

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS)

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

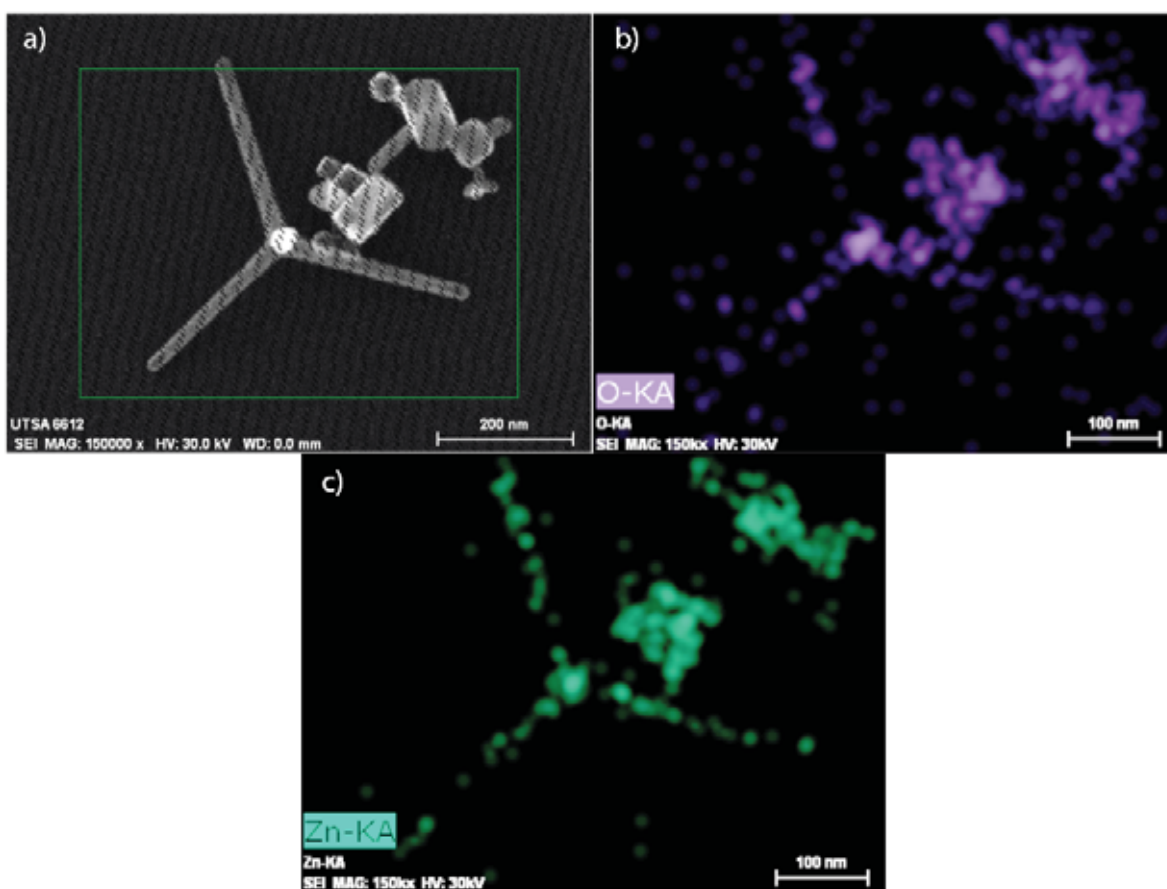


Figure 5.1 - a) Área analizada con EDS tomada en el microscopio electrónico de barrido (SEM), b) Mapeo elemental de átomos de Oxígeno, y c) mapeo elemental de átomos de Zinc.

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

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

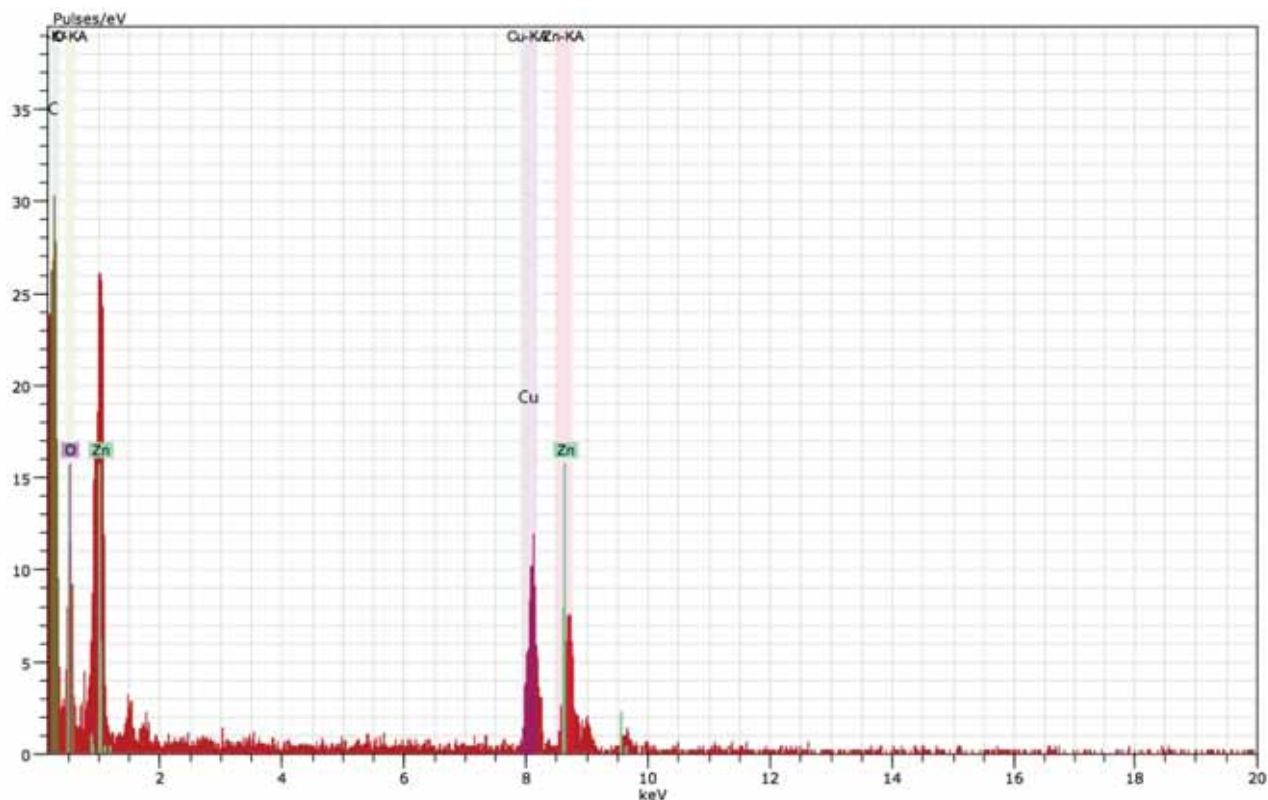


Figure 5.2. Espectroscopia de Energía Dispersiva

5.2 Descarga de Arco

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

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

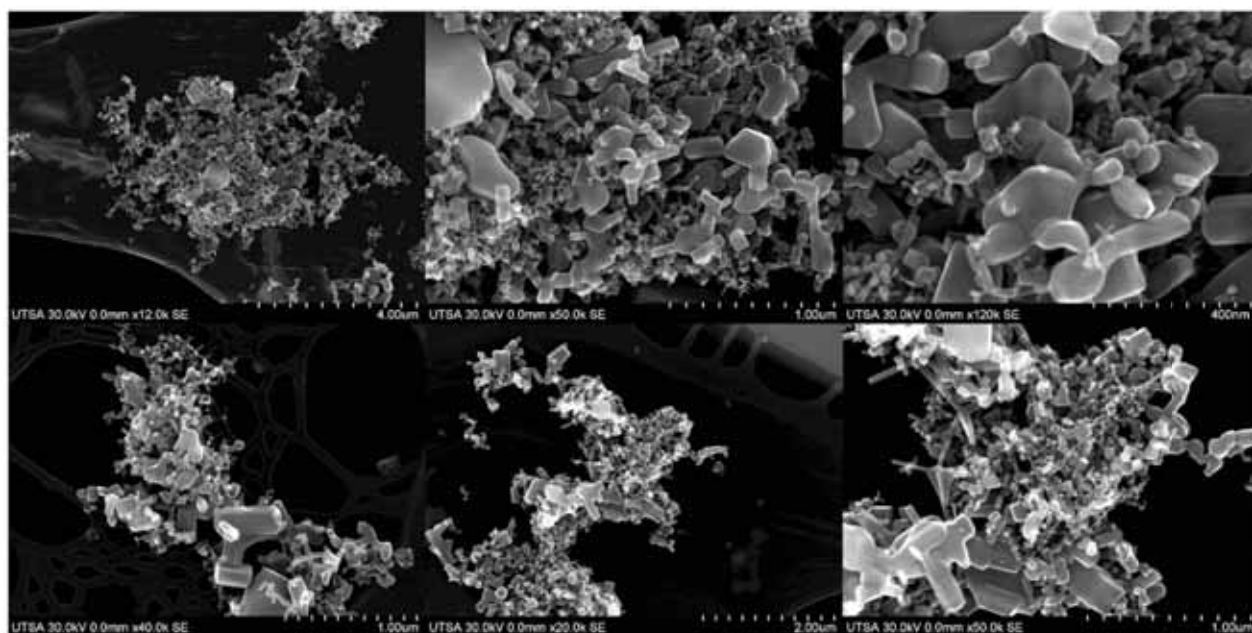


Figure 5.3 Imágenes SEM de los productos por descarga de arco de ZnO.

5.3 Oxidación Térmica

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

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

5.3.1 Nanobelts

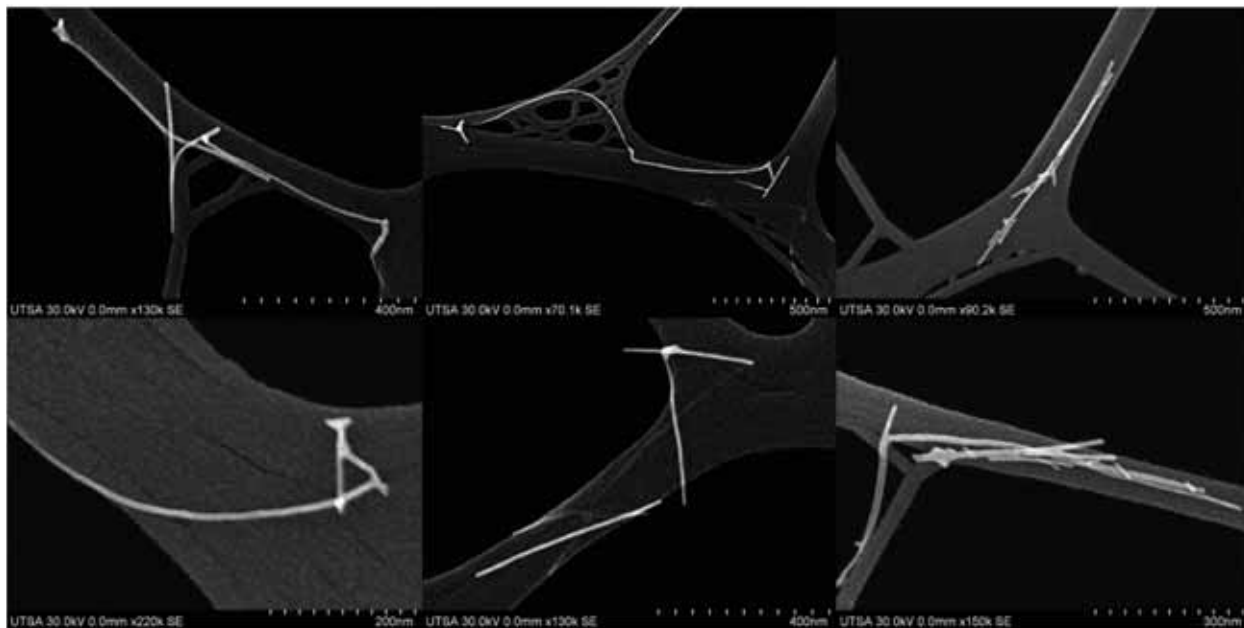


Figure 5.5 Nanobelts de ZnO

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

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

Tabla 5.1

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

5.3.2 Nanoribbons

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

Tabla 5.2

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

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

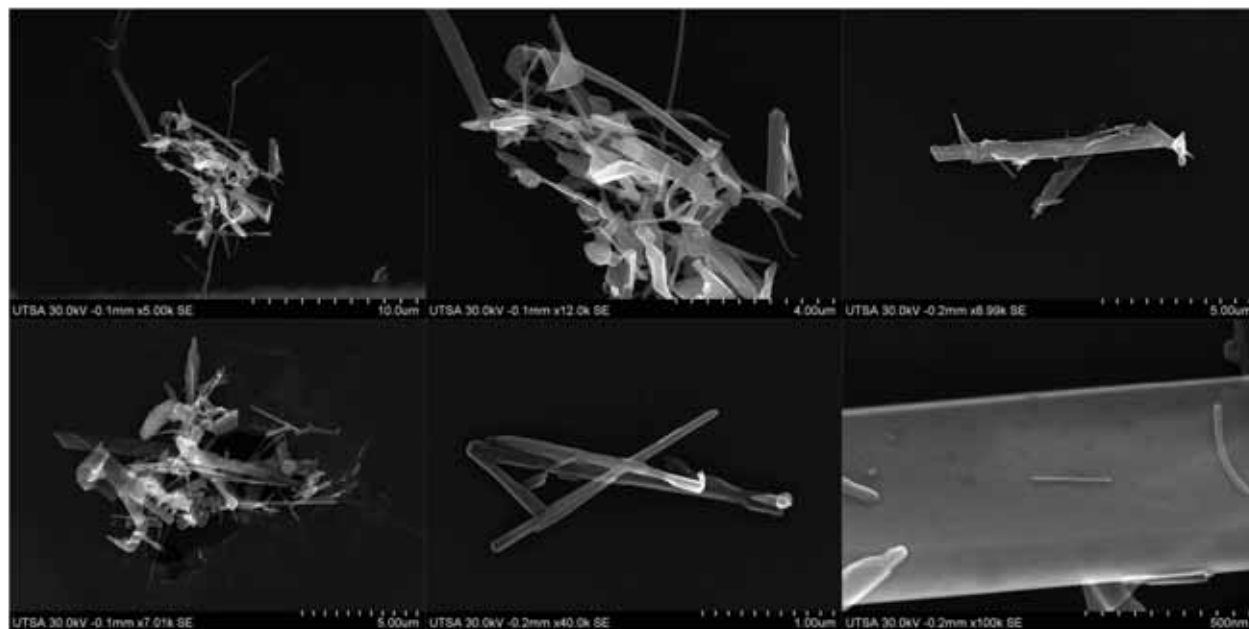


Figure 5.6 Nanoribbons obtenidos por oxidación térmica de ZnO.

5.3.3 Nanotetrápodos

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

Tabla 5.3

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

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

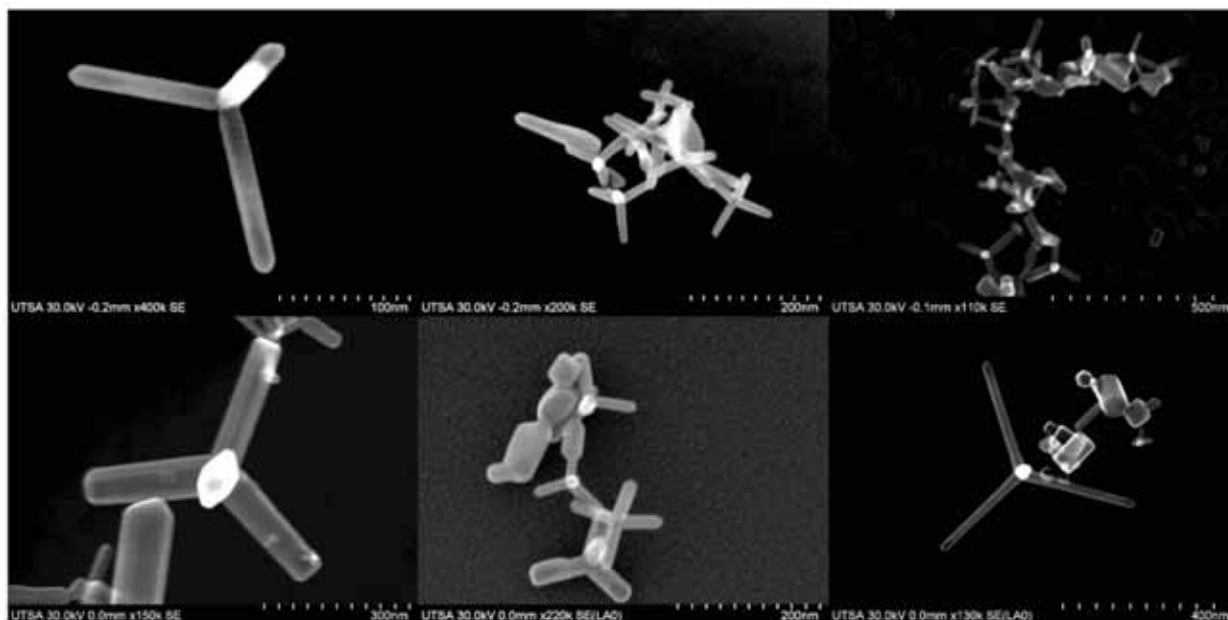


Figure 5.7 Nanotetrápodos

5.4 Difracción de Rayos X

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

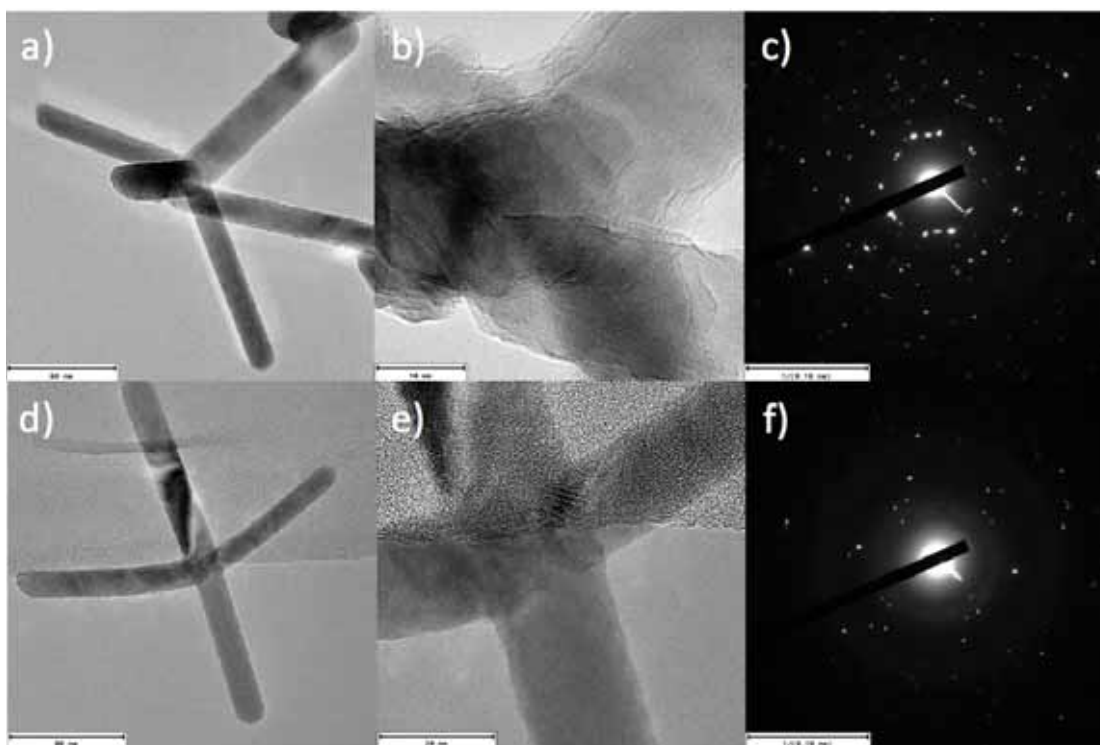


Figure 5.8 a,b,d,e) Imágenes TEM del tetrápodo tomado para difracción de rayos X. c,f) Patron de Difraccion de rayos X.

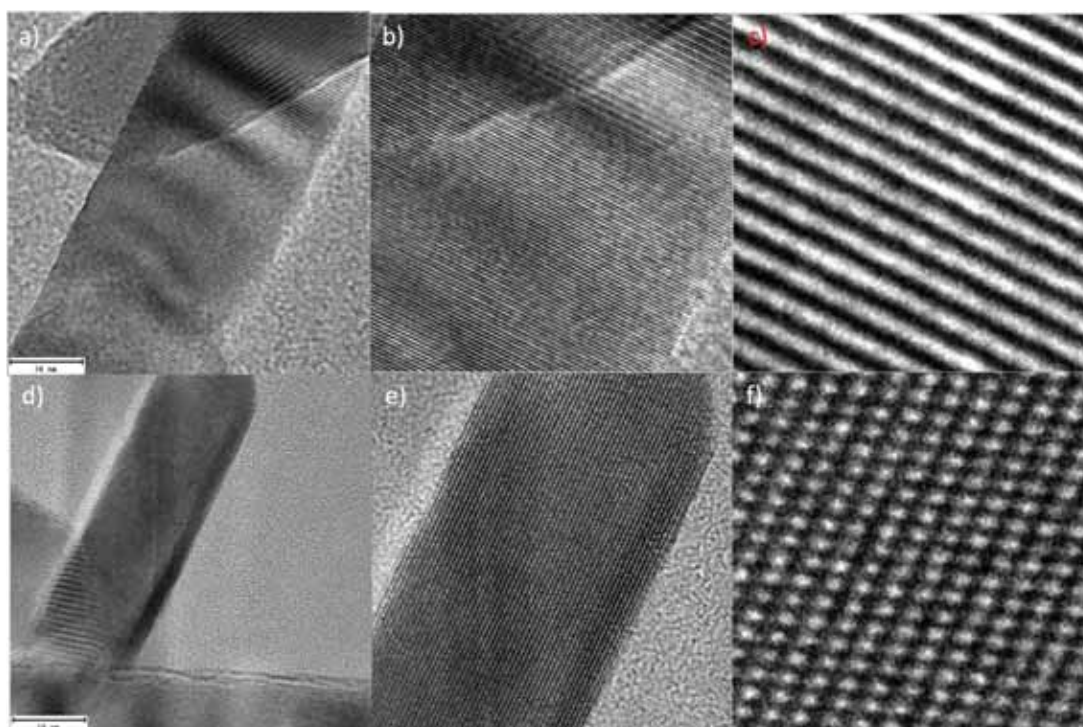


Figure 5.9. Imágenes TEM de ZnO. c) planos f) átomos

5.5 Discusión de Resultados

5.5.1 Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS)

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

5.5.2 Descarga de Arco

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

5.5.3 Oxidación térmica

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

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

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

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

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

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

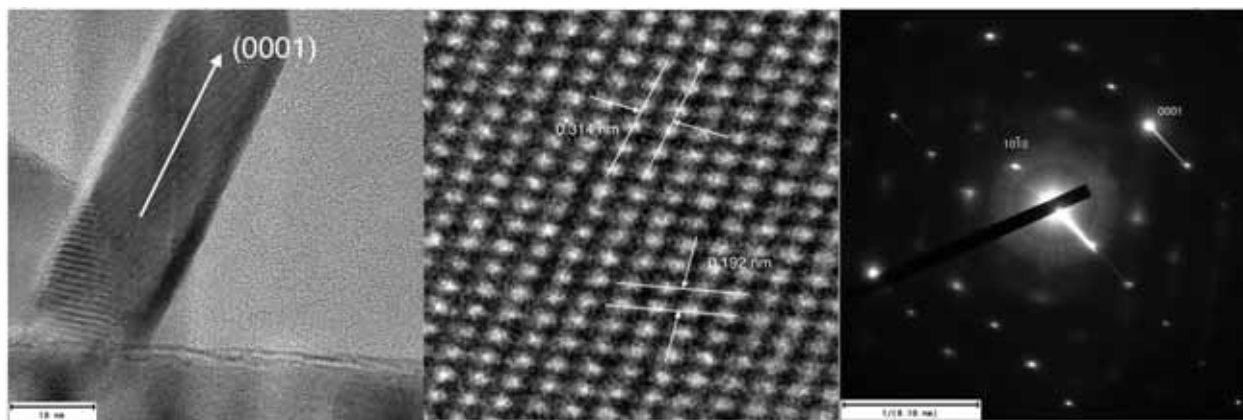


Figura 5.10 Dirección de crecimiento de uno de los pods (izquierda), distancia entre planos y entre átomos (centro), patrón de difracción de rayos X (derecha)