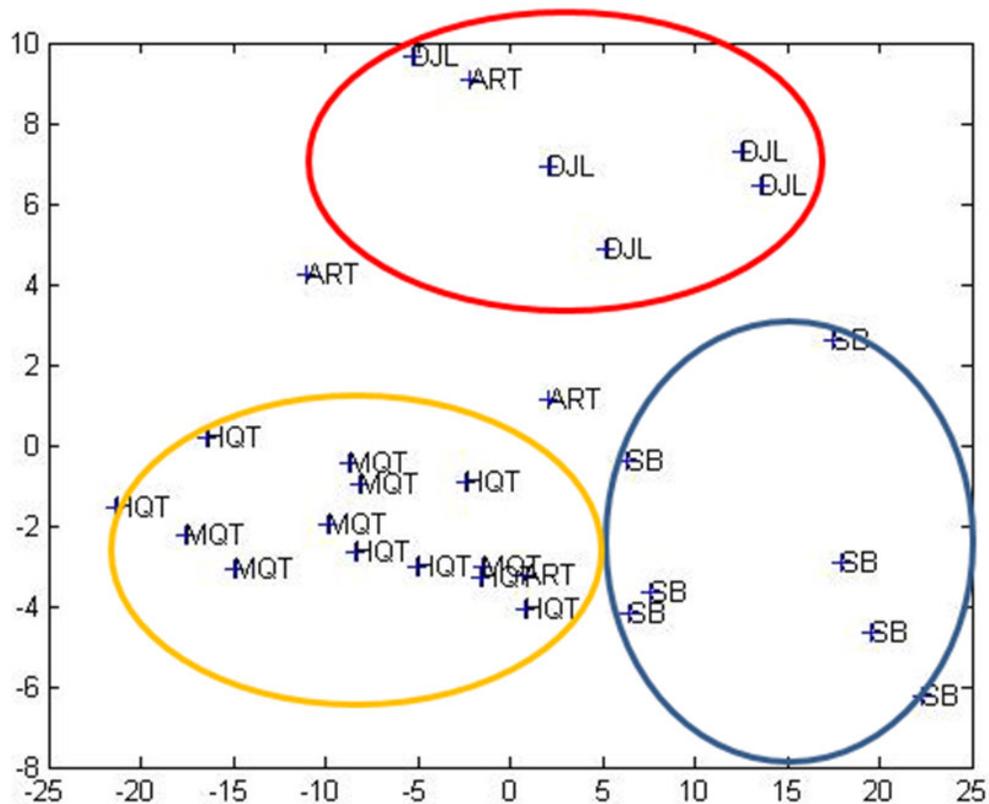


Figura 67. PCA. Cada punto representa una muestra, los ejes corresponden a los componentes principales de un nuevo arreglo de los datos. En el PCA se observa que la bebida sintética (SB) se agrupa en el cuadrante IV, mientras que el resto de tequilas auténticos se ubican entre los cuadrantes I y III.

7.3.3.2 Redes neuronales

Otro método para identificar cualitativamente un grupo de muestras es a través del uso de una red neuronal. Lo que hacen los programas computacionales es crear una especie de algoritmo a través de los datos experimentales, para identificar qué tipo de muestra es. Para lograr este objetivo, la red neuronal se “entrena” para que identifique con qué datos es una muestra u otra. Por ejemplo, si el dato experimental es 34%, y la red dice que corresponde a la muestra A, y si es cierto, el programa aprende a relacionar ese valor con la muestra, así sucesivamente, si el valor aumenta hasta que la muestra es B, se va creando un algoritmo para identificar cuándo es A o B.

Cinco muestras fueron validadas, y en un 86% de las veces la red identificó correctamente si la bebida era tequila o no. Comparando con

otros estudios que utilizan herramientas más complejas como la extracción y análisis por “headspace”, la clasificación correcta fue de un 88%, por lo tanto, los resultados obtenidos en el presente trabajo son muy buenos, comparando el análisis sencillo del presente trabajo con el grado de conocimiento técnico que debe tenerse en herramientas analíticas tan delicadas como la cromatografía de gases (Ragazzo-Sánchez y col., 2004; Ceballos-Magaña y col., 2013).

7.4 Conclusión

Con un arreglo de películas de ZnO se puede identificar y clasificar entre un tequila y su contraparte sintética. El método y el arreglo desarrollado es una técnica fácil que reduce la complejidad y el costo de este tipo de análisis.

Conclusiones

Respecto a las metas planeadas al inicio del doctorado, hemos observado que el proceso de oxidación del Zn metálico puede ser controlado y las características del ZnO obtenido depende de las condiciones iniciales del Zn, tales como la morfología del Zn metálico, el espesor del depósito metálico y las condiciones de oxidación (tiempo, temperatura, y otras no estudiadas como la presión atmosférica, la composición química del ambiente bajo el que se hace la oxidación).

Las condiciones iniciales de oxidación impactaron en la morfología, el grado de oxidación y la cristalografía del material obtenido, las cuáles pueden tener un efecto final en la capacidad de sensado.

La capacidad de sensado al etanol es un parámetro que puede ser modificado por todas las variables anteriormente mencionadas, ya que, según las condiciones de oxidación, una película gruesa de ZnO puede tener o no mejor sensibilidad que una película delgada de ZnO. Además, la capacidad tecnológica para controlar variables como el área de sensado (substratos interdigitados), la temperatura de sensado (calefactores), el monitoreo simultáneo de la respuesta de los sensores marca una importante pausa para mejorar las características en el sensado.

En el trabajo desarrollado a lo largo de los tres años de doctorado en la presente tesis se observaron diversos temas de investigación que pueden desarrollarse en función de aquellos tópicos que sean de mayor interés para la comunidad científica. Si bien es complicado abordar desde un punto de vista nuevo el tema del ZnO como material sensor, debido a la extensa literatura, si observamos características interesantes en la obtención del mismo. En principio, consideramos que el comportamiento físico y químico del Zn metálico de espesor nanométrico es un tema poco abordado y que puede generar interés en función de las posibilidades de modificarlo con tratamientos más sofisticados. También el control sobre el espesor en la deposición de capas metálicas es un punto a favor para considerar la deposición física de vapor al vacío como un método sencillo para la obtención de este material con características que pueden variarse, así como para la obtención de capas multimetálicas.

Otro punto que puede abordarse con los conocimientos aportados por esta tesis es cómo se ve afectada la sensibilidad a otros gases además del etanol con el objetivo de ver si este material puede modificarse para

aumentar la selectividad de algún analito en especial. Sin embargo, al final del trabajo se observa cómo este material puede utilizarse para procesos de identificación rápidos y sencillos. Si bien, los resultados no son 100% confiables, la combinación de películas de este material con otros materiales puede mejorar la identificación de un producto de importante interés comercial como el Tequila.

Bibliografía

- Acuña-Avila P.E., López R., Viguera-Santiago E., Hernández-López S., Camacho-López M., Ornelas-Gutierrez C., Antunez W. (2015). Effect of thermal treatment on Zn nanodisks. *AIP Advances*, 5, 067109.
- Bian, H. Q., Ma, S. Y., Li, F. M., & Zhu, H. B. (2013). Influence of ZnO buffer layer on microstructure and Raman scattering of ZnO:Ag film on Si substrate. *Superlattices and Microstructures*, 58, 171–177.
- Brus, L. E. (1984). Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of Chemical Physics*, 80(9), 4403.
- Caglar, Y., Ilican, S., Caglar, M., Yakuphanoglu, F., Wu, J., Gao, K., Xue, D. (2009). Influence of heat treatment on the nanocrystalline structure of ZnO film deposited on p-Si. *Journal of Alloys and Compounds* 481, 885–889.
- Cao, G. (2004). *Nanostructures & nanomaterials*. (Imperial College Press, 1er Ed.).
- Ceballos-Magaña, S. G., De Pablos, F., Jurado, J. M., Martín, M. J., Alcázar, Á., Muñoz-Valencia, R. Izquierdo-Hornillos, R. (2013). Characterization of tequila according to their major volatile composition using multilayer perceptron neural networks. *Food Chemistry* 136, 1309–1315.
- Ceballos-Magaña, S.G., Pablos, F. De, Jurado, J.M., Martín, M.J., Alcázar, Á. R., Muñoz-Valencia, R., Gonzalo-Lumbreras, R., Izquierdo-Hornillos, R. (2013). Characterisation of tequila according to their major volatile composition using multilayer perceptron neural networks, *Food Chemistry* 136 1309–1315.
- Charpentier, C., Prod'homme, P., Maurin, I., Chaigneau, M., & Roca i Cabarrocas, P. (2012). X-Ray diffraction and Raman spectroscopy for a better understanding of ZnO:Al growth process. *EPJ Photovoltaics*, 2(2011), 25002.

- Chen, S. J., Liu, Y. C., Ma, J. G., Zhao, D. X., Zhi, Z. Z., Lu, Y. M., Fan, X. W. (2002). High-quality ZnO thin films prepared by two-step thermal oxidation of the metallic Zn. *Journal of Crystal Growth* 240, 467–472.
- Comini, E., Baratto, C., Concina, I., Faglia, G., Falasconi, M., Ferroni, M., Sberveglieri, G. (2013). Metal oxide nanoscience and nanotechnology for chemical sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 179, 3–20.
- Consulta en la página <http://www.statista.com/statistics/264878/world-production-of-zinc-metal/> el 22/08/2016
- Contreras, U., Barbosa-García, O., Pichardo-Molina, J.L., Ramos-Ortíz G., Maldonado, J.L, Meneses-Nava, M.A., Ornelas-Soto, N.E., López-de-Alba, P.L. (2010) Screening method for identification of adulterate and fake tequilas by using UV-VIS spectroscopy and chemometric, *Food Research. International*. 43 2356–2362.
- Creighton, J. A., & Withnall, R. (2000). The Raman spectrum of gallium metal. *Chemical Physics Letters*, (August), 311-313.
- Dong, Z. W., Zhang, C. F., Deng, H., You, G. J., & Qian, S. X. (2006). Raman spectra of single micrometer-sized tubular ZnO. *Materials Chemistry and Physics* 99(1), 160-163.
- Dubowski, K. M. (1979). Breath-Alcohol Simulators: Scientific Basis and Actual Performance. *Journal of Analytical Toxicology*, 3(5), 177–182.
- Garland, C.W; Nibler, J.W; Shoemaker, D.P. (2009). Experiments in physical chemistry, 8th Edition. McGraw-Hill Higher Education.
- Ghobadi, N. (2013). Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. *International Nano Letters* 3(1), 2.
- Grant, W. B., Schulz, H., Hübner, S., Pelzi, J. (1973). Investigation of $k=0$ Phonons in Bi, Cd, Mg and Zn by Raman Scattering. *Physics of state solidi (b)* 60, 331-340.

- Gu, C., Shanshan, L., Huang, J., Shi, C., & Liu, J. (2013). Preferential growth of long ZnO nanowires and its application in gas sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 177, 453–459.
- Gupta, R. K., Shridhar, N., & Katiyar, M. (2002). Structure of ZnO films prepared by oxidation of metallic zinc. *Materials Science in Semiconductor Processing* 5(1), 11–15.
- Hongsith, N., Wongrat, E., Kerdcharoen, T., & Choopun, S. (2010). Sensor response formula for sensor based on ZnO nanostructures. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 144(1), 67–72.
- Katoch, A., Sun, G. J., Choi, S. W., Byun, J. H., & Kim, S. S. (2013). Competitive influence of grain size and crystallinity on gas sensing performances of ZnO nanofibers. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 185, 411–416.
- Katoch, A., Sun, G., Choi, S., Byun, J., Kim, S.S. (2013) Competitive influence of grain size and crystallinity on gas sensing performances of ZnO nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical* 185, 411–416.
- Khan, A. (2010). Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures. *Materials and Society* 4(1), 5-9.
- Khanlary, M. R., Vahedi, V., & Reyhani, A. (2012). Synthesis and characterization of ZnO nanowires by thermal oxidation of zn thin films at various temperatures. *Molecules* 17(5), 5021–5029.
- Khranovskyy, V., Eriksson, J., Lloyd-Spetz, A., & Yakimova, R. (2008). Oxygen absorption effect on the sensitivity and material stability of ZnO nanostructured films. *2008 IEEE Sensors*, 874–877.
- Kong, J., Fan, D., & Zhu, Y. (2012). Synthesis and Raman spectra of hammer-shaped ZnO nanostructures via thermal evaporation growth. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15(3), 258-263.
- Kropschol, S. J., & Doebrich, J. L. (2011). *Zinc — The Key to Preventing Corrosion*. Tomado del sitio http://pubs.usgs.gov/fs/2011/3016/pdf/fs_2011_3016.pdf

- León-Rodríguez, A. De., González-Hernández, L, Barba, A.P., Rosa, D., Escalante-Minakata, P., López, P. (2006). Characterization of Volatile Compounds of Mezcal , an Ethnic Alcoholic Beverage Obtained from Agave salmiana Characterization of Volatile Compounds of Mezcal , an Ethnic Alcoholic Beverage Obtained from Agave salmiana. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 1337–1341.
- Li, Y.-J., Li, K.-M., Wang, C.-Y., Kuo, C.-I., & Chen, L.-J. (2012). Low-temperature electrodeposited Co-doped ZnO nanorods with enhanced ethanol and CO sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161(1), 734–739.
- Liewhiran, C., & Phanichphant, S. (2007). Influence of Thickness on Ethanol Sensing Characteristics of Doctor-bladed Thick Film from Flame-made ZnO Nanoparticles. *Sensors*, 7(2), 185–201.
- Ma, X., & Zachariah, M. R. (2009). Oxidation Anisotropy and Size-Dependent Reaction Kinetics of Zinc Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry C* 113 14644–14650.
- Martínez, O., Hortelano, V., Jiménez, J., Plaza, J. L., De Dios, S., Olvera, J., Mass, J. (2011). Growth of ZnO nanowires through thermal oxidation of metallic zinc films on CdTe substrates. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(17), 5400–5407.
- Morkoc, H., & Ozgür, O. (2009). General Properties of ZnO. Del libro *Zinc Oxide: Fundamentals, materials and device technology*.
- Mortezaali, A., & Moradi, R. (2014). The correlation between the substrate temperature and morphological ZnO nanostructures for H₂S gas sensors. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 206, 30–34.
- Mridha, S., & Basak, D. (2007). Effect of thickness on the structural, electrical and optical properties of ZnO films. *Materials Research Bulletin*, 42(5), 875–882.
- Murty, B. S., Shankar, P., Baldev, R., Rath, B., & Murday, J. (2013). *Nanoscience Nanotechnology*. (Springer, Ed.).

- Nagarani, N., Smgcw, P., & Vasu, V. (2013). Structural and Optical Characterization of ZnO thin films by Sol- Gel Method, 2(May), 19–21.
- Pandya, H. J., Chandra, S., & Vyas, a. L. (2012). Integration of ZnO nanostructures with MEMS for ethanol sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161(1), 923–928.
- Pawar, R. C., Lee, J.-W., Patil, V. B., & Lee, C. S. (2013). Synthesis of multi-dimensional ZnO nanostructures in aqueous medium for the application of gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 187, 323–330.
- Penn, R.L., Banfield, J.F. (1998). Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals. *Science* 281, 969-971.
- Qi, W. H., & Wang, M. P. (2004). Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* 88, 280–284.
- Ragazzo-Sanchez, J. A., Chalier, P., Chevalier, D., & Ghommidh, C. (2006). Electronic nose discrimination of aroma compounds in alcoholised solutions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 114(2), 665–673.
- Ragazzo-Sanchez, J., Chalier, P., Chevalier, D., Calderonsantoyo, M., & Ghommidh, C. (2008). Identification of different alcoholic beverages by electronic nose coupled to GC. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134(1), 43–48.
- Rambu, A.P. (2012). The influence of oxidation time on the properties of oxidized zinc films, *Superlattices Microstructures* 52, 577–584.
- Rambu, A. P. (2012). The influence of oxidation time on the properties of oxidized zinc films. *Superlattices and Microstructures*, 52(3), 577–584.
- Reddy, a J., Kokila, M. K., Nagabhushana, H., Rao, J. L., Shivakumara, C., Nagabhushana, B. M., & Chakradhar, R. P. S. (2011). Combustion synthesis, characterization and Raman studies of

- ZnO nanopowders. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 81(1), 53-8.
- Roso, S., Güell, F., Martínez-Alanis, P. R., Urakawa, A., & Llobet, E. (2016). Synthesis of ZnO nanowires and impacts of their orientation and defects on their gas sensing properties. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 230, 109–114.
- Seiyama T, Kato A, Fujishi K, Nagatani M. (1962) A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. *Analytical Chemistry* 34, 1502–3.
- Shante, V. K. S., & Kirkpatrick, S. (2006). An introduction to percolation theory. *Advances in Physics* 8732, 325-357.
- Singh, O., & Singh, R. C. (2012). Enhancement in ethanol sensing response by surface activation of ZnO with SnO₂. *Materials Research Bulletin*, 47(3), 557–561.
- Singh, R. C., Singh, O., Singh, M. P., & Chandi, P. S. (2008). Synthesis of zinc oxide nanorods and nanoparticles by chemical route and their comparative study as ethanol sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 135(1), 352–357.
- Sun Y-F, Liu S-B, Meng F-L, Liu J-Y, Jin Z, Kong L-T. (2012) Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review. *Sensors (Basel)* 12, 2610–31.
- Sun, Y.-F., Liu, S.-B., Meng, F.-L., Liu, J.-Y., Jin, Z., Kong, L.-T., & Liu, J.-H. (2012). Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review. *Sensors*, 12(3), 2610–2631.
- Vallee, B. L., & Galdes, A. (1984). The metallochemistry of zinc enzymes. *Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology* 56, 283-430.
- Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D., & Gao, R. (2010). Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 10(3), 2088–106.

- Wang, J. G., Tian, M. L., Kumar, N., & Mallouk, T. E. (2005). Controllable template synthesis of superconducting Zn nanowires with different microstructures by electrochemical deposition. *Nano Letters*, 5(7), 1247–1253.
- Wiśniewska, P., Dymerski, T., Wardencki, W., & Namieśnik, J. (2015). Chemical composition analysis and authentication of whisky. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(11), 2159–66.
- Wu, R.-J., Lin, D.-J., Yu, M.-R., Chen, M. H., & Lai, H.-F. (2013). Ag@SnO₂ core–shell material for use in fast-response ethanol sensor at room operating temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 178, 185–191.
- Xu, J., Han, J., Zhang, Y., Sun, Y., & Xie, B. (2008). Studies on alcohol sensing mechanism of ZnO based gas sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 132(1), 334–339.
- Yamazoe, N. (1991). New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 5, 7–19.
- Yamazoe, N.; Shimano, K. *Sensors Actuators B Chem*, 2008, 128, 566-573
- Wold, S., Esbensen, K. I. M., & Geladi, P. (1987). Principal Component Analysis, 2, 37–52.
- Zhang X.T, Liu Y.C, Zhi Z. Z, Zhang J. Y, Lu Y. M, Shen D. Z, Xu W, Zhong G. Z, Fan X. W, K. X. G. (2001). Resonant Raman scattering and photoluminescence from high-quality nanocrystalline ZnO thin films prepared by thermal oxidation of ZnS thin films. *Journal of Applied Physics D:Applied physics*, 34, 3430-3433.
- Zhang, R., Yin, P.-G., Wang, N., & Guo, L. (2009). Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods. *Solid State Sciences*, 11(4), 865-869.
- Zhao, J., Hu, L., Wang, Z., Zhao, Y., Liang, X., & Wang, M. (2004). High-quality ZnO thin films prepared by low temperature oxidation of metallic Zn. *Applied Surface Science*, 229(1–4), 311–315.

Anexos:

Artículos publicados



Effect of thermal treatment on Zn nanodisks

Pedro E. Acuña-Avila, Roberto López, Enrique Viguera-Santiago, Susana Hernández-López, Marco Camacho-López, Carlos Ornelas-Gutierrez, and Wilber Antunez

Citation: *AIP Advances* **5**, 067109 (2015); doi: 10.1063/1.4922214

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4922214>

View Table of Contents: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/adva/5/6?ver=pdfcov>

Published by the *AIP Publishing*

Articles you may be interested in

[Noble metal nanodisks epitaxially formed on ZnO nanorods and their effect on photoluminescence](#)
Appl. Phys. Lett. **101**, 043122 (2012); 10.1063/1.4739516

[The Effects of UV Treatment on Thermal and Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of ZnO Thin Film Transistor](#)
AIP Conf. Proc. **1399**, 895 (2011); 10.1063/1.3666664

[Effect of thermal treatment on the performance of ZnO based metal-insulator-semiconductor ultraviolet photodetectors](#)
Appl. Phys. Lett. **97**, 031116 (2010); 10.1063/1.3467204

[Low-energy exciton states in a ZnO cylindrical nanodisk](#)
J. Appl. Phys. **104**, 094310 (2008); 10.1063/1.3006134

[Effects of thermal treatment on the formation of the columnar structures in ZnO thin films grown on p - Si \(100\) substrates](#)
J. Appl. Phys. **100**, 013526 (2006); 10.1063/1.2214366

The advertisement features a row of computer monitors in a library setting, each displaying the cover of the journal 'Computing: Science & Engineering'. The covers show a colorful, abstract pattern. The journal title 'Computing' is in a large, bold, orange font, with 'SCIENCE & ENGINEERING' in a smaller, black font below it. At the bottom of the advertisement, the text 'AIP'S JOURNAL OF COMPUTATIONAL TOOLS AND METHODS. AVAILABLE AT MOST LIBRARIES.' is written in a large, white, sans-serif font. The AIP logo is visible in the bottom right corner of the advertisement.

Effect of thermal treatment on Zn nanodisks

Pedro E. Acuña-Avila,^{1,a} Roberto López,¹ Enrique Viguera-Santiago,¹
Susana Hernández-López,¹ Marco Camacho-López,¹
Carlos Ornelas-Gutierrez,² and Wilber Antunez²

¹Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA). Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México. Paseo Colón esquina Paseo Tollocan C.P. 50120, Toluca, Estado de México, México

²Centro de investigación en Materiales Avanzados S. C. (CIMAV). Miguel de Cervantes N° 120. C.P. 31109. Chihuahua, Chihuahua, México

(Received 13 April 2015; accepted 24 May 2015; published online 2 June 2015)

Metallic Zn nanodisks with hexagonal morphology were obtained onto glass substrate under vacuum thermal evaporation. A thermal characterization of Zn nanodisks showed a lower oxidation temperature than source powder Zn. Different thermal treatment on Zn nanodisks played an important role on the morphology, crystal size and surface vibrational modes of ZnO. The growth of ZnO nanoneedles started at the edge of metallic zinc hexagonal structures according with SEM images, the higher temperature the longer needles were grown. XRD diffractogram confirmed the wurtzite structure of ZnO with metallic nuclei. A wide band between 530 and 580 cm^{-1} of Raman scattering corresponded at surface vibrational modes not observed at higher temperature. © 2015 Author(s). All article content, except where otherwise noted, is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported License. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4922214>]

I. INTRODUCTION

It is well known that a lot of oxide metallic semiconductors like SnO_2 , TiO_2 and ZnO can be useful in electronic devices as gas sensors¹⁻³ due to changes on electrical conductivity when they are exposed to reducing or oxidizing gases. ZnO have some advantages like thermal and chemical stability and band energy gap 3.37 eV.⁴ Most common synthesis of ZnO have a totally oxidation phase without Zn metallic, this occurs either by chemical methods,⁵⁻⁷ electrochemical^{8,9} or sputtering.^{10,11} Due to the lack of heterojunctions in a completely oxidized phase, ZnO is usually doped with metals to improve sensing performance¹²⁻¹⁴ because of catalytic effect and oxidation resistance. ZnO nanostructures have a higher surface area for sensing with different morphologies according with the methods and used conditions like needles,¹⁵ belts,⁴ wires¹⁶ or rods¹⁷ among others, where very thin structures could have better sensing performance because of greater depletion layer effect.¹³

Furthermore, there are a lot of reports in which Zn metallic thick films are oxidized with thermal treatment, but a lot of them do not take to account that treatments on films upper than 500°C induce fragile layers that break easily due to thermal expansion coefficient,²² useless on sensors devices. To our knowledge, there is a lack of information about Zn nanostructures as precursor of ZnO because of the melting point of metallic source (419°C). We used a lower temperature range (150-350 °C) with different stages of heating for thermal oxidation than used in other papers that range between 400 and 900°C¹⁸⁻²¹ because melt metallic zinc could form other uncontrollable morphologies. Finally, when a lower temperature is used is possible to obtain ZnO with good cristalinity and strong UV emission.²² The aim of this work was to evaluate the effect of thermal oxidation at low temperature on metallic Zn nanostructured film isothermally and with heating rate.

^aCorresponding author: pacunaa004@alumno.uaemex.mx



II. EXPERIMENTAL

A. Zn deposition

It was used 250 mg metallic Zn powders from distinct purity (99.995% and 98%, both Aldrich). Zn powders were placed in a molybdenum boat (Mo), once the pressure of the vacuum chamber was pumped to 3×10^{-6} Torr, the Zn powders were heated with electrical current with a rate of 3 Amp/min until 124 Amp and maintained for 60 min to generate hot zinc vapor. The hot zinc vapor condensed onto substrates at 88 mm of distance on glass 15 mm x 25 mm washed with xylene, acetone and ethanol in ultrasonic bath for 10 minutes.

B. DSC and TGA of Zn and Zn deposition

Thermo gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were done to analyze physical and chemical properties of Zn films compared with Zn powders (SDT Q 600 TA) on N_2 (99.999 %) and O_2 (99.999 %) with heating rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$ with a flow of carrier gas of 100 mL/min.

C. Thermal treatments

Two kinds of heating were used to study the effect of thermal treatment at atmospheric pressure, one named as isothermal (ISO) which means that temperature was almost constant from initial to the final of treatment, and the other with a heating rate (HR) because of the furnace on/off function induce two stages. In the first stage, temperatures reach a maximum for few seconds and in the second stage temperature were maintained. Then 4 treatments were done, two at 150°C (3A150_ISO and 3A150_HR) and at 250°C (3A250_ISO and 3A250_HR) by 3 hours, all followed by slow cooling.

D. Characterization

The metallic and oxidized structures were characterized by field emission scanning electron microscopy (JSM-7401F) with an acceleration of 5 kV, structural analysis was carried out using transmission electron microscopy (TEM JEM-2200FS) with an acceleration of 200 kV, the crystalline structure of the films was analyzed by an X-ray diffractometer on Bragg-Brentano geometry (XDR, Bruker D8Advances) with $\text{CuK}\alpha$ (1.541 Å) and Raman spectroscopy was performed with micro-Raman system (LabRam HR 800, Jobin-Yvon-Horiba) using the 632 nm line of a He-Ne laser in a backscattering configuration with a 50x objective (Olympus BX-41).

III. RESULTS AND DISCUSSION

A nanostructured thick film (1-3 μm) was obtained with hexagonal grain and disks morphology (Fig 1(a)). The disks were of different lengths, from 30 nm to 1000 nm, with different thickness. It

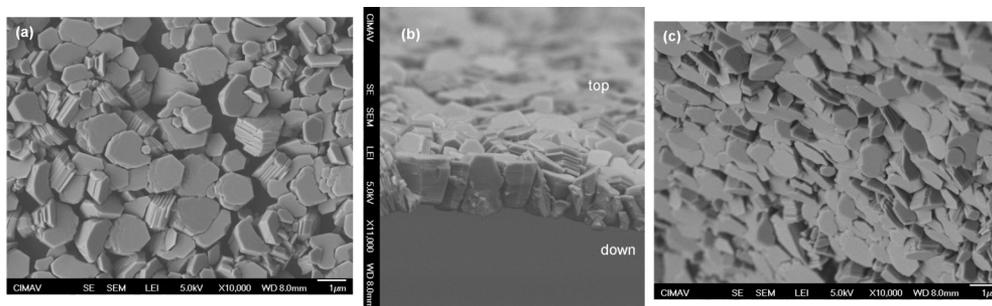


FIG. 1. (a) Top view of Zn metallic film, (b) lateral view and (c) and down or mirror view.

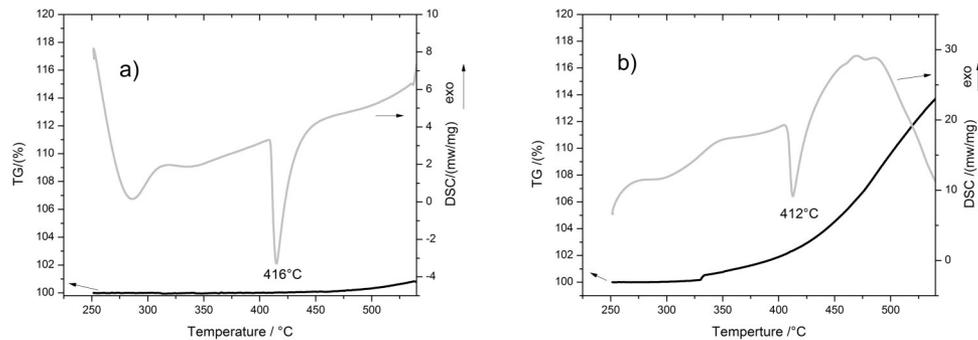


FIG. 2. DSC and TGA under N_2 of a) Zn powder as source material and b) Zn deposited by thermal evaporation.

was observed that disks were grown through very thin disks (10 nm) one after another. The films had poor adhesion to the substrate, as indicated in other papers²⁶ it was used a strip of adhesive and tape off the film and a lateral view were obtained (Fig 1(b)), at down of the film is observed parallel structures to the substrate (not included) which form a view mirror (Fig 1(c)). On the down view is clearly seen the hexagonal morphology of the disks, but along the growth of the structures, most of them collapse to form grains. Described disks were similar to few reports about metallic Zn nanostructures.^{23–25}

The TGA and DSC under N_2 atmosphere was used to found if the melting point of Zn was changed. As can be observed on Fig 2, the endothermic peak on Zn powder was 416°C, and the deposited material reduced the melting point by 4°C. But, indeed another more surprising size effect was observed; apparently oxidation occurs under N_2 atmosphere because of the gain on weight and a wide exothermic peak that indicate reaction not observed with Zn powder.

The zinc was oxidized totally in both samples when an oxidant atmosphere was used (Fig 3). Nevertheless, the start and the end of oxidation temperature were different. Zn powder started the oxidation at approximately after the melting point and finished at 800°C; by the other hand, Zn nanostructures started before the melting point at 314°C where a small exothermic peak was observed, and finished at 597°C. This difference is related with the size of the particles.¹⁸

On FESEM micrograph 3A150_ISO (Fig. 4(a)) were observed that hexagons are regular with well defined angles and thinner than untreated film. This phenomenon have not been well studied, we believe that at this temperature atoms migrate to form a stable structure, other workers²³ propose that is a nonequilibrium process that can help determine the evolution of the surface morphology and size of the Zn hexagonal nanodisks. Also, have not been studied the change on melting temperature of Zn nanodisks, according to the model proposed by Qi²⁷ the reduction of melting point on nanostructures is proportional to the atoms on the surface. Taking into account the geometry of nanodisks, the thickness of the disks defines a change on melting point.

When the treatment included a peak on the heating rate of 300°C by few seconds (3A150_HR, Fig 4(b)) was observed a crystal growth of very thin nanoflakes with an average length of 100 nm

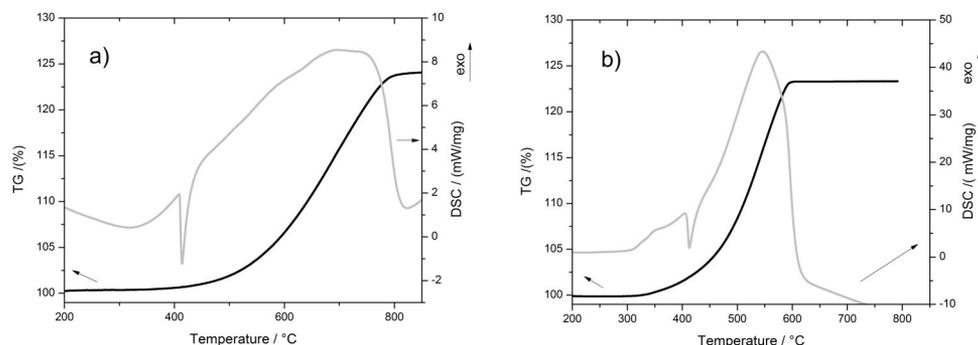


FIG. 3. DSC and TGA under O_2 of a) Zn powder as source material and b) Zn deposited by thermal evaporation.

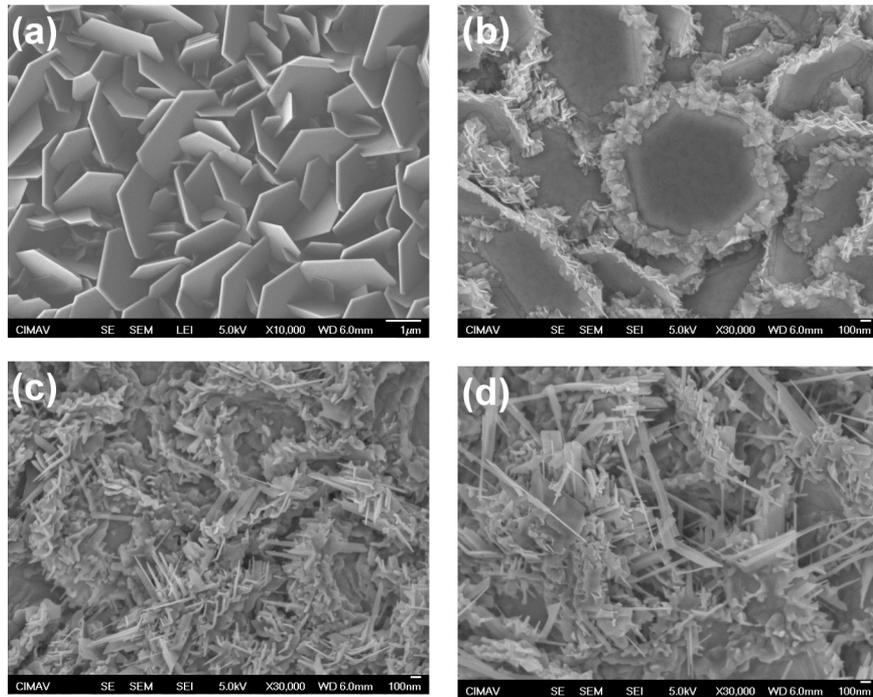


FIG. 4. FESEM images of Zn treated thermally by 3 hours with different conditions: 3A150_ISO (a), 3A150_HR (b), 3A250_ISO(c) and 3A250_HR (d).

with a thickness <20 nm at the edge of the hexagons. The oxidation process started at the edges because it is more stable energetically, this was an epitaxial growth because there were not steric hindrance in other directions,²⁴ but, neither XRD nor Raman was detected the presence of ZnO perhaps by the detection limit of each technique.

At higher temperature, oxidation was favored in all directions. On FESEM images of 3A250_ISO (Fig 4(c)) nanoneedles were observed with width of 10 to 100 nm and length from 10 to 500 nm, but when a maximum temperature was reached, even by few seconds (3A250_HR, Fig 4(d)) needles were grown a microns on length and some nanobelts were formed.

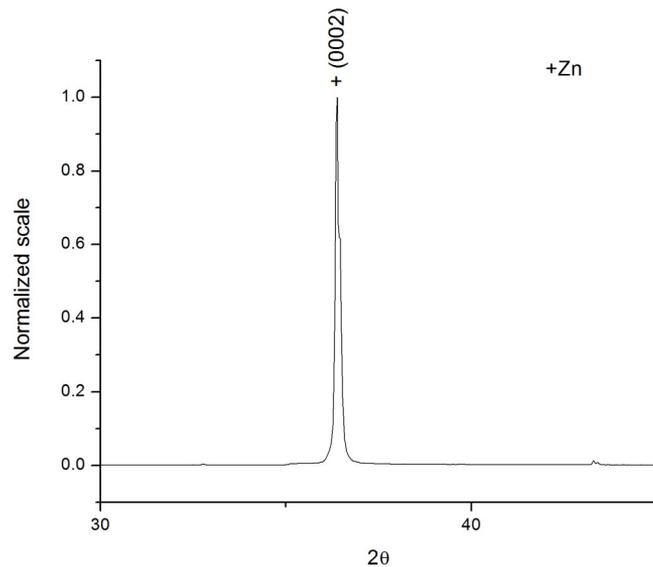


FIG. 5. Diffractogram of deposited Zn nanostructures.

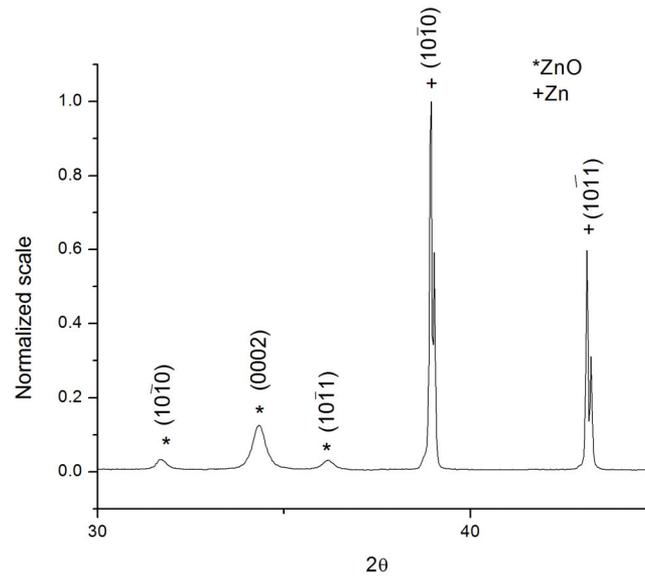


FIG. 6. Diffractogram of Zn thermally treated 3 hours at 250°C.

An XRD analysis of deposited Zn nanodisks indicate (Fig 5) that crystallites were highly oriented to c -axis, a strong signal at $2\theta=36.52^\circ$ and a very weak at $2\theta=39^\circ$ corresponding to the planes (0002) and $(10\bar{1}0)$ respectively, showing the wurtzite structure with lattice constants of $a=b=0.266$ nm, $c=0.49$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$ and $\gamma=120^\circ$ (JCPDS card no. 65-3358)

X-ray diffraction detected ZnO in the thermal treatments at 250°C. No differences on crystal structure was detected between ISO and RH treatments, both had 5 peaks, the first three were broad and less intense and the other two were sharp and intense (Fig 6.). The first three signals at $2\theta=31.66^\circ$, 34.34° and 36.15° corresponding to the planes $(10\bar{1}0)$, (0002) and $(10\bar{1}1)$ respectively, showing the wurtzite structures with lattice constants of $a=b=0.326$ nm, $c=0.522$, $\alpha=\beta=90^\circ$ and $\gamma=120^\circ$ (JCPDS card no. 36-1451). The sharp and intense peaks at $2\theta=39^\circ$ and 43.21° corresponding to the planes $(10\bar{1}0)$ and $(10\bar{1}1)$ of metallic Zn respectively (JCPDS card no. 65-3358). Using Sherrer's equation, the broad signals due to ZnO indicate smaller crystallites than the Zn crystallites, calculating the crystallite of ZnO is approximately 20 nm.

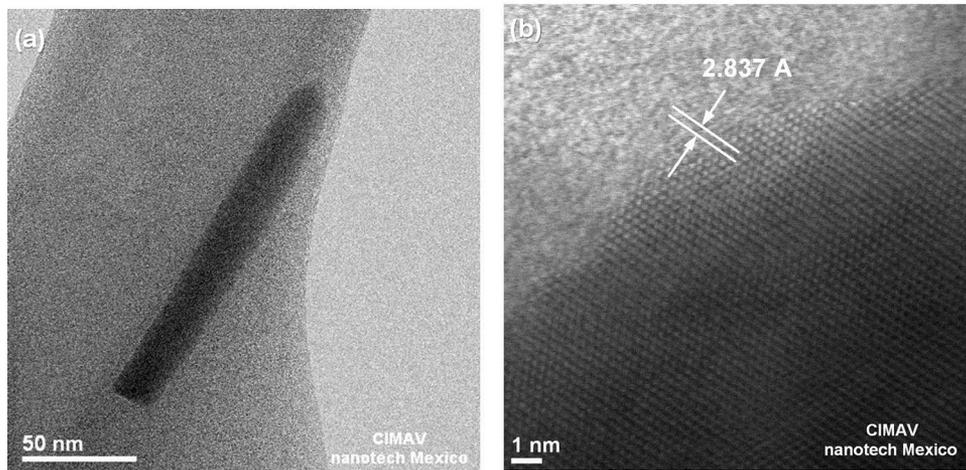


FIG. 7. (a) Nanoneedle extracted from 3A250_ISO and (b) zoom at the edge of the nanoneedle where measure is according to ZnO $(10\bar{1}0)$.

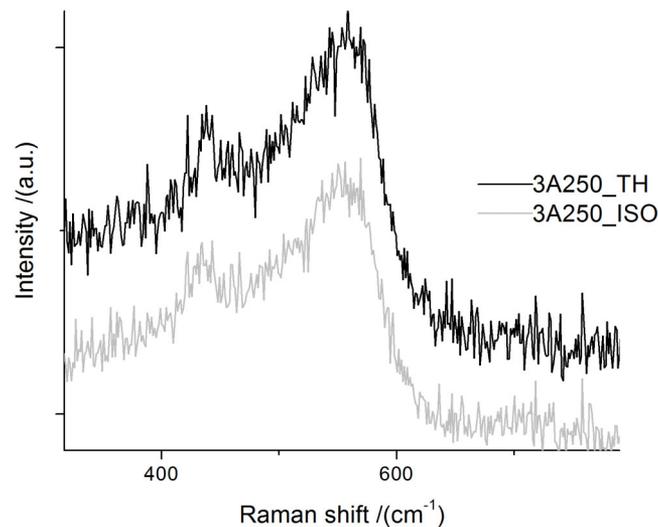


FIG. 8. Scattering Raman spectra of films thermally treated at 250°C.

The XRD of nanoflakes, nanoneedles and nanobelts demonstrated that there were ZnO crystallites that were grown on preferential direction *c*-axis, and there still metallic Zn with different crystalline arrangement compared with Zn-deposition (Fig 5).

TEM was used to examine the crystalline structure of nanoneedles obtained under treatment 3A250_ISO. The high magnification TEM image in Fig 7(a) displays a nanoneedle. The portion of the edge shown in Fig. 7(b) revealed the atomic planes of ZnO (10 $\bar{1}$ 0). This confirms the crystalline structure of ZnO obtained under thermal treatment of Zn nanodisks.

Raman spectra (Fig. 8) confirmed the presence of nanometric crystals of ZnO due to a scatter band between 530 and 580 cm^{-1} which corresponds to vibration mode A1(LO), this mode have been linked with oxygen vacancies, interstitial Zn, or complex defects with oxygen vacancies and interstitial Zn on the ZnO lattice.¹⁰ The vibrational mode E2(High) is intense when the temperature of the thermal treatment is higher than 400°C linked with a higher degree of cristalinity that could be confirmed by XRD with larger crystal size. Therefore, the vibrational band 530-580 cm^{-1} is attributed to the presence of nanometric crystals (<20 nm) on the surface of metallic Zn nuclei.

IV. CONCLUSION

Metallic nanostructured Zn film obtained by thermal evaporation had a lower melting point and lower oxidation temperature than Zn powder and then it was possible to obtain ZnO nanostructures with thermal treatments at temperatures lower than the melting point of Zn. ZnO nanoflakes, nanoneedless and nanobelts were obtained, although similar temperature ranges with different heating stages. The higher temperature was reached, the longer ZnO structures were observed. Finally, Zn/ZnO core/shell structures were obtained when thermal oxidation is performed at 250°C, characterized by smaller crystal size and surface vibrational modes. Optical, electrical and sensing properties are needed to be investigated.

¹ S Wang, P Wang, C Xiao, Z Li, B Xiao, R Zhao, and T. Yang, *Mater Lett* **131**, 358-60 (2014).

² F Pourfayaz, Y Mortazavi, a. Khodadadi, and S. Ajami, *Sens Actuators, B* **130**, 625-9 (2008).

³ Y Kwon, H Kim, S Lee, IJ Chin, TY Seong, and WI. Lee, *Sens Actuators, B* **173**, 441-6 (2012).

⁴ D Zappa, E Comini, and G. Sberveglieri, *Nanotechnol* **24**, 444008 (2013).

⁵ JP Cheng, ZM Liao, D Shi, F Liu, and XB. Zhang, *J Alloys Compd* **480**, 741-6 (2009).

⁶ RC Pawar, J-W Lee, VB Patil, and CS. Lee, *Sensors Actuators B Chem* **187**, 323-30 (2013).

⁷ Y Lv, C Li, L Guo, F Wang, Y Xu, and X. Chu, *Sensors Actuators B Chem* **141**, 85-8 (2009).

⁸ O Lupan, T Pauporté, L Chow, B Viana, F Pellé, and LK. Ono, *Appl Surf Sci* **256**, 1895-907 (2010).

⁹ R. Marotti, *Sol Energy Mater Sol Cells* **82**, 85-103 (2004).

¹⁰ HQ Bian, SY Ma, FM Li, and HB. Zhu, *Superlattices Microstruct* **58**, 171-7 (2013).

- ¹¹ S Choopun, N Hongsith, P Mangkorntong, and N. Mangkorntong, *Phys E Low-Dimensional Syst Nanostructures* **39**, 53–6 (2007).
- ¹² N. Yamazoe, *Sensors Actuators B Chem* **5**, 7–19 (1991).
- ¹³ N Hongsith, E Wongrat, T Kerdcharoen, and S. Choopun, *Sensors Actuators B Chem* **144**, 67–72 (2010).
- ¹⁴ C Wang, L Yin, L Zhang, D Xiang, and R. Gao, *Sensors (Basel)* **10**, 2088–106 (2010).
- ¹⁵ I Mihailova, V Gerbreders, E Tamanis, E Sledevskis, R Viter, and P. Sarajevs, *J Non Cryst Solids* **377**, 212–6 (2013).
- ¹⁶ O Martínez, V Hortelano, J Jiménez, JL Plaza, S De Dios, J Olvera *et al.*, *J Alloys Compd* **509**, 5400–7 (2011).
- ¹⁷ L Zhang and Y. Yin, *Sensors Actuators B Chem* **183**, 110–6 (2013).
- ¹⁸ Y Gui, CX Á, Q Zhang, M Hu, J Yu, and Z. Weng, *J Cryst Growth* **289**, 663–9 (2006).
- ¹⁹ Q Xu, Q Cheng, Z Zhang, R Hong, X Chen, Z Wu *et al.*, *J Alloys Compd* **590**, 260–5 (2014).
- ²⁰ C Lin and L. Chao, ZnO. *IEEE* 10–1 (2010).
- ²¹ MR Khanlary, V Vahedi, and A. Reyhani, *Molecules* **17**, 5021–9 (2012).
- ²² J Zhao, L Hu, Z Wang, Y Zhao, X Liang, and M. Wang, *Appl Surf Sci* **229**, 311–5 (2004).
- ²³ RS Devan, J-H Lin, Y-J Huang, C-C Yang, SY Wu, Y Liou *et al.*, *Nanoscale* **3**, 4339–45 (2011).
- ²⁴ S Cho and K-H. Lee, *Cryst Growth Des* **10**, 1289–95 (2010).
- ²⁵ RK Gupta, N Shridhar, and M. Katiyar, *Mater Sci Semicond Process* **5**, 11–5 (2002).
- ²⁶ NJ Simrick, JA Kilner, and A. Atkinson, *Thin Solid Films* **520**, 2855–67 (2012).
- ²⁷ R Kumar and M. Kumar, *Indian J Pure Appl Phys* **50**, 329–34 (2012).

Role of the vacuum pressure and temperature in the shape of metal Zn nanoparticles

ROBERTO LÓPEZ^{1,*}, ENRIQUE VIGUERAS-SANTIAGO¹, PEDRO E ACUÑA-AVILA^{1,4},
SUSANA HERNÁNDEZ-LÓPEZ¹, GUSTAVO LÓPEZ-TÉLLEZ²,
ERASTO ARMANDO ZARAGOZA-CONTRERAS³,
CLAUDIA ALEJANDRA HERNÁNDEZ-ESCOBAR³, WILBER ANTÚNEZ³
and NAYELY TORRES-GÓMEZ^{1,4}

¹Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esquina Paseo Tollocan, C.P. 50120, Toluca, Estado de México, Mexico

²Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM—UNAM, Carretera Toluca-Atlaconulco, km 14.5, Unidad El Rosedal, C.P. 50200 Toluca, Estado de México, Mexico

³Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes No. 120, C.P. 31109 Chihuahua, Chih., Mexico

⁴Estudiante del programa de Doctorado en Ciencia de Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esquina Paseo Tollocan, C.P. 50200, Toluca, Mexico

MS received 14 May 2015; accepted 6 July 2015

Abstract. Zinc (Zn) nanoparticles were fabricated by the high-vacuum thermal evaporation technique. The vacuum pressure was modified from 10^{-6} to 15 Torr and the substrate temperature was increased from room temperature to 100°C in order to evaluate the changes in the morphological and structural characteristics of the Zn nanoparticles. Well-faceted hexagonal disk shaped nanoparticles were formed at a vacuum pressure of 10^{-6} Torr with the substrate kept at room temperature. Aggregation and surface irregularities at the edges of the hexagonal nanodisks were observed with further increases in the vacuum pressure. The nanoscale characteristics of the nanodisks were lost at a vacuum pressure of 10^{-6} Torr and heating the substrate at 100°C . The nanodisks were transformed into Zn wires at a vacuum pressure of 15 Torr with a substrate temperature of 100°C . It is suggested that the initial stages of the growth of the Zn wires are governed by the agglomeration of the Zn nanodisks since the structure of the wires was observed to be composed by stacked nanodisks.

Keywords. Zn; nanodisk; nanowire; vacuum pressure; evaporation.

1. Introduction

Historically, zinc (Zn) has been successfully employed as building block for fabrication of batteries,¹ anticorrosion coatings² and structural alloys.³ Metallic Zn has a low melting point of 419°C and a hexagonal crystal structure with lattice constants of $a = 0.2665$ and $c = 0.4947$.⁴ Most reports on electronic applications related to elemental Zn have been focused on the generation of semiconductor compounds such as CdZnTe,⁵ ZnSe,⁶ TeZn⁷ and ZnO.⁸ In recent times, Zn nanowires have been fabricated with the aim that the one-dimensional effects should improve the superconducting coherence length of Zn, which is almost an order larger than those of other metals.⁹

In addition to Zn nanowires, Zn nanoplates or nanosheets^{10,11} have also been prepared for fabrication of flat nanostructures, which are important for several technological

applications.^{12–15} Zn nanostructures have been prepared by electrochemical methods,⁹ thermal reduction of ZnO¹⁶ and thermal evaporation.¹⁰ Among them, thermal evaporation is a simple method in which a material is heated to the point of evaporation and then is deposited on a substrate surface. In deposition by thermal evaporation, the substrate temperature and the vacuum pressure have proven to be the main experimental parameters in determining the shape of the deposited nanostructure.¹⁷ Although this technique has been successfully used in the preparation of Zn nanowires or nanodisks, the control over the morphology of the synthesized products remains as a challenge. For example, in vapour-phase transport processes, it has been found that in similar growth conditions, Zn nanowires¹⁸ or Zn nanosheets¹⁹ have been collected on the inner walls of a quartz tube. In the present work, Zn nanodisks and wires were deposited by thermal evaporation using different vacuum pressures and temperatures. It was found that the substrate temperature favours the formation of curved Zn wires, which are composed by stacks of Zn nanodisks.

*Author for correspondence (lorr810813@gmail.com)

Table 1. Experimental parameters used for deposition of Zn nanoparticles by thermal evaporation.

Sample	Vacuum pressure (Torr)	Substrate temperature (°C)	Deposition time (h)	Morphology of the Zn structures	Mean size (nm)
1	10^{-6}	Room temperature	1	Well-faceted hexagonal disk	300
2	10^{-6}	100	1	Well-faceted hexagonal disk	1400
3	10^{-4}	Room temperature	1	Irregular-faceted disk	950
4	15	Room temperature	1	Aggregates of Zn disks	600
5	15	100	1	Wires	1000

2. Materials and methods

Zn nanoparticles were prepared by the thermal evaporation technique in a high-vacuum resistive evaporation deposition system (Intercovamex TE12). Aluminium foils (20×20 mm) were used as substrates and fixed on a substrate holder about 30 cm above a molybdenum boat filled with 50 mg of pure Zn shavings (99.99%). Once the vacuum pressure of the chamber was pumped to 2×10^{-6} , 2×10^{-4} or 15 Torr, the molybdenum boat was heated by raising the electrical current with a rate of 3.3 A min^{-1} , reaching a current of 124 A and holding it there for 60 min, with no carrier gas introduced. The substrate was kept at room temperature. Further experiments at 10^{-6} and 15 Torr, at 100°C were performed to evaluate the effect of heating the substrate on the morphology of the Zn nanodisks. Table 1 summarizes the experimental parameters used for deposition of Zn nanoparticles. After the synthesis of the Zn nanoparticles, the chamber was naturally cooled down to room temperature. The products were characterized by field-emission scanning electron microscope (FESEM, JEOL JSM-6510LV) with an acceleration voltage of 20 kV. The structural analysis was carried out using a high-resolution transmission electron microscope (HRTEM, JEM-2200FS) with an acceleration voltage of 200 kV, and an X-ray diffractometer (XRD, Bruker D8 Advances) with a radiation of $\text{CuK}\alpha$ (1.541 \AA).

3. Results and discussion

Figure 1 shows the XRD patterns for the products deposited at vacuum pressures in the range of 10^{-6} –15 Torr, in which the substrate was kept at room temperature. The peaks for all samples were indexed to the hexagonal close-packed Zn structure (space group $P63/mmc$; JCPDS no. 04-0831), without the presence of ZnO peaks, which suggest that the products were not oxidized during the synthesis, even for those deposited at 15 Torr. It is observed a strong (002) preferred orientation in the pattern of the sample deposited at 10^{-6} Torr, which has been associated to the high surface area of Zn nanoparticles.¹⁰ The use of vacuum pressures of 10^{-4} and 15 Torr leads to the gradual reduction in the intensity of the (002) peak, suggesting that the size of the nanoparticles increases simultaneously with the vacuum pressure.

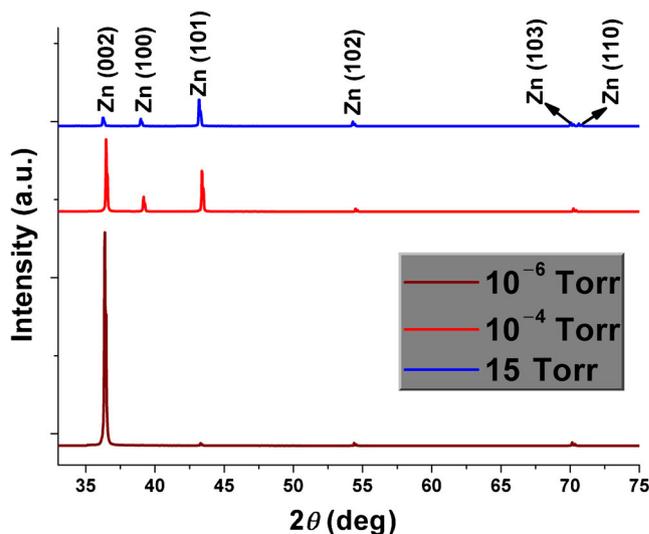


Figure 1. XRD pattern of the Zn nanodisks synthesized by the thermal evaporation technique in the vacuum pressure range of 10^{-6} –15 Torr.

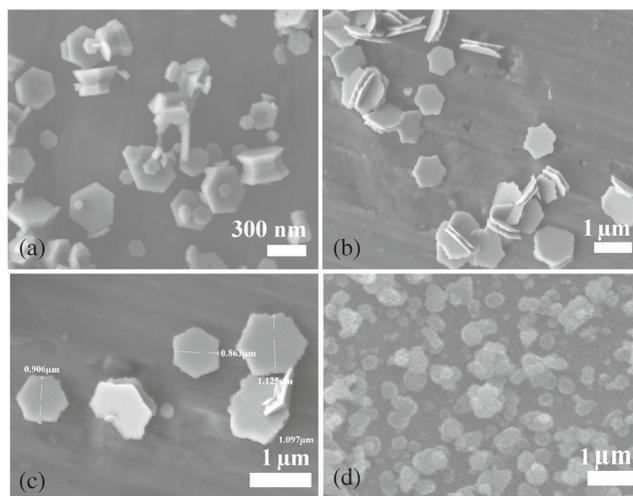


Figure 2. SEM images of the Zn nanodisks deposited by thermal evaporation at different vacuum pressures with the substrate kept at room temperature: (a) 10^{-6} , (b) and (c) 10^{-4} and (d) 15 Torr.

The morphology of the products deposited at vacuum pressures in the range of 10^{-6} –15 Torr with the substrate kept at room temperature is shown in figure 2. Figure 2a shows the

SEM image of the Zn products synthesized at a pressure of 10^{-6} Torr. Well-faceted hexagonal Zn nanodisks with sizes in the range of 100–500 nm and thicknesses between 100 and 200 nm can be observed. No other morphologies were found, which suggest that only one growth mechanism was involved in the formation of the Zn nanodisks. Aggregates of Zn nanodisks with different sizes were also found, which could be evidence of vapour phase reactions.²⁰ The pressure into the chamber was increased in order to evaluate the effect of the vacuum level in the morphological characteristics of the Zn nanodisks. In figure 2b, it is observed that Zn particles with sizes larger than those deposited at 10^{-6} Torr, were formed at a vacuum pressure of 10^{-4} Torr. This image also shows that the smooth shape was lost and surface irregularities at the edges of the Zn nanodisks were formed. The mean size of the Zn nanodisks is found above 800 nm (figure 2c). No significant changes are observed with further increase in the pressure to 15 Torr. The morphology is composed by agglomerates of Zn nanodisks with sizes under 1 μm (figure 2d). Although the smooth surface of the hexagonal nanodisks deposited at 10^{-6} Torr is destroyed with increases in the vacuum pressure, it seems that not exceed 1 μm in particle size even for the sample deposited at 15 Torr.

Unlike other nanostructured materials, metal Zn develops into two main morphologies: Zn nanodisks or nanowires. With the aim to determine the experimental conditions that benefits the growth of Zn nanowires, the substrate was heated at 100°C with two different vacuum pressures: 10^{-6} and 15 Torr (figure 3). In figure 3a, it is observed the SEM image of the sample deposited at 10^{-6} Torr with the substrate temperature kept at 100°C . The morphology is composed by well-faceted hexagonal Zn disks. However, the mean size of the disks is found above 1 μm and their thicknesses above 500 nm, which in contrast with the nanodisks deposited at room temperature shows evidence that the nanoscale characteristics of the Zn nanodisks were lost by heating the

substrate. The Zn nanodisks were transformed into Zn wires with serpentine geometries and irregular surfaces by using a vacuum pressure of 15 Torr and a substrate temperature of 100°C (figure 3b). The morphology observed in figure 3b has been previously reported by other workers.^{18,21,22} The FESEM image of figure 3b shown in figure 3c, shows that the structure of the Zn wires is formed by Zn nanoparticles. High-magnification FESEM image in figure 3d exhibits that the Zn nanodisks merged with each other to develop into Zn wires.

Since the best definition in the morphological characteristics for the Zn particles was observed at the higher vacuum level with a pressure of 10^{-6} Torr, and by considering that disk-shaped particles were found in all samples, the structure of the Zn nanodisks deposited at a pressure of 10^{-6} Torr was also characterized by HRTEM (figure 4). The dark-field image (figure 4a) confirms that the nanodisks have a hexagonal shape with a 120° angle between each pair of adjacent edges. The different contrast observed along the side facets of the particle suggests that hexagonal nanodisks with low thickness attach over each other during the growth process. This oriented attachment is energetically favoured because bonding between nanodisks reduces the overall energy by removing the surface energy associated with dangling bonds.²³

The HRTEM image shows one corner of a single nanodisk (figure 4b). The lattice fringes in some zones are not perfectly aligned, suggesting that the stacked Zn nanodisks are slightly rotated. Analysis of the selected area diffraction (SAED) pattern (inset of figure 4b) confirms that the Zn nanodisk exhibits a single crystalline nature. The SAED pattern is composed of two sets of spots, the outer one (marked by the red arrow) corresponds to a lattice space of 0.24 nm, matching well with the (002) planes of Zn. The inner spots (marked by the white arrow) correspond to a measured lattice space of 0.28 nm consistent with the distance of (100) planes of ZnO. The alignment of both set of spots suggests an epitaxial relationship between the two lattice systems. As metallic Zn is reactive, a thin ZnO layer could be formed on the surface of some Zn nanodisks upon exposure to the

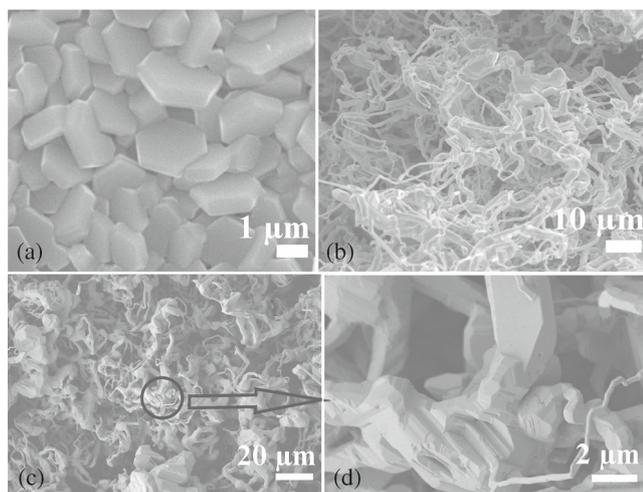


Figure 3. SEM images of the Zn nanodisks deposited by thermal evaporation at (a) 10^{-6} and (b–d) 15 Torr. The substrate was heated at 100°C .

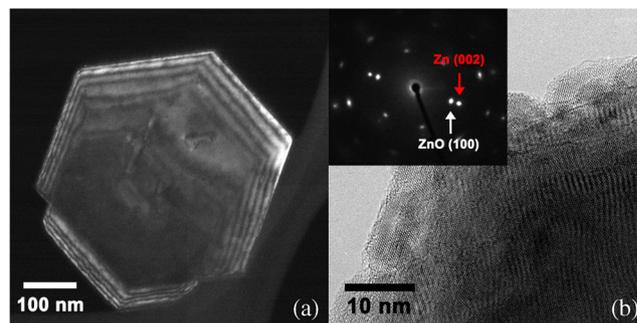


Figure 4. TEM images of a single hexagonal Zn nanodisk deposited at a vacuum pressure of 10^{-6} Torr: (a) dark-field image, (b) high-resolution TEM image from one vertex of the hexagonal structure. The inset shows the corresponding SAED pattern.

atmosphere, although deeper atomic layers are still in the elemental form.

It is known that in vapour synthesis, the competition of the capture of impinging molecules by different surface planes under certain supersaturation conditions determines the final morphology of the nanostructure. The degree of supersaturation of a solute A in air at a temperature T can be calculated by the saturation ratio (S), described by the following equation:

$$S = \frac{P_A}{P_A^s(T)} \quad (1)$$

where P_A is the partial pressure of A and P_A^s the saturation vapour pressure of A in equilibrium with its liquid phase at the temperature of the substrate T . A low degree of supersaturation ($S > 1$), may benefits the growth of 1D nanostructures such as nanowires, nanotubes, nanobelts, among others. A high degree of supersaturation ($S \gg 1$), favours spontaneous nucleation in the gas phase and nanostructures macroscopically seen as powders could be formed.²⁴ As can be seen in equation (1), both pressure and temperature can be controlled to determine the degree of saturation. From the triple phase equilibrium diagram of Zn, solid Zn begins to evaporate at temperatures at of 343°C and pressures below 10^{-2} Torr.²⁵ In similar experimental conditions where a low degree of supersaturation can be assumed, some workers have synthesized pure Zn nanowires.^{26,27} In thermal evaporation processes where the source of evaporation is placed away from the substrate, supersaturation conditions are usually controlled by the temperature gradient in the reaction furnace.²⁸ The difference of temperatures between the evaporation zone and the substrate creates two saturation zones: one is a isothermal zone in the vicinity of the metal evaporation region, and the other one is a supersaturated vapour zone in which the temperature decreases along the distance from the evaporation zone.²⁹ In our experiments, a high degree of supersaturation could be produced near the substrate since vapour pressure of Zn was higher than the partial pressure of Zn, even in the experiment performed at 15 Torr. Although the growth mechanism for disk- and wire-like Zn nanostructures has been independently studied, the presence of Zn nanodisks in the structure of the Zn wires suggest that initial stages of the wire growth includes the Zn nanodisk formation and that the wire growth could be favoured by the substrate temperature. Since the substrate temperature was kept below the melting point of Zn in all experiments and that the process can be considered to be catalyst-free, the growth of wire- and disk-like Zn nanostructures should follows a vapour–solid mechanism. Thus, the growth mechanism for the Zn nanodisks is proposed as follows:

The evaporated Zn atoms reach supersaturation in the gas phase near the substrate. These atoms condense to form Zn nuclei (also called seeds), and then grown into stable nuclei with further addition of Zn atoms. The hexagonal shape developed by the nanodisks can be explained on the basis of the anisotropic growth of the Zn crystal.

The total surface energy during nanocrystals growth is reduced by exposing surface planes that have low surface free energy, which for Zn is the {0001} facet. The planes with higher surface energy grow faster than other planes to minimize the surface energy.

Thus, it is expected that the side facets of Zn are most favoured to the minimization of the total surface energy and hexagonal disks with a narrow distribution of thickness (100–150 nm) were formed.

The SEM image in figure 2a showed that the aggregation of the Zn nanodisks occurred mainly between tiny and big nanoparticles. However, in the TEM image (figure 4a), all stacked Zn nanodisks were observed to have comparable sizes. This difference could be explained by considering that in some cases the small Zn nuclei coalesce into bigger ones via oriented attachment,³⁰ which is seen in the final morphology as assembly of Zn nanodisks with identical sizes. Moreover, it has been suggested that the formation of Zn nanodisks is related to surface processes, which includes formation of liquid droplets of Zn in substrate temperatures about the melting point of Zn (419°C).¹⁰ However, temperatures around 100°C and above could promote the aggregation of the Zn nanodisks and subsequently cause coalescence and growth of longitudinal arrays of stacked Zn nanodisks, which can be seen as curved nanowires.

4. Conclusions

The effect of the vacuum pressure and temperature on the morphological characteristics of Zn nanoparticles was studied. It was found that the size and morphology of the Zn nanoparticles can be controlled by varying experimental parameters such as vacuum pressure and temperature. Zn nanodisks with well-defined geometry can be formed by using a vacuum pressure of 10^{-6} Torr with the substrate kept at room temperature. The increase in pressure and temperature lead to the formation of micrometre Zn nanodisks or their transformation into wire-like-shaped structures.

Acknowledgements

This work was supported by CONACYT and PRODEP-México, proyecto de red 2014–2015. We wish to thank Laboratorio Nacional de Nanotecnología (CIMAV-Chihuahua) and C.E. Ornelas-Gutierrez for the support during this research.

References

1. Winter M and Brodd R 2004 *Chem. Rev.* **104** 4245
2. Weng D, Jokiel P, Uebleis A and Boehni H 1997 *Surf. Coat. Technol.* **88** 147
3. Murphy S and Savaskan T 1984 *Wear* **98** 151
4. Parish R 1977 *The metallic elements* (New York: Longman Inc.)

Morphology control of Zn nanoparticles

5. Gan B, Wei T, Gao W, Zeng H and Hu Y 2014 *Nucl. Instrum. Methods A* **764** 193
6. Morkoc H, Strite S, Bao G, Lin M, Sverdlov B and Burns M 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 1363
7. Tablero C 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 588
8. Rusu G, Rusu M and Apetroaei N 2007 *Thin Solid Films* **515** 8699
9. Wang G, Tiang M, Kumar N and Mallouk T 2005 *Nano Lett.* **5** 1247
10. Devan R, Lin J, Huang Y, Yang C, Wu S, Li Y and Ma Y 2011 *Nanoscale* **3** 4339
11. Zhu Y and Bando Y 2003 *Chem. Phys. Lett.* **372** 640
12. Zhou M, Lou X and Xie Y 2013 *Nano Today* **8** 598
13. Sun Z and Chang H 2014 *ACS Nano* **8** 4133
14. Pan Y, Yin X, Kwok K and Yang H *Nano Lett.* doi: [10.1021/nl502969g](https://doi.org/10.1021/nl502969g)
15. Kwon O, Kim T, Lee J, Park S, Kang M, Lee J, Jang J and Yoon H 2013 *Small* **9** 248
16. Gao P, Lao C, Ding Y and Wang Z 2006 *Adv. Func. Mater.* **16** 53
17. Wu C, Wu D, Lin P, Chen T and Horng R 2009 *Nanoscale Res. Lett.* **4** 377
18. Kar S, Ghoshal T and Chaudhuri S 2006 *Chem. Phys. Lett.* **419** 174
19. Zhu Y and Bando Y 2003 *Chem. Phys. Lett.* **372** 640
20. Ohring M 1992 *The materials science of thin films* (San Diego, CA: Academic Press)
21. Kong X, Ding Y and Wang Z 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 570
22. Liu J, Zhang Z, Su X and Zhao Y 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 1068
23. Penn R L and Banfield J F 1998 *Science* **281** 969
24. Xia Y, Yang P, Sun Y, Wu Y, Mayers B, Gates B, Yin Y, Kim F and Yan H 2003 *Adv. Mater.* **15** 353
25. Zhan L, Qiu Z and Xu Z 2009 *Sep. Purif. Technol.* **68** 397
26. Wang Q, Chen G and Zhou N 2009 *Nanotechnology* **20** 085602
27. Liu J, Zhang Z, Su X and Zhao Y 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 1068
28. Mohanty P, Kang T, Kim B and Park J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 791
29. Onischuk A, Purtov P, Baklanov A, Karesev V and Vosel S 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 014506
30. Huang F, Zhang H Z and Banfield J F 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 10470

Low-temperature oxidation effects on the morphological and structural properties of hexagonal Zn nanodisks

R. López^{a,*}, E. Viguera-Santiago^b, S. Hernández-López^b, P. Acuña^c, A. Argueta-Vega^d,
N. Colín-Becerril^d, G. Villa-Sánchez^a, and J. Rosales-Dávalos^a

^a*Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán (TESJo),
Carretera Toluca-Atlaconulco km 44.8, Ejido de San Juan y San Agustín, Jocotitlán, Edo. México, México.*

^b*Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA),
Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México,
Paseo Colón esquina Paseo Tollocan, Toluca Estado de México, México.*

^c*Estudiante del programa de Doctorado en Ciencia de Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de México,
Paseo Colón esq. Paseo Tollocan, Toluca, México.*

^d*Estudiante del programa de Ingeniería Mecatrónica. Tecnológico de Estudios,
Superiores de Jocotitlán (TESJo).*

*Carretera Toluca-Atlaconulco km 44.8, Ejido de San Juan y San Agustín,
Jocotitlán, Edo. México, México.*

**e-mail: lorr810813@gmail.com*

Received 3 October 2016; accepted 28 March 2017

Ambient-atmosphere oxidation in the temperature range of 90-450°C was performed over Zn films composed by well-faceted hexagonal nanodisks, which were deposited by thermal evaporation. Morphological and structural properties of oxidized Zn nanodisks were studied by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, X-ray diffraction, and Raman scattering measurements. It was found that Zn nanodisks keep its original shape only when they are annealed at 90 or 150°C. Smooth oxidation occurred only on the rectangular faces of Zn nanodisks heated at 150°C. Thermal oxidation at 250°C favored growth of ZnO nanoneedles over the surface of the Zn nanodisks. Hexagonal-shape of Zn nanodisks was transformed completely into a complex morphology composed by different shaped particles, with further increase in oxidation temperature to 450°C.

Keywords: Zn nanodisks; thermal oxidation; ZnO nanoneedles.

PACS: 81.07-b; 81.65.Mq; 81.07.Bc

1. Introduction

Nanostructured ZnO is a functional material with interesting physical properties for several applications such as dye-sensitized solar cells, excitonic lasing, biosensors, transistors, gas sensors, among others [1,2]. For example, in gas sensing, high surface-to-volume ratio is a key parameter that improves sensitivity of the ZnO-based sensor [3]. Although ZnO nanostructures can be fabricated with a rich variety of morphologies, using simple and low cost techniques, in many cases nanostructured ZnO exhibits a very complicated morphology, composed by a mixed combination of nanoparticles with different shape and sizes [4]. Historically, one advantage of thermal processes is that they improve crystalline quality of materials. For example, it is known that ZnO with high structural quality can be prepared efficiently by thermal oxidation of Zn [5]. However, at the view-point of nanoscale, the main disadvantage of heating nanostructured Zn is that the use of oxidation temperatures near its melting point favors growth and agglomeration, which in most cases modifies the nano-sized particle distribution, changes their morphology, and increase the size of the nanoparticles [6]. These non-expected effects have been also observed when nanostructures are annealed [7,8].

Therefore, study of thermal treatments performed to nanoparticles or nanostructures is interesting not only in terms of oxidation or improve crystallization, but also to keep their novel properties. For example, although bulk Zn is a metal, it has been found that Zn nanoplates exhibit both semi-conducting properties and efficient photoluminescence from ultraviolet to red, at room temperature [9]. It has also been reported that thermal oxidation at temperatures in the range of 100- 500°C performed to Zn nanospheres, allows to tune the photoluminescent properties [10]. In the present work, a systematic study of thermal oxidation in the range of 90 to 450°C was performed to evaluate oxidation temperature dependence with morphology and structure of well-faceted Zn nanodisks.

2. Material and methods

Zn nanodisks were prepared by the thermal evaporation in a high-vacuum evaporation deposition system (Intercovamex TE12). Glass slices (20 × 20 mm) and aluminum foils were used as substrates and fixed on a substrate holder, 10 cm above a molybdenum boat filled with 250 mg of Zn powders (98% of purity). Substrate temperature and deposition time are shown in Fig. 1. Once the vacuum pressure of the

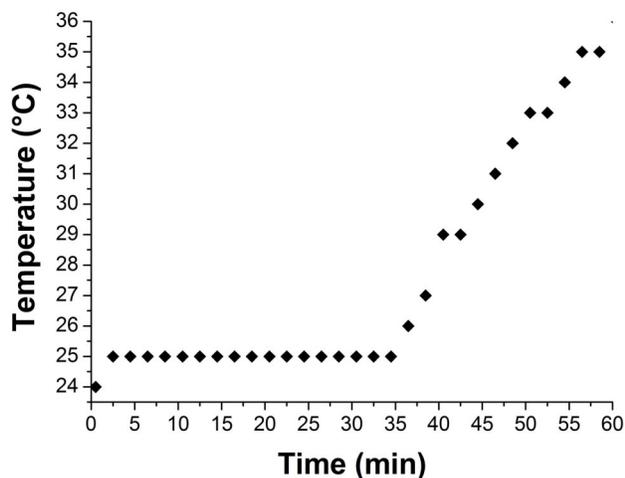


FIGURE 1. Substrate temperature and deposition time during deposition of Zn nanodisks. Since substrate was placed 10 cm above from the evaporation zone (molybdenum boat), the substrate was mainly heated by radiation, reaching a maximum temperature of 36°C.

chamber was pumped to 2×10^{-6} Torr, a molybdenum boat was heated by raising the electrical current with a rate of 3.3 A/min, reaching a current of 124 A and holding it there for 60 min, with no carrier gas introduced. It was observed a slightly and instantly increase to 7×10^{-6} Torr in the chamber pressure due to evaporation of Zn when electrical current was increased to 124 A. Zn nanodisks were heated in ambient-atmosphere at temperatures between the range of 90-450°, for three hours in a horizontal tube furnace (Lindberg company). The products were characterized by scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-6510LV) and by Field-Emission SEM (FESEM, JSM-7401F). The structural analysis was carried out using a high-resolution transmission electron microscope (HRTEM, JEM-2200FS) with an acceleration voltage of 200 kV, and an X-ray diffractometer (XDR, Bruker D8 Advances) with a radiation of $\text{CuK}\alpha$ (1.541 Å). The lattice spacing was measured by using ImageJ software. Raman spectra were recorded with a HR-800 (Jobin-Yvon-Horiba) LabRaman analyzer equipped with a He-Ne laser (632.817 nm).

3. Results and discussion

3.1. Zn nanodisks

Figure 2 shows XRD pattern of products obtained by thermal evaporation. It reveals peaks at $2\theta = 36.27^\circ$, 38.97° , 43.15° , which correspond to the (002), (100), and (101) lattice planes, respectively, of the hexagonal Zn structure (space group P63/mmc; JCPDS No. 04-0831). Some workers have previously reported that in temperatures of below 200°C, Zn still keep pure without an oxide layer on its surface [9,10]. As shown in Fig. 1, while deposition of Zn nanodisks was performed, the substrate reached a maximum temperature of about 36°C. The inert state of Zn near room-temperature

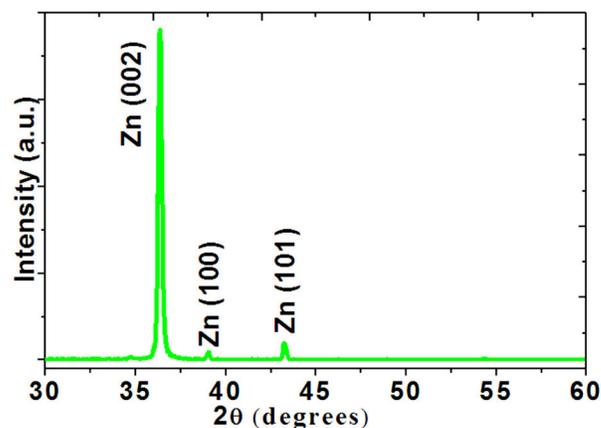


FIGURE 2. XRD pattern of Zn nanodisks synthesized by thermal evaporation at a vacuum-pressure of 10^{-6} Torr.

makes difficult surface oxidation. Thus, additional peaks corresponding to lattice of ZnO were not observed in the XRD pattern.

Morphology of Zn deposited by thermal evaporation was characterized by SEM. Fig. 3a shows that the substrate is covered by a high number of polygonal-shaped Zn particles. The cross-sectional view shows that the thick of the layer is about 2 micrometers (Fig. 3b). In order to clarify the morphological aspects of each individual Zn particle, some powders were collected from surface of the pyrex-bell jar where a low density of deposited material was found. The Shape of the observed Zn particles is described as a section of a regular hexagonal prism (Fig. 3c). EDS spectrum shown in Fig. 3d. only exhibits peaks of Zn, without detectable O. The carbon signal was probably originated by the carbon support-film where the Zn products were placed during the SEM measurements.

The structure of Zn nanodisks was also characterized by HRTEM. In Fig. 4a, the six-fold symmetry of the single particle corroborates that the Zn nanodisks exhibit a well-faceted hexagonal geometry. The nanodisk is partially transparent to the electron beam, which suggest the nanodisks have a low thickness. The d-spacing of the nanodisk has a measured value of 0.23 nm (Fig. 4b), which agrees with (100) planes of Zn (SAED pattern at inset of Fig. 4b). Formation mechanism of Zn nanodisks has been associated to supersaturation of Zn vapor [11]. Since the vacuum-pressure was 10^{-6} Torr and the substrate was kept near room-temperature (as showed in Fig. 1), high supersaturation conditions can be assumed near the substrate and a vapor-solid mechanism could explain the formation of well-faceted hexagonal Zn nanodisks.

3.2. Oxidation of Zn nanodisks

Thermal treatments at 90, 150, 250, and 450°C in ambient-atmosphere were performed to follow the evolution of structural and morphological properties during oxidation of the Zn nanodisks. It has been reported that the hexagonal shape of Zn nanodisks is transformed when they are heated at temper-

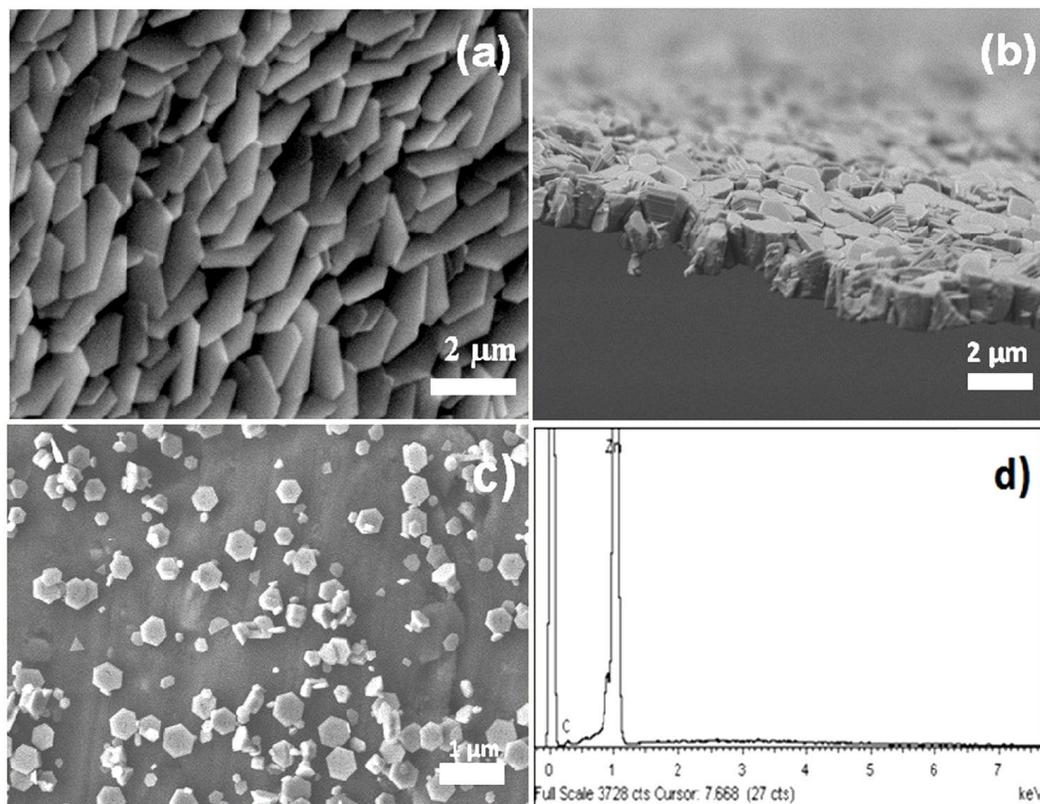


FIGURE 3. SEM images of Zn nanodisks deposited by thermal evaporation: a) material deposited 10 cm above the molybdenum boat (evaporation zone), b) cross-sectional view of the Zn nanodisks layer, c) Zn nanodisks collected from the pyrex bell jar, and d) EDS spectrum of Zn nanodisks.

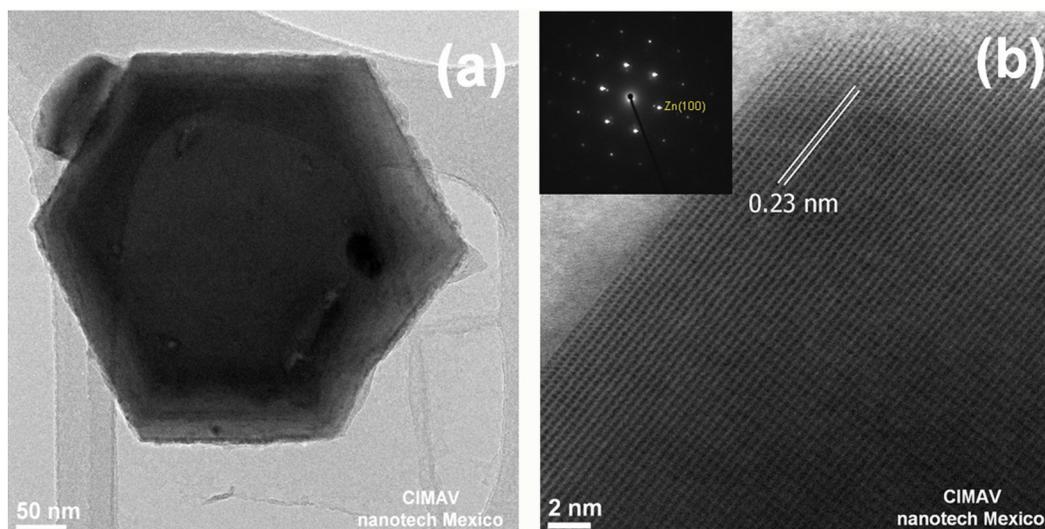


FIGURE 4. TEM measurements: a) image of a single hexagonal nanodisk, b) HRTEM image where the observed d-spacing corresponds to (100) planes of hexagonal Zn lattice (inset at the upper left corner).

atures above 100°C [12]. With the aim of confirm such assumption, the Zn nanodisks were first annealed at 90°C. From Fig. 5a it is observed that the particles keep its hexagonal shape. However, in contrast with as-deposited Zn nanodisks, its EDS spectrum includes a weak oxygen peak

(Fig. 5b). SEM image of Zn nanodisks annealed at 150°C is shown in Fig. 5c. Morphology of such particles is similar to that of the Zn nanodisks heated at 90°C. However, high-magnification SEM image (Fig. 5d) shows that sheet-like particles were formed at the edge of each nanodisk. EDS

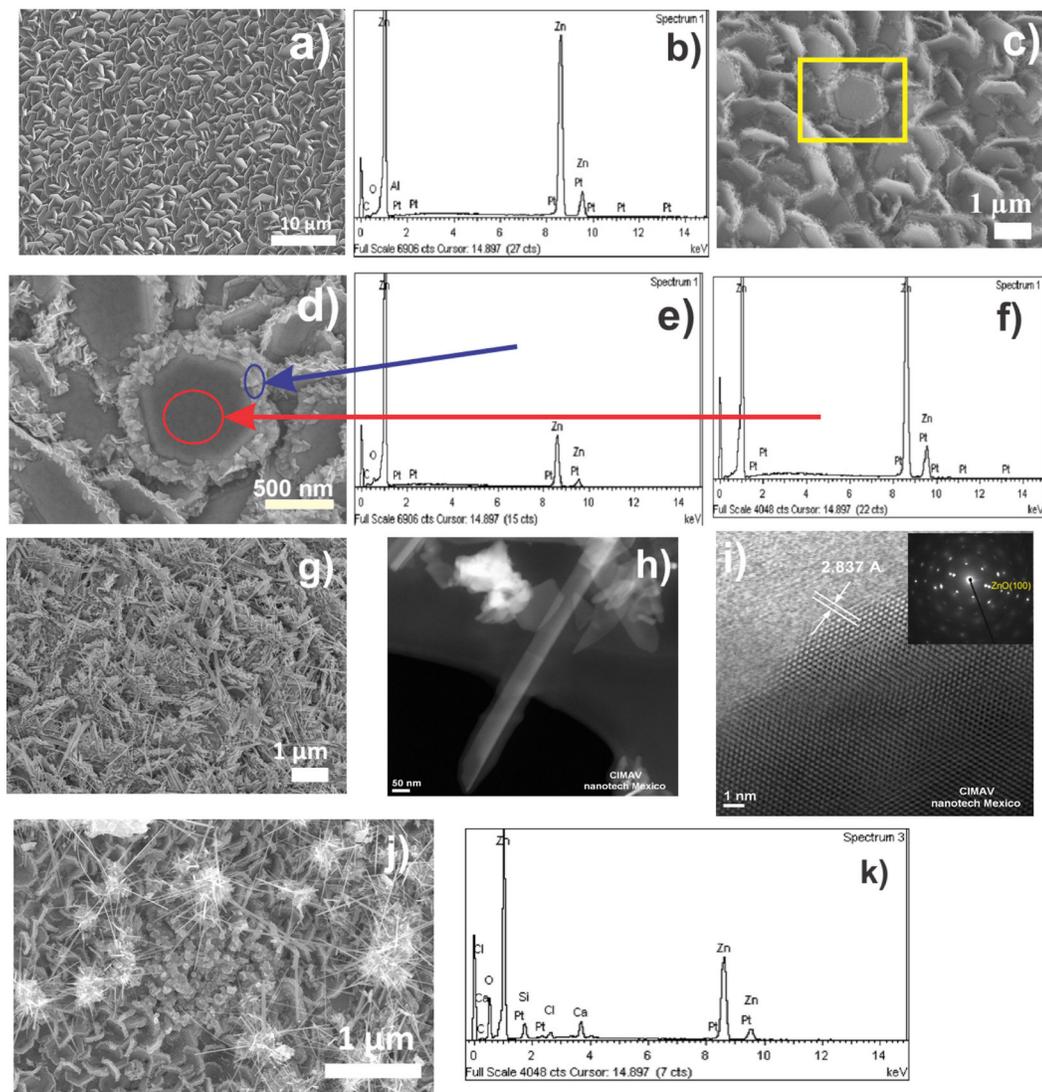


FIGURE 5. Electron images of Zn nanodisks heated at temperatures of : 90°C (a) SEM image, (b) EDS spectrum; 150°C (c) SEM image, (d) high-magnification image of Fig 5c, (e) EDS spectrum measured from edge of a nanodisk, (f) EDS spectrum from center of a nanodisk; 250°C (g) SEM image, (h) TEM image of a nanoneedle, (i) HRTEM image of a nanoneedle and its corresponding SAED pattern (inset at the upper right corner); 450°C (j) SEM image, and (k) EDS spectrum.

measured from the edge of a nanodisk (Fig. 5e, marked by blue arrow). shows Zn, C, and O peaks. Although EDS qualitatively shows only elements, the oxygen peak could be evidence of the formation of ZnO at the edge of the nanodisk since EDS performed at the center of it (Fig. 5f, marked by red arrow) shows only Zn peaks. This oxidation behavior at 250°C could be explained in terms of surface energy. According to the hexagonal structure, the basal planes are (0001) and the prism planes are (1 0 -1 0), (1 -1 0 0), and (0 1 -1 0). Since oxidation rates on different crystal surfaces are different, surfaces with lower energy tend to be most stable and may resist being oxidized, while surfaces with higher energy will quickly oxidize. Since the prism planes for hexagonal structure exhibit higher surface energy than the basal planes, it is expected that such faces are firstly oxidized [13]. Thus, oxygen was detected only when EDS was performed at the

edges of the nanodisks, which corresponds to elemental analysis on the prism planes. It is important to note that the oxidation behavior observed for Zn nanodisk is different than other Zn nanoparticles. For example, some works have previously shown that oxidation is uniform over the entire surface of a Zn nanosphere [10]. SEM image of Zn nanodisks annealed at 250°C is shown in Fig. 5g. The structure is observed to be composed by needle-like particles, which grew over the surface of the nanodisks. TEM image of a single needle is shown in Fig. 5h. The image shows that the diameter of a nanoneedle is below 100 nm. HRTEM image of a nanoneedle is shown in Fig. 5i. The lattice fringes with d-spacing of 0.28 nm match with (100) planes of ZnO (SAED pattern at the inset of Fig. 5i), which confirms the formation of single crystalline ZnO nanoneedles. Further thermal treatments at temperatures of 350 and 400°C were performed to the Zn

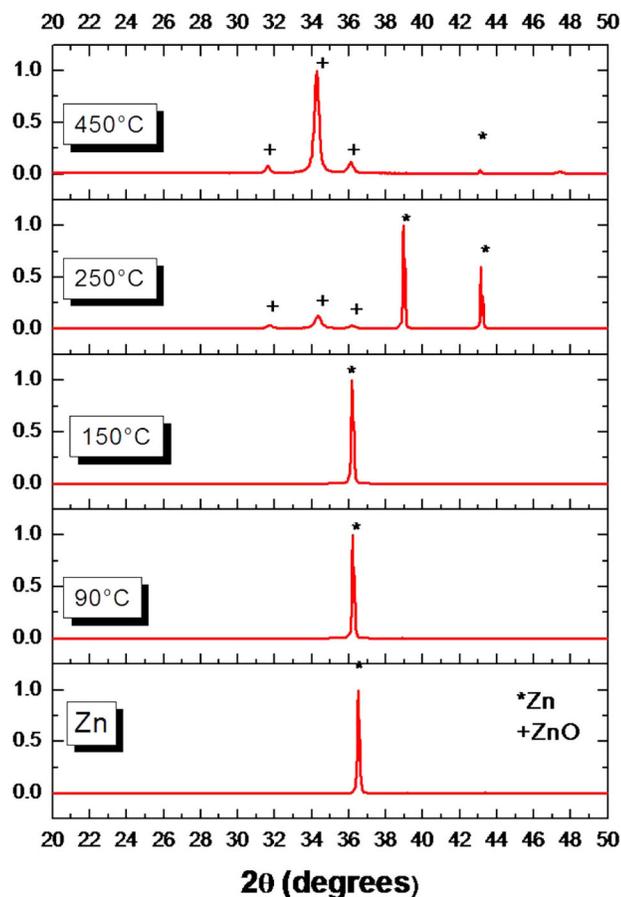


FIGURE 6. XRD patterns of hexagonal Zn nanodisks thermal treated in ambient-atmosphere at temperatures between 90 to 450°C. XRD pattern of as-prepared Zn was included for comparative purpose.

nanodisks (not shown here). However, the observed structure showed similar morphological characteristics. Transformation of the nanoneedle-nanodisk structure was observed by thermal treatment at 450°C ($\sim 30^\circ\text{C}$ above melting point of Zn)(Fig. 5j). The structure is observed to be composed by a very complex morphology with different shaped-particles such as urchins, needles, and spheres. Corresponding EDS spectrum of nanodisks annealed at 450°C show that Zn and oxygen peaks are the main elements (Fig. 5k).

XRD technique was used to identify crystalline phase of nanodisks thermal treated in the range of 90 to 450°C (Fig. 6). XRD patterns of nanodisks annealed at 90 and 150°C were indexed to the hexagonal structure of Zn (JCPDS No. 04-0831), and no peaks related to ZnO were found. Although a weak signal of oxygen was found in EDS spectra for the aforementioned samples, specially for that where oxygen was found at the edge of nanodisks, there are some considerations that should be take into account. For example, EDS is a local probe and XRD provides global information and only detects crystalline phases. Also, some additional effects and measurement parameters such as organic contamination of sample, acceleration voltage, line used for quantification, among others, should be considered in matching XRD with

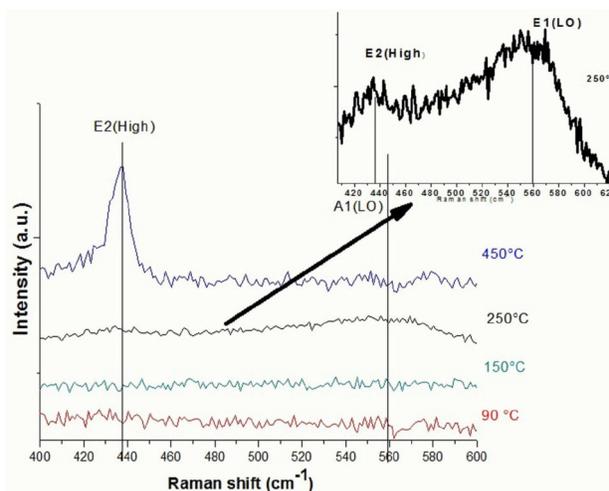


FIGURE 7. Raman spectra of Zn nanodisks thermally oxidized at 90, 150, 250, and 450°C.

EDS results. XRD pattern of nanodisks annealed at 250°C shows some additional weak peaks to the already Zn peaks. These peaks were found at $2\theta = 31.66, 34.34$ and 36.15° , corresponding to the planes (100), (002) and (101) of the wurtzite structure of ZnO (JCPDS card no. 36-1451). Although the morphology was observed to be mainly composed by ZnO nanoneedles (Fig. 5g), presence of sharp and intense Zn peaks suggests that the metal is still dominant in the sample deposited at 250°C. Finally, as was expected, XRD pattern of nanodisks annealed at 450°C shows that Zn was almost transformed into ZnO and only weak Zn peak at 43.04° is still observed.

Raman scattering measurements were performed to provide complementary information about crystalline structure of Zn nanodisks thermal treated in the temperature range of 90-450°C (Fig. 7). Although EDS spectrum showed that ZnO was formed at the edges of nanodisks heated at 150°C, ZnO was not detected within the detection limit of Raman of nanodisks heated at 90 and 150°C, as was also observed in XRD results. Raman spectrum of Zn nanodisks oxidized at 250°C shows only a broad band centered at approximately 560 cm^{-1} . This peak is attributed to the $E_1(\text{LO})$ mode, which is caused by defects such as oxygen vacancies [14]. A close-up view (inset of Fig. 7) of Raman spectrum of Zn nanodisks oxidized at 250°C displays a line at 438 cm^{-1} , corresponding to the high E_2 -mode of the non-polar optical phonons, generally attributed to the bulk ZnO. As characteristic peak of ZnO, the E_2 -mode at 438 cm^{-1} is usually very intense. From comparative intensity between the high E_2 -mode and the $E_1(\text{LO})$, it was expected that peak at 438 cm^{-1} should be stronger than peak at 560 cm^{-1} . This unexpected effect in which the peak at 560 cm^{-1} showed higher intensity than peak at 438 cm^{-1} could be related with the excess of Zn since the sample oxidized at 250°C was not completely oxidized. Raman spectrum for sample oxidized at 450°C shows only the Raman-line at 438 cm^{-1} . The absence of the $E_1(\text{LO})$ mode at 560 cm^{-1} indicates that this sample is of high qual-

ity because that mode is associated with lattice defects. However, XRD results showed that the structure of the deposited material was not completely oxidized at 450°C.

4. Conclusion

The effect of thermal oxidation in a low-temperature range on properties of hexagonal Zn nanodisks was studied. It was found that morphological and structural characteristics of Zn nanodisks can be controlled in temperatures of oxidation around and below 150°C. Further temperature increase leads to gradual transformation from well-faceted Zn nan-

odisks to a complex morphology, composed by ZnO particles with non-controlled sizes and morphologies.

Acknowledgments

This work was supported by Universidad Autónoma del Estado de México grand 1025/2014RIFC. We wish to thank Laboratorio Nacional de Nanotecnología (CIMAV-Chihuahua, México) and Carlos E. Ornelas for HRTEM assistance. Also thanks to Dr. Gustavo Lopez Tellez from Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM for SEM measurements.

-
1. Xiao Wei Sun and Yi Yang, *ZnO nanostructures and Their Applications*, CRC Press, Boca Raton, FL 33487-2742.
 2. A. Djuricic, X. Chen, Y. Leung, A. Ching, *J. Mater Chem* **22** (2012) 6526.
 3. N. Hongsith, C. Viriyaworasakul, P. Mangkorntong, N. Mangkorntong, S. Choopun, *Ceram Int* **34** (2008) 823.
 4. P. Gao, C. Lao, Y. Ding, Z. Wang, *Adv Funct Mater* **16** (2006) 53.
 5. S. Chen *et al.*, *J. Crys Growth* **240** (2002) 467.
 6. J.O. Cope, *Trans Faraday Soc* **67** (1961) 493.
 7. V. Noack, A. Eychmuller, *Chem Mater* **14** (2002) 1411.
 8. R. Devan *et al.*, *Nanoscale* **3** (2011) 4339.
 9. J. Lin *et al.*, *RSC Adv* **2** (2012) 2123.
 10. J. Lin *et al.*, *Sci Rep* **4** (2014) 6967.
 11. A. Rambu, N. Ifitimie, *Bull Mater Sci* **37** (2014) 441.
 12. S. Chen, Y. Liu, Y. Lu, J. Zhang, D. Shen, X. Fan, *J Crys Growth* **289** (2006) 55.
 13. A. Umar, Y.B. Hahn, *Crys Growth Des* **8** (2008) 2741.
 14. G. Exarhos, S. Sharma, *Thin Solid Films* **270** (1995) 27.