

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIDAD DE POSGRADO



TESIS

**"Síntesis y Caracterización de películas delgadas de
Nanorods de ZnO:N-Ag para su aplicación en
purificación fotocatalítica del agua"**

**PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN FÍSICA**

ELABORADO POR:

CARLOS GILMER CASTILLO CORREA

ASESOR:

Dr. JUAN MARTIN RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ

LIMA - PERÚ

2016

Dedico con mucho cariño a mi hijo Sebastián André
Castillo Domínguez y a mi amiga y compañera
Romelia Domínguez Mendieta

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Juan Rodríguez por la motivación hacia la investigación y apoyo incondicional, a la Dra. María Quintana, por su tiempo y paciencia al resolver mis inquietudes en los fundamentos teóricos de la síntesis de nanomateriales, al Mg. Edward Carpio, por compartir su experiencia en la manipulación de equipos utilizados en las caracterizaciones fotoelectroquímicas y al Dr. Luis Sánchez, por compartir su experiencia en la síntesis de nanorods de ZnO, en el manejo de diferentes software utilizado en la adquisición y análisis de datos, por ayudarme con las diferentes caracterizaciones así como por las incontables reuniones en la discusión de resultados. También me gustaría agradecer a todos los profesores que formaron parte de la maestría por compartir sus conocimientos y a todas las personas que forman parte del grupo de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias, porque hicieron que mi estancia en esta facultad sea agradable.

Además me gustaría agradecer a mis padres Esperanza y Segundo, por su paciencia, su tiempo y sus constantes palabras de aliento, a mi hermana Máxima, por su amistad y su alegría, a mis tíos, tías, primos y primas, por su confianza y mis sobrinos, en especial a Patrick Yair Ramírez Bello, por su ternura y ocurrencias.

Finalmente, me gustaría agradecer al CONCYTEC por el financiamiento tanto en la maestría como también en la elaboración de este trabajo de tesis.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la fabricación y caracterización de nanorods de ZnO, ZnO:N y ZnO:N-Ag, analizando en detalle las propiedades, estructurales, morfológicas, ópticas, fotoelectroquímicas y fotocatalíticas, debido al dopaje con nitrógeno y plata. Las películas se sintetizaron, según sea el caso, mediante tres pasos: como primer paso, se obtuvieron las capas semillas de ZnO mediante la técnica de rociado pirolítico a partir de acetato de zinc y acetato de amonio, en razones volumétricas de 1:0, 1:1, 1:2, 1:3 y 1:4, respectivamente. Las películas fueron depositadas sobre un sustrato conductor transparente de SnO₂:F a 350°C. El segundo paso consistió en el crecimiento de los nanorods dentro de una solución sobresaturada a 92°C a partir de las semillas depositadas, se usó nitrato de zinc y hexametilentetramina (HMT) y una solución equimolar de nitrato de zinc, hexametilentetramina (HMT) y acetato de amonio, en el crecimiento de los nanorods a partir de las capas semillas de ZnO y ZnO:N, respectivamente. Finalmente, el tercer paso consistió en el fotodepósito de plata sobre las películas delgadas de nanorods de ZnO y ZnO:N.

Las películas obtenidas fueron caracterizadas estructuralmente utilizando Difracción de Rayos X (DRX), morfológicamente por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), composición elemental mediante Espectroscopia de Rayos X por Energía Dispersiva (EDS) y caracterización óptica mediante Espectroscopia UV-Visible. Posteriormente se realizaron estudios fotoelectroquímicos para evaluar la eficiencia en la conversión de fotones a electrones. Se observó un incremento en las dimensiones de los diámetros promedios de nanorods dopados en un rango de 91-100 nm, así como el incremento en la distribución de tamaños, los cuales están relacionados con la incorporación del nitrógeno dentro de la estructura cristalina de ZnO, y confirmado con el incremento del volumen de la celda unitaria calculada a partir de los patrones de difracción de rayos X. Además, los difractogramas indican que los nanorods obtenidos tienen una estructura hexagonal wurtzita, con dirección preferencial de crecimiento a lo largo del eje "c", obteniéndose nanorods bien alineados entre sí y con dirección de crecimiento vertical sobre el sustrato conductor. Las partículas de plata se depositan sobre los nanorods de óxido de zinc puros y dopados, formando estructuras diversas. Finalmente, se evaluó la eficiencia fotocatalítica de las películas delgadas de nanorods de ZnO, ZnO:N-Ag, siendo las películas de ZnO:N-Ag las más eficientes, lo que está de acuerdo con las caracterizaciones fotoelectroquímicas.

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	II
Resumen	III
1. Introducción	8
1.1 Objetivos.....	11
1.1.1. Objetivo general.....	11
1.1.2. Objetivos específicos.....	11
2. Fundamento teórico	12
2.1. Estructura cristalina del óxido de zinc.....	12
2.2. Defectos en la Estructura Cristalina del Óxido de Zinc y dopaje.....	13
2.3. Propiedades Ópticas del Óxido de Zinc.....	14
2.3.1. Fotoluminiscencia del Óxido de Zinc.....	15
2.4. Fotocatálisis Heterogénea.....	16
2.4.1 Fundamentos de la fotocatalisis heterogénea.....	18
2.4.2. Requerimientos del Fotocatalizador.....	20
2.5. Anaranjado de metilo.....	22
3. Técnicas de caracterización	24
3.1. Caracterización electroquímica.....	24
3.1.1. Cronoamperometría.....	25
3.2. Difracción de rayos X.....	27
3.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB-EDS).....	29
3.4. Espectroscopia UV-Visible.....	30
4. Introducción a los estudios fotoelectroquímicos en semiconductores	32
4.1 Densidad de estados en un semiconductor.....	32
4.2. Interfaz semiconductor/electrolito.....	34
4.2.1. Interfaz semiconductor/electrolito (del lado del sólido).....	35
4.2.2. Interfaz semiconductor/electrolito (del lado del líquido).....	37
4.3. Interfaz semiconductor/electrolito con polarización externa.....	39

4.4. Transferencia de carga en la interfaz electrolito semiconductor (sin iluminación).....	39
4.5. Transferencia de carga en la interfaz electrolito semiconductor (bajo iluminación).....	40
4.6. Fotocorriente.....	41
4.7. Eficiencia en la conversión de fotones a electrones (IPCE).....	42
5. Síntesis de nanorods de ZnO en solución acuosa a partir de capas semillas...	44
5.1 Deposito de las capas semillas.....	44
5.1.1. Fundamentos de la técnica rociado pirolítico.....	44
5.1.1.1. Atomización de la solución precursora.....	44
5.1.1.2. Transporte del aerosol hacia el sustrato.....	45
5.1.1.3. Descomposición de la solución precursora.....	45
5.1.2. Pirolisis de la solución precursora.....	47
5.2. Crecimiento de los nanorods de óxido de zinc.....	49
5.2.1 Principios de nucleación y crecimiento de partículas en solución acuosa sobresaturada.....	49
5.2.1.1. Nucleación.....	50
5.3. Crecimiento de nanoestructuras unidimensionales de ZnO en solución acuosa.....	55
5.3.1. El crecimiento en soluciones alcalinas.....	58
5.3.2. Crecimiento en solución acuosa mediada por hexametilentetramina (HMT).....	60
6. Desarrollo experimental.....	62
6.1. Preparación de la solución precursora.....	62
6.2. Sustrato utilizado.....	62
6.3. Proceso del rociado pirolítico para la obtención de las capas semillas.....	63
6.4. Preparación de la solución de crecimiento.....	64
6.5. Foto deposición de plata.....	66
6.6. Montaje experimental para obtener las curvas IPCE.....	66
6.7. Procedimiento experimental para la evaluación fotocatalítica.....	70
6.8. Preparación del colorante.....	72
7. Análisis y discusión de resultados.....	74

7.1. Caracterización estructural.....	75
7.2. Caracterización morfológica.....	79
7.3. Caracterización óptica.....	90
7.4. Estudios fotoelectroquímicos.....	92
7.5. Degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo.....	95
8. Conclusiones.....	104
9. Recomendaciones.....	106
10. Bibliografía.....	107

1. INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos de suma importancia dado que es indispensable para el desarrollo de las diversas formas de vida, y a su vez para uso doméstico, industrial y agrícola, etc. Cubre casi el 70% de la superficie del planeta, de los cuales el 95% está concentrado en los océanos y el 5% en ríos y lagos. Del 5% que forman las aguas dulces menos del 1% se utiliza en el consumo humano.

Los ríos son las principales fuentes de agua utilizadas para abastecer con agua potable a las grandes y pequeñas ciudades a lo largo del territorio peruano. En el caso de la provincia de Lima Metropolitana, el río Rímac contiene la principal fuente de agua, sin embargo en su trayecto esta es contaminado por una serie de descargas de aguas residuales de pequeñas poblaciones, industrias, agrícolas, minería informal [1]. Causando el deterioro de su calidad, limitando los potenciales usos del recurso, comprometiendo el normal abastecimiento a la población, provocando la alteración de hábitats y pérdida de especies [2].

Entre las fuentes de contaminantes por el desarrollo industrial se encuentra la industria cosmética, farmacéutica, textil, cuero, papel y fotografía [3], en donde el color es indispensable desde el punto de vista estético. En la industria textil se utiliza más de 10 mil colorantes y pigmentos diferentes, alrededor de 0.7 millones de toneladas de colorante se están produciendo anualmente en el mundo. Las principales clases de colorantes sintéticos incluyen los azo colorantes, antraquinona y triarilmetano, muchos de ellos son tóxicos y cancerígenos [4]. Entre los azo colorantes tenemos al anaranjado de metilo, con características de ácido débil, el cual cambia de color de rojo a anaranjado-amarillo entre el pH de 3.1 a 4.4, además al ser liberado al agua difícilmente puede ser biodegradable causando eutrofización y liberando subproductos tóxicos por oxidación, hidrólisis, u otras reacciones químicas que tiene lugar en las aguas residuales [5].

Tradicionalmente se utilizan técnicas físicas para la eliminación de colorantes, en las que tenemos adsorción sobre carbón activado, osmosis reversa, coagulación por agentes químicos, ultrafiltración [5] y métodos biológicos [6], sin embargo estas técnicas tienen alto costo y de aplicación limitada, debido principalmente a que no son destructivas solo transfieren el colorante del agua a otra fase, causando contaminación secundaria. Es por ello

que hoy en día se vienen desarrollando nuevas tecnologías que permiten eliminar completamente el colorante que se encuentra en solución acuosa. Entre estas tecnologías tenemos, los procesos de oxidación avanzada (AOPs, por sus siglas en inglés), tales como el uso de radiación UV en presencia de peróxido de hidrogeno (H_2O_2), procesos catalíticos fenton, fotofenton y fotocátalisis heterogénea [7]. La fotocátalisis heterogénea es la más estudiada debido a su alta eficiencia, bajo costo y simplicidad. En la fotocátalisis se utiliza un material semiconductor como fotocatalizador, en cuya superficie mediante la absorción de luz apropiada se produce un par electrón-hueco. Los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, y los huecos aceptan electrones de la especie oxidable, de tal manera que el flujo neto de electrones será nulo y el fotocatalizador permanece inalterado [8]. Las reacciones de óxido-reducción que se generan debido a la transferencia de carga interfacial forman radicales libres como el OH^\bullet y O_2^- , quienes degradan a los contaminantes orgánicos y cristaliza especies iónicas.

Como se mencionó en el párrafo anterior, los procesos de fotocátalisis heterogénea se basan en aprovechar las propiedades que tienen los semiconductores, cuando son irradiados con luz. Dentro de estos materiales, el TiO_2 es el más utilizado como fotocatalizador, puesto que presenta los mejores desempeños fotocatalíticos y máximos rendimientos debido a que posee un potencial redox de la banda de valencia lo suficiente positivo para hacer factible la mineralización, además es resistente a la fotocorrosión, y no es tóxico [8,9]. Otro de los semiconductores que se ha obtenido excelentes resultados fotocatalíticos es el óxido de zinc (ZnO), que además de las propiedades mencionadas para el TiO_2 , tiene mayor versatilidad morfológica [11], lo cual puede aumentar su potencial fotocatalítico.

El ZnO , es un importante semiconductor tipo n, de ancho de banda prohibido amplio de 3.37 eV y un enlace de excitones grande de 60 meV, a temperatura ambiente [10]. Además, su morfología puede ser controlada mediante la técnica de síntesis, el pH y/o concentraciones de los reactantes, dando una gran variedad de formas [11], tales como: nanorods [12], nanohilos [13], nanotubos [14], nanocorreas [15], etc. El tamaño nanométrico de las diferentes morfologías del ZnO , en especial los nanorods tienen mayor área activa, la cual al ser sumada a sus propiedades eléctricas y ópticas mejoradas, las convierten en películas delgadas con mayor eficiencia como fotocatalizador en la descontaminación del agua por fotocátalisis heterogénea.

El ZnO, como fotocatalizador tiene una mayor eficiencia en el rango ultravioleta, el cual representa el 5% del espectro solar, por lo que se busca aprovechar un mayor porcentaje del mismo, y una de estas opciones es a través del dopaje. El ZnO, se ha dopado con diferentes elementos estaño [16], aluminio [17], manganeso [18], magnesio [19], plata [20], azufre [21] y nitrógeno [22]. Estudios teóricos y experimentales sugieren que el nitrógeno sería el elemento más eficiente para obtener un dopaje estable [23] debido a que tiene un tamaño similar al oxígeno y una menor energía de ionización. El dopaje con nitrógeno agrega niveles cercanos a la banda de valencia, disminuyendo la energía de transición de los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción y como consecuencia la actividad fotocatalítica en el rango visible aumenta significativamente [24]. Muchas técnicas tales como deposición por láser pulsado [25], magnetron sputtering [26], deposición por vapor químico [27], sol-gel [28] y rociado pirolítico [29], han sido utilizadas para depositar películas de ZnO. De todas las técnicas anteriormente mencionadas, la técnica de rociado pirolítico es la más simple y barata. Debido a que esta técnica hace la deposición a condiciones ambientales, se obtiene películas con menor concentración de defectos y bajas compensaciones, lo cual es propicio para lograr el dopaje [30].

Es por ello que en esta tesis se sintetizaron películas delgadas de nanorods de ZnO puros y dopadas con nitrógeno, a las cuales se les depositará nanopartículas de plata para aumentar su eficiencia fotocatalítica debido a que la plata al ser sintetizada en tamaños nanométricos actúan como un catalizador y a la vez se pueden depositar sobre los nanorods de ZnO, los cuales actuarán como un medio de transporte de electrones disminuyendo considerablemente los procesos de recombinaciones y aumentando la eficiencia fotocatalítica de los mismos.

1.1 Objetivos

1.1.1. Objetivo general

El objetivo principal de esta tesis es sintetizar películas delgadas de nanorods de ZnO:N-Ag sobre sustrato de vidrio conductor (FTO) para ser utilizadas en la descontaminación fotocatalítica del anaranjado de metilo en agua.

1.1.2. Objetivos específicos

- I. Estudiar la influencia del dopaje con nitrógeno en las propiedades estructurales y morfológicas de las películas delgadas de nanorods de ZnO
- II. Estudiar la influencia del dopaje con nitrógeno en las propiedades fotoelectroquímicas de las películas delgadas de nanorods de ZnO a través de las curvas IPCE
- III. Evaluar la eficiencia fotocatalítica de las películas ZnO:N en la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo en agua.
- IV. Obtener nanoestructuras compuesta de nanorods de ZnO:N y nanopartículas de plata para evaluar su eficiencia como fotocatalizador en la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo en agua.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

El óxido de zinc es un semiconductor muy importante, debido a una gran variedad de propiedades que lo convierten en un material ideal para aplicaciones en biomedicina, dispositivos ópticos, fotocatalisis, dispositivos fotovoltaicos, etc. Sin embargo estas propiedades están limitadas por una serie de características, las cuales al ser optimizadas mediante el proceso de síntesis, pueden mejorar significativamente las propiedades eléctricas, ópticas, estructurales, morfológicas, etc. Con ello aumentará el rango de aplicaciones. Es por ello que en este capítulo se hace una revisión detallada de la estructura cristalina, defectos intrínsecos, propiedades ópticas, además se hace una introducción a la fotocatalisis heterogénea y una breve descripción del anaranjado de metilo.

2.1. Estructura Cristalina del Óxido de Zinc

El óxido de zinc es un semiconductor compuesto que pertenece al grupo II-VI, que se caracteriza por cristalizar en tres diferentes fases cristalinas: hexagonal wurtzita, cúbica zinc-blenda y rock-salt. Sin embargo, bajo las condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica, este material es termodinámicamente más estable en la fase hexagonal-wurtzita. El ZnO tipo zinc-blenda ha sido obtenido mediante el uso de sustratos cristalinos cúbicos durante el crecimiento epitaxial de este material y la fase rock-salt se ha obtenido mediante procesos desarrollados a presiones relativamente altas [31].

El ZnO tipo wurtzita pertenece al grupo espacial C'_{6v} (notación *Shoenflies*) o $P6_3mc$ (notación *Hermann-Mauguin*) con una celda unidad que cumple la relación $c/a = (8/3)^{1/2}$ para el caso ideal, siendo a y c los parámetros de red a lo largo de los ejes x y z de la celda cristalina. En esta estructura, cada anión (átomo de oxígeno) se encuentra rodeado por 4 cationes (átomos de zinc) ubicados en la esquina de un tetraedro y viceversa. Este tipo de coordinación tetraédrica corresponde típicamente a un enlace covalente sp^3 , sin embargo, la diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en un compuesto altamente iónico. La distribución de aniones y cationes que presenta este material favorece la formación de planos determinados por Zn^{2+} u O^{2-} . Esto da como resultado la creación de superficies con carga positiva y

negativa denominadas superficies polares. Las principales superficies polares de este material son los planos basales $(000\bar{1})$ de oxígeno, una cara superior (0001) de zinc tetraédrico con un ligando “OH” y planos no polares (1000) , $(10\bar{1}0)$ y $(11\bar{2}0)$ superficiales al prisma. Por lo tanto, el ZnO tipo wurtzita puede ser visto como una combinación alternada de planos atómicos de oxígeno y planos atómicos de zinc apilados a lo largo del eje c , con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$, siendo c el parámetro de red en la dirección z de la celda unidad, como se muestra en la figura 2.1 (b). Las caras no polares son más estables, mientras que las caras polares son meta estables. Las velocidades de crecimiento en condiciones hidrotérmicas son $V(0001) > V(000\bar{1}) > V(1000)$. Bajo estas condiciones, la morfología más estable de los nanorods es hexagonal con la elongación del cristal en el eje c como se muestra es la figura 2.1 (a) [32].

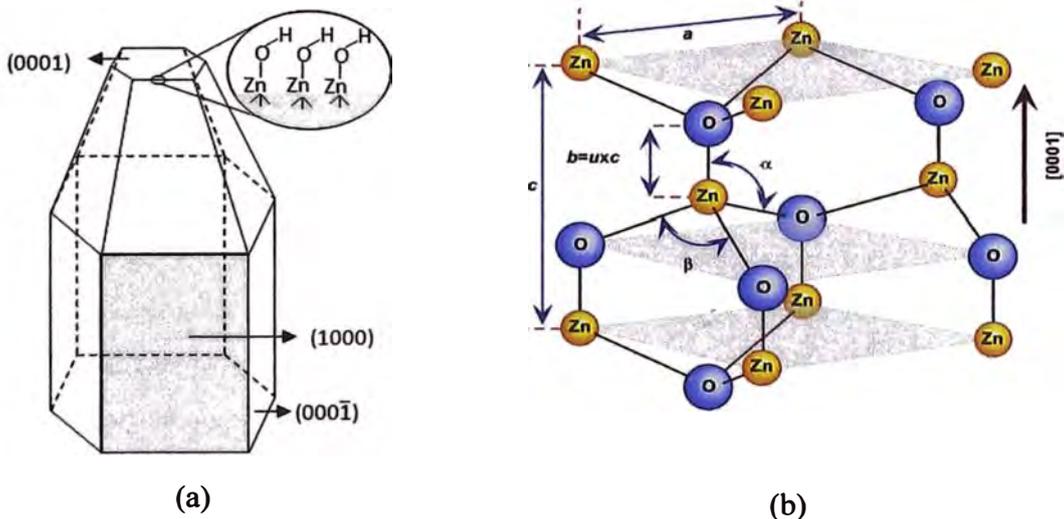


Figura 2.1: a) Estructura cristalina de nanorods de ZnO. Vista desde la superficie del plano (0001) [32], b) la estructura cristalina del ZnO en fase wurtzita, donde a y c son los parámetros de red y en caso ideal α y β tienen un valor de 109.47° [31].

2.2. Defectos en la Estructura Cristalina del Óxido de Zinc y dopaje

El ZnO se caracteriza por tener una serie de defectos en su estructura cristalina, responsables de su amplia variedad de propiedades tanto eléctricas como ópticas. Los defectos influyen de manera directa en el dopaje, eficiencia en la luminiscencia, e involucra directamente en los mecanismos de difusión relacionados al crecimiento. El ZnO tiene defectos intrínsecos

con diferentes energías de ionización tales como: vacancias de oxígeno (V_O), vacancias de zinc (V_{Zn}), defectos intersticiales de zinc (Zn_i), defectos intersticiales de oxígeno (O_i), anti sitios de zinc (Zn_o) y anti sitios de oxígeno (O_o); siendo los predominantes los defectos intersticiales de zinc y vacancias de oxígeno [33].

Hoy en día existen un gran variedad de métodos ampliamente utilizados en la síntesis de ZnO tipo n, sin embargo los defectos intrínsecos del ZnO pueden causar efectos de: auto-compensación, niveles profundos de aceptores y baja solubilidad de los iones aceptores dopantes [34], dificultan el dopaje tipo p. El dopaje tipo n se puede lograr sustituyendo átomos de Zn por elementos de grupo IIIA como Ga, Al y In obteniéndose altas densidades de electrones del orden o incluso mayores a 10^{19}cm^{-3} [35]. Como se mencionó el dopaje tipo p, es más difícil. Hay dos grupos de candidatos para el dopaje tipo p: los elementos de grupo IA quienes sustituyen átomos de Zn y elementos de grupo VA quienes sustituyen átomos de oxígeno. Teóricamente el mejor candidato del grupo IA para el dopaje tipo p es el Li, sin embargo las películas obtenidas por métodos hidrotermales muestran alta resistencia, lo que se debe principalmente a que algunos átomos de Li ocupa sitios intersticiales comportándose como donador [36] y compensando las contribuciones de aceptor. Entre los elementos del grupo VA, está el N, considerado el dopante más ideal debido a su carácter de aceptor superficial. Sin embargo debido a que la densidad de huecos en un dopaje tipo p, y la densidad de electrones tienen valores muy próximos haciendo del dopaje tipo p muy inestable por lo que se ve la necesidad de mejorar la estabilidad, una de las formas es combinando elementos, obteniéndose exitosamente el dopaje de ZnO con Al-N [37], y con Ga-N [38] mediante magnetron sputtering con concentración de huecos del orden 10^{18}cm^{-3} .

2.3. Propiedades Ópticas del Óxido de Zinc

Las propiedades ópticas del ZnO son intensamente estudiadas, debido a su amplio ancho de banda prohibida (3.37 eV) y su alta energía de enlace de excitones (60 meV), la cual es tres veces más grande que el enlace de excitones del GaN (20 meV), permitiendo que a temperatura ambiente predominen las recombinaciones por excitones. Las recombinaciones por excitones es preferible porque, siendo un sistema enlazado, se recombina radiativamente con alta eficiencia y no necesitan trampas para localizar portadores de carga, como en el caso

de las recombinaciones radiativas del par electrón/hueco, dando atractivas aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos que operaran en la región azul y ultravioleta cercano [33].

Las propiedades ópticas dependen de los procesos de absorción y emisión de fotones por parte del material y a su vez están influenciadas por su estructura de bandas, es decir, si sobre la película incide fotones con energía ligeramente mayor a su ancho de banda prohibido, estos pueden excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción generándose unas transiciones ópticas, las cuales pueden ser estudiadas utilizando una gran variedad de técnicas experimentales como la absorbancia o transmitancia óptica, la elipsometría, fotoluminiscencia (PL) y cátodoluminiscencia (CL) [39].

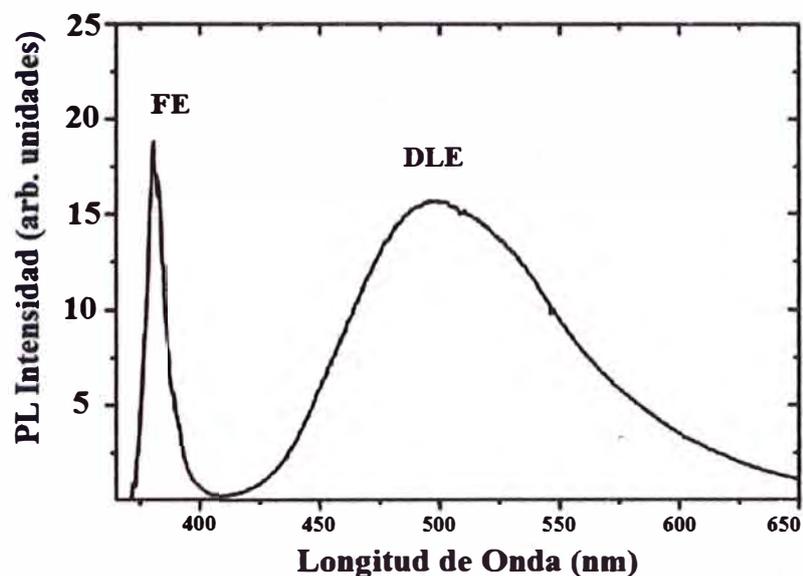


Figura 2.2 Espectro de fotoluminiscencia de una película delgada de ZnO. Obtenida a temperatura ambiente [39,40].

2.3.1. Fotoluminiscencia del Óxido de Zinc

A temperatura ambiente el espectro de fotoluminiscencia del ZnO consiste típicamente de una banda de emisión UV y una amplia banda de emisión centrada aproximadamente en el verde, como se muestra en la figura 2.2. La banda de emisión UV está relacionada con transiciones de borde de banda cercano (Near Band Edge (NBE)) del ZnO, es decir, la recombinación de los excitones libres (FE). La amplia banda de emisión ubicada entre los 420 nm y 700 nm se llama banda de emisión de nivel profundo (Deep Level Emission (DEL)). La banda DEL se le ha atribuido a varios defectos en la estructura cristalina, como las

vacancias de Oxígeno (V_O), las vacancias de Zinc (V_{Zn}) [39], Oxígeno intersticial (O_i) [41], Zinc intersticial (Zn_i) [42], y impurezas extrínsecas como Cu sustitucional [43].

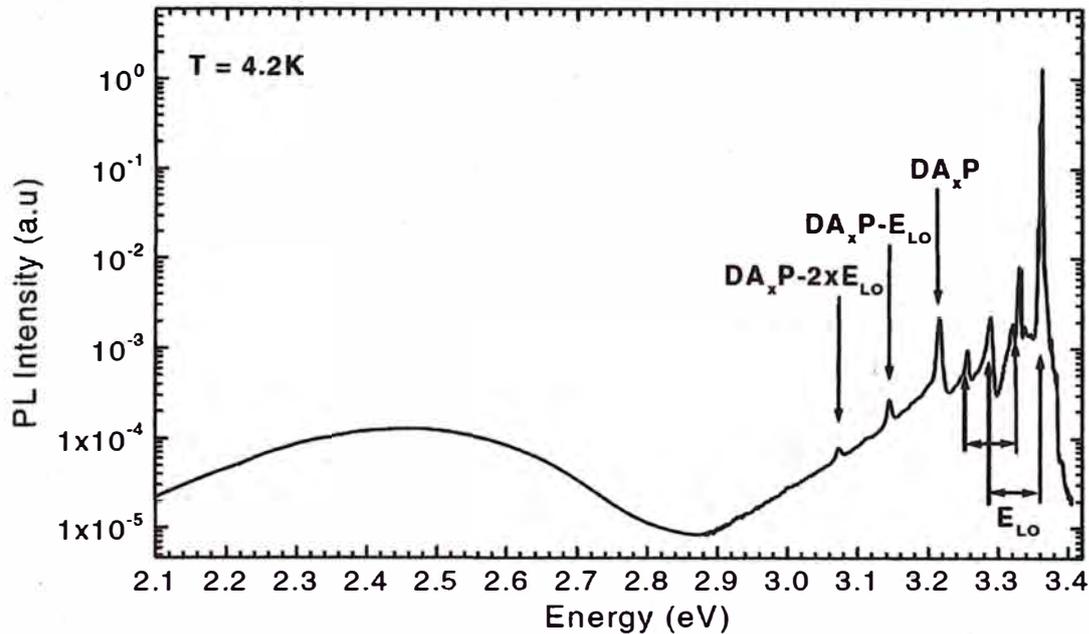


Figura 2.3. Espectro de fotoluminiscencia de ZnO voluminoso tipo n mostrando emisiones excitónicas, pares donador aceptor y de nivel profundo. Las correspondientes réplicas de fonones longitudinales también están indicadas (LO). Una lámpara He-Cd, fue utilizada como fuente de excitación [39,43].

A temperaturas criogénicas, la emisión de excitones ligados es el canal radiativo dominante. La figura 2.3 muestra un espectro de fotoluminiscencia típico de una muestra de ZnO voluminoso tipo n a 4.2 K [43]. El espectro de luminiscencia del ZnO se extiende desde el borde de la banda de ZnO al rango espectral del verde/naranja comúnmente centrado alrededor de 2.45 eV. Las líneas que dominan el espectro se originan por recombinaciones de excitones ligados (BE) (excitones ligados a donantes neutros (D_0X) y/o aceptores neutros (A_0X)) seguidos de réplicas de fonones ópticos longitudinales (LO) con una separación de energía de 72 meV. También se puede observar la emisión de excitones libres con la banda de valencia $A(FXA)$ situado en 3.375 eV y una transición par donante-aceptor (DAP) alrededor de 3.22 eV la cual es seguida de nuevamente por las réplicas de fonones.

2.4. Fotocatálisis Heterogénea

Los tratamientos de contaminantes en fase acuosa basada en la generación de radicales

hidroxilo (OH[•]), llevada a cabo a una presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales fueron denominados por Glaze [44] en 1987 como “*procesos de oxidación avanzada*”. En este tipo de tratamientos se aprovecha el poder altamente oxidante del radical hidroxilo para oxidar compuestos orgánicos y convertirlos en inorgánico (mineralización), dando como productos finales H₂O y CO₂. El alto poder oxidante del radical hidroxilo se debe a su elevado potencial redox de 2.80 V frente al electrodo de hidrógeno, solo por debajo del flúor (3.03 V) y mayor que muchos de los oxidantes empleados convencionalmente como se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Potenciales redox de algunos agentes oxidantes

Especie	E° (V, 25° C)*
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs) pueden ser clasificados en dos grandes bloques, como se muestra en la tabla 2.2. Los procesos fotoquímicos, que emplean la radiación para generar los radicales OH, y los no fotoquímicos, en donde los radicales hidroxilo se generan mediante fuentes de energía distintas a la luz, que permitiendo realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

Tabla 2.2. Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)	Fotólisis directa
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) y relacionados	UV/peróxido de hidrógeno
Oxidación electroquímica	UV/O ₃
Tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton y relacionadas
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	Radiólisis
Oxidación en agua sub y supercrítica	Fotólisis directa

2.4.1 Fundamentos de la fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis se dedica al estudio de las reacciones fotoquímicas, inducidas por la absorción de fotones, en la superficie de un sólido (fotocatalizador) semiconductor. El término “fotocatálisis” es todavía materia de debate, ya que implica que durante la reacción, la luz está actuando como catalizador, cuando en realidad actúa como un “reactivo” que se consume en un proceso químico; por tanto, la fotocatalisis podría definirse como la aceleración de una fotoreacción por la presencia de un catalizador. En el caso de la fotocatalisis heterogénea, los fotocatalizadores son normalmente partículas o películas de óxidos semiconductores que, al absorber luz solar, fotocatalizan diferentes procesos redox [39].

Una de las principales vertientes prácticas de la fotocatalisis heterogénea es la descontaminación [45]. Todos los procesos de degradación se basan en un mecanismo de acción similar al mostrado en la Figura 2.4. Cuando el óxido semiconductor se ilumina con

luz de energía superior a su ancho de banda prohibida, se produce un par electrón-hueco, los electrones excitados son promovidos de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando huecos con carga positiva en la banda de valencia, como se indica en la sección ampliada de la Figura 2.4 [46]. Luego de que se produce el par electrón-hueco estos se separan y migran a la superficie del semiconductor donde el hueco al ser un oxidante muy fuerte, reacciona con especies donadoras de electrones (D) en disolución o fase gaseosa (reductoras) (ruta 4 de la figura 2.4), generando intermedios activos, mientras que el electrón en la banda de conducción es un reductor moderado, que reaccionará con especiesceptoras de electrones (A) en disolución o fase gaseosa (oxidantes) (ruta 3 de la figura 2.4).

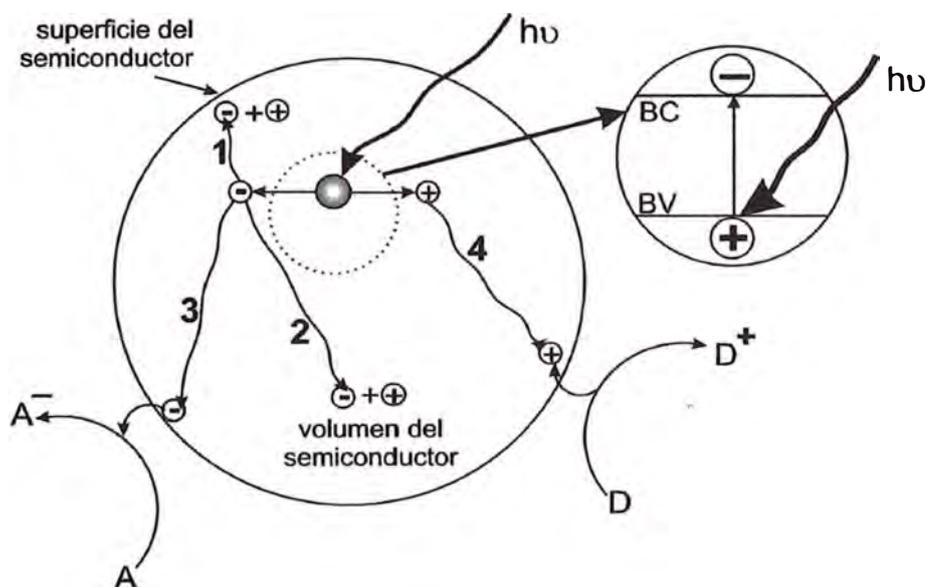
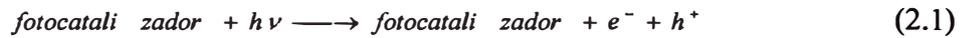


Figura 2.4. Esquema de los procesos fotoinducidos sobre una partícula semiconductor. A es una especie aceptora de electrones (oxidante), D es una especie donadora de electrones (reductor) [39, 46].

Adicionalmente el electrón y el hueco pueden recombinarse en la superficie del semiconductor (ruta 1 de la figura 2.4) o bien que se recombinen en el volumen del semiconductor (ruta 2 de la figura 2.4) en unos pocos nanosegundos con la liberación de calor. Bajo estas dos situaciones, no hay reacciones químicas y por lo tanto no habrá actividad fotocatalítica.

Los contaminantes son descompuestos gracias a los intermedios oxigenados activos, tales como el radical OH^\bullet , o los aniones O^\ominus , O_3 , O_2 y otros, generados por captura de los

electrones o huecos fotogenerados. Las posibles reacciones son mostradas a continuación [47]



2.4.2. Requerimientos del Fotocatalizador

La fotocatálisis tiene numerosas aplicaciones en el campo de la energía, sin embargo, la descontaminación o purificación de agua, aire; son las más investigadas. Por lo tanto la es de vital importancia la elección apropiada del material que será utilizado como fotocatalizador, el cual debe cumplir mínimamente con los siguientes requisitos.

1. Buena absorción de luz.
2. Alta estabilidad química en la oscuridad y bajo iluminación
3. Adecuadas posiciones de borde de banda de energía
4. Eficiente transporte de carga en el semiconductor
5. Bajos sobrepotenciales para la reducción/oxidación del agua
6. Elevada área activa.
7. Baja toxicidad
8. Bajo costo.

Con la finalidad de utilizar eficientemente la radiación solar es deseable la utilización de semiconductores con un ancho de banda prohibida pequeño; sin embargo, los semiconductores de banda prohibida pequeño por lo general sufren de serios problemas de estabilidad. La mayoría de los semiconductores no óxidos se disuelven o forman una capa delgada de óxido que evita la transferencia de carga a través de la interfaz

semiconductor/solución. Tales semiconductores muestran una tendencia a la fotocorrosión anódica. En el caso de semiconductores de tipo p, sus anchos de banda prohibida son demasiados pequeños y la mayoría sufren serios problemas de estabilidad. Como resultado, los semiconductores de tipo p son raramente utilizados en fotocatalisis. La tendencia general es que la estabilidad frente a la fotocorrosión aumenta con el aumento del ancho de la banda prohibida. Aunque esto entra en conflicto con el requisito de la absorción de la luz visible, una pequeña banda prohibida y buena estabilidad química no son necesariamente excluyentes entre sí (aunque se podría argumentar que una pequeña banda prohibida suele ir acompañada de una energía de banda de valencia alta, lo que de hecho resultara en un material menos estable). En general, se ha encontrado que sólo los óxidos semiconductores de tipo n son estables frente a la fotocorrosión anódica, aunque tales semiconductores tienen generalmente grandes anchos de banda prohibida y por lo tanto sólo pueden absorber la luz UV.

El tercer requerimiento implica el conocimiento de las posiciones de los bordes de las bandas de valencia (BV) y conducción (BC). El conocimiento de las posiciones de los bordes de banda es útil en la medida en que estos indican las limitaciones termodinámicas para que las fotorreacciones puedan llevarse o no a cabo con los portadores de carga fotogenerados. La capacidad de un semiconductor de llevar a cabo la transferencia de portadores de carga fotogenerados a las especies adsorbidas en su superficie se rige por las posiciones de las bandas de energía del semiconductor y los potenciales redox de las especies adsorbidas. El nivel de energía de la parte inferior de la banda de conducción es en realidad el potencial de reducción de fotoelectrones y el nivel de energía en la parte superior de la banda de valencia determina la capacidad oxidante de los fotohuecos, cada valor refleja la capacidad del sistema para promover reducciones y oxidaciones, respectivamente. La figura 2.5 muestra esquemáticamente los potenciales redox correspondientes a la banda de valencia y a la banda de conducción de distintos semiconductores, expresados en eV (escala de la izquierda en la figura 2.5) o en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno, ENH (escala de la derecha en la figura 2.5) adicionalmente en la misma Figura se muestran los potenciales redox de las cuplas (H^+/H_2) y O_2/H_2O respecto del potencial del electrodo normal de hidrogeno (ENH). Aquellos materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea H^+/H_2 son termodinámicamente capaces de reducir al agua, mientras que los

materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea O_2/H_2O pueden oxidarla.

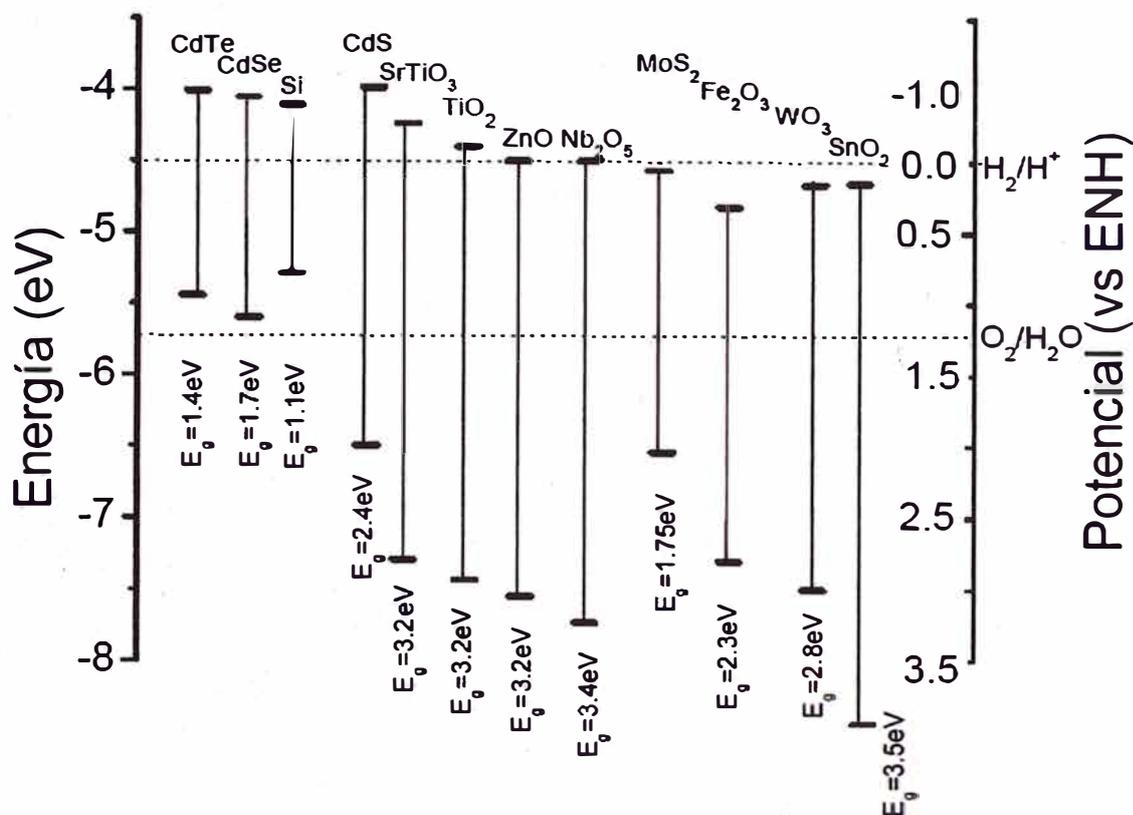


Figura 2.5 Posiciones relativas de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores [48, 49]

2.5. Anaranjado de metilo

En la actualidad, la industria textil utiliza más de 10 000 tintes y pigmentos diferentes. Entre estos tintes los azocompuestos son el grupo más grande de colorantes. Dentro de los materiales azocompuestos tenemos, al anaranjado de metilo del tipo diazoico, que es ampliamente conocido como indicador de ácido/base (intervalo de viraje: rojo pH 3.1/ anaranjado-amarillo pH 4.5) que se utiliza en la industria textil como colorante (sinónimo: C.I. 13025, C. I. acidorange 52; etc.). Su fórmula estructural se muestra en la figura 2.6.

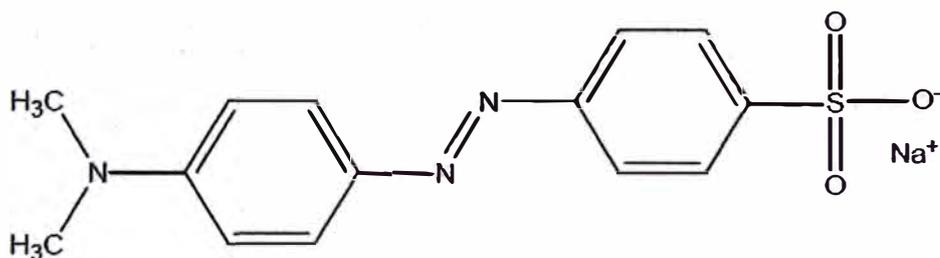


Figura 2.6. Formula estructural del anaranjado de metilo [51]

La conjunción del grupo azo ($-N=N-$) con los dos anillos aromáticos hacen que el compuesto absorba radiación visible y muestre una coloración intensa. La presencia del grupo sulfónico ($-SO_3^-$) hace que el compuesto sea soluble en agua. La protonización en medio ácido cambia el doble enlace del grupo funcional azo a enlace simple facilitando el rompimiento de los enlaces $-N=N-$ mineralizando el colorante [50,51].

La toxicidad, la producción en masa y el uso extendido de los azocolorantes hacen necesario el tratamiento de los afluentes que los contienen. La mayor dificultad consiste en que los procesos biológicos no son efectivos pues estos compuestos no son biodegradables. Procesos físicos, como la precipitación y la adsorción, solamente los transfieren a otros medios causando una contaminación secundaria. Los tratamientos de oxidación homogéneos normalmente destruyen de manera eficaz la estructura cromofórica de este tipo de compuestos, y de esta manera decoloran el agua, pero en general no alcanzan la mineralización completa de los contaminantes [50]. Por esta razón en los últimos años se está buscando nuevos métodos que permitan la mineralización completa de estos contaminantes. Entre estas tecnologías se encuentran los procesos de oxidación avanzada que utilizan materiales semiconductores para generar radicales hidroxilo. Estos radicales son altamente oxidantes y oxidan los contaminantes orgánicos a dióxido de carbono y agua. Existe un gran número de reportes de la degradación fotocatalítica usando óxido de zinc como fotocatalizador en presencia de radiación ultravioleta [52-56]

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1. Caracterización electroquímica

Las técnicas electroquímicas interrelacionan la electricidad con procesos químicos, es decir se miden cantidades eléctricas tales como: corriente, voltaje o carga, relacionada con procesos químicos dentro del sistema en estudio. En las mediciones electroquímicas involucran el bulk de una solución homogénea y procesos electroquímicos que tiene lugar en la interface electrodo-solución, cuando se aplica un potencial y pasa corriente [57]. La carga en el electrodo se transporta a través del movimiento de electrones o huecos. Los electrodos pueden ser sólidos (Pt, Au), líquidos (Hg, amalgamas), carbón (grafito), y semiconductores (FTO, ITO, Si, ZnO). En el electrolito, la carga se transporta a través del movimiento de iones. Los electrolitos usados frecuentemente son soluciones líquidas que contienen especies iónicas como H^+ , Na^+ y Cl^- , disueltas en agua o solventes acuosos. El electrolito utilizado debe tener una baja resistencia, es decir buenos conductores a temperatura ambiente, entre los electrolitos tenemos a las sales (KCl, Na(OH), NaCl), polímeros conductores (Nafion, polietileno), electrolitos sólidos (sodio β -aluminio). Los estudios electroquímicos se hacen dentro de un sistema químico llamada celda electroquímica, la cual necesita de al menos dos electrodos conductores y una solución, utilizada como contacto iónico (electrolito) [58]. La superficie del electrodo en estudio debe estar depositada sobre un conductor eléctrico, y en contacto con una solución conductora. En nuestro caso para nuestro análisis utilizamos una celda electroquímica con tres electrodos. El primero, llamado electrodo de trabajo (WE), está formado por el material a analizar; el segundo, llamado electrodo de referencia (RE), el cual está a potencial constante, el tercero, llamado contra-electrodo (CE), está hecho de un metal conductor, ensamblados como se muestra en la figura 3.1. El potencióstato conectado a la celda electroquímica se utiliza para aplicar una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, forzando así la transferencia de electrones en la interfaz semiconductor/electrolito, generando la corriente necesaria para mantener constante el potencial en el tiempo, es decir, a través del potencial controlamos las tasas de reacciones químicas que se producen en la superficie del electrodo.

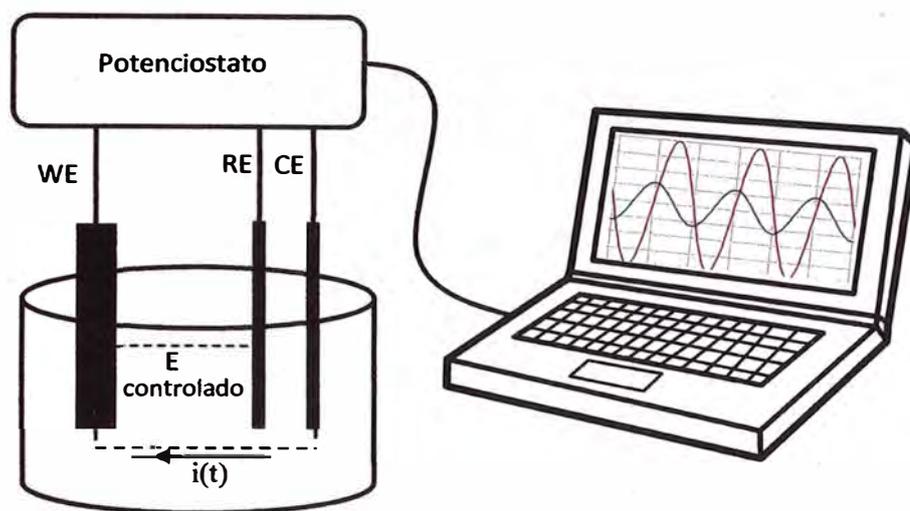


Figura 3.1. Montaje experimental para la celda electrolítica con tres electrodos [58]

3.1.1. Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica electroquímica que consiste en aplicar un pulso de potencial al electrodo en estudio, como se muestra en la figura 3.2 (a), y monitorear el cambio de la corriente con respecto al tiempo. Es decir, inicialmente el sistema está en equilibrio termodinámico a potencial E_1 , sin reacciones farádicas. Después aplicamos un pulso de potencial E_2 , lo suficientemente negativo, aumentando la energía de los electrones superficiales del electrodo, alcanzando niveles lo suficientemente energéticos como para transferirse a un nivel desocupado de menor energía dentro del electrolito, ocurriendo el flujo de electrones del electrodo hacia el electrolito (corriente de reducción o catódica). Similarmente, la energía de los electrones disminuye imponiéndole un potencial positivo, y en algún punto los electrones dentro del electrolito encuentran un nivel de menor energía dentro del electrodo para transferirse. El flujo de los electrones del electrolito hacia el electrodo genera la corriente de oxidación (corriente anódica). Al aplicar el pulso de potencial la cinética de reducción se hace tan rápida que las especies iónicas no pueden coexistir con el electrodo y la concentración del electrolito cerca a la superficie del electrodo se aproxima a cero. Es decir, el potencial aplicado arranca electrones del electrodo de trabajo, los cuales reducen al electrolito cerca a la superficie del electrodo formando especies iónicas. La corriente fluye posteriormente para mantener la condición de reducción total en la superficie del electrodo. Este proceso crea un gradiente de concentración que a su vez

produce un flujo continuo de electrolito del bulk de la celda electroquímica hacia la superficie del electrodo. El flujo de electrolito y la corriente generada, son proporcionales a la gradiente de concentración en la superficie del electrodo. El flujo continuo del electrolito causa una zona de deplexión, que se expande con el tiempo; lo que genera una disminución en la pendiente del perfil de concentración y una disminución en la corriente conforme pasa el tiempo, como se muestra en la figura 3.2 (b) y 3.2 (c).

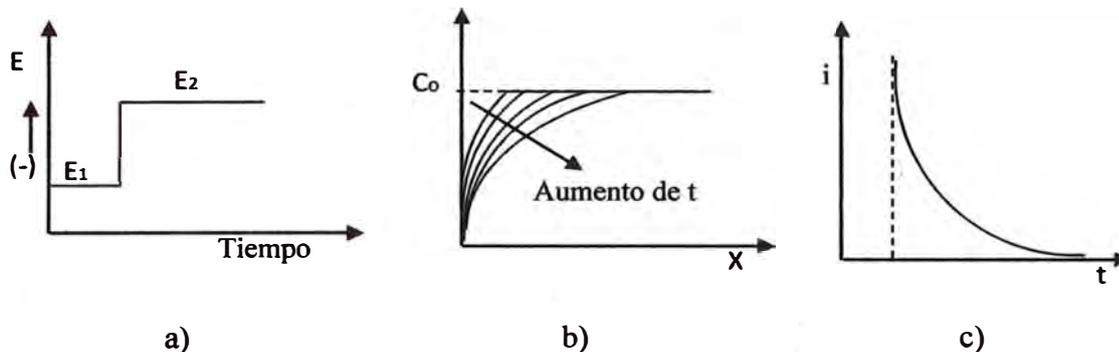


Figura 3.2. a) Paso de potencial b) perfil del gradiente de concentración para diferentes tiempo c) flujo de corriente en función del tiempo [58] , en diferentes sistemas.

Un tiempo posterior al aplicar un pulso de potencial E_2 , se observa un decaimiento en la corriente farádica, como se muestra en la figura 3.2 (c); el cual puede ser explicado por la ecuación de *Cottrell*.

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (3.1)$$

En donde n , es el número de electrones; F , es la constante de Faraday; A , es el área superficial; C , es la concentración; D , es el coeficiente de difusión; y t es el tiempo transcurrido desde la aplicación del pulso de potencial.

La concentración del electrolito cerca a la superficie del electrodo puede ser calculada usando la siguiente ecuación

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}\right) \quad (3.2)$$

En donde erf , es la función error; C_0 , es la concentración inicial; x , es la distancia; D , coeficiente de difusión; y t , tiempo. De la figura 3.2 (b), se observa una disminución en la concentración del electrolito cerca al electrodo apareciendo una zona llamada “deplexion”.

La depleción es conocida también como capa de difusión, y es la zona cerca al electrodo en donde las concentraciones difieren de las del bulk, sin embargo no se acostumbra hablar de un espesor definido. Los perfiles de concentración se aproximan asintóticamente a los valores del bulk. Sin embargo, es útil pensar en el espesor en términos de (Dt) , que tiene unidades de longitud y caracteriza la distancia en que las especies iónicas se pueden difundir en el tiempo t .

3.2. Difracción de rayos X

Los rayos X son ondas electromagnéticas de longitud de onda corta producidas por el frenado de electrones de elevada energía o transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos. En los últimos años se utiliza este tipo de radiación para la identificación de la estructura cristalina y las orientaciones preferentes en el crecimiento del cristal, porque es un factor importante en sus aplicaciones tecnológicas, ya que muchas propiedades físicas (conductividad eléctrica, carácter piezoeléctrico, etc.) dependen de ellas. La difracción de rayos X se basa en la difracción de un haz de rayos X por los planos atómicos de un material cristalino, es decir, cuando un haz de rayos X incide sobre los átomos que forman un conjunto de planos atómicos paralelos como se muestra en la figura 3.3, los electrones de estos átomos interactúan con la componente eléctrica de los rayos X, produciéndose la dispersión de los mismos, quienes en su propagación producen interferencias constructivas y destructivas, dando lugar a la difracción.

La figura 3.3 representa el esquema simplificado para la obtención del espectro de rayos X. la información obtenida proviene de la dispersión acumulada de los haces que atraviesan los átomos del cristal, que se encuentran en su superficie formando un ángulo θ . Para poder obtener un espectro deben cumplirse dos requisitos i) la longitud de onda del haz incidente debe ser próximo a la distancia interplanar y ii) los centros de dispersión deben estar uniformemente distribuidos, formando una estructura cristalina muy ordenada. La longitud de onda del haz de rayos X, la distancia interplanar (d) y el ángulo de incidencia (θ) se relacionan mediante la ecuación de Bragg.

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (3.3)$$

El patrón de difracción es llamado también difractograma de un cristal y consiste en una serie de líneas o picos de difracción a distintos valores de 2θ que corresponde a cada uno de las familias de las diferentes orientaciones o planos cristalográficos presentes en el material. Al analizar el difractograma podemos obtener información del grado de cristalinidad o por el contrario amorfismo de la muestra (intensidad y ancho de la altura medio del pico de difracción), del estrés interno de la película (posicionamiento del ángulo de difracción) y el tamaño de grano a través de la ecuación Scherrer [59].

$$\langle d \rangle = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.4)$$

En donde β , es ancho a la altura media del pico de difracción; θ , posición del pico de difracción; k , es un factor que depende de la morfología de la partícula que generalmente toma un valor de 0.9 suponiendo la forma esférica de los cristales; λ , corresponde a la longitud de onda de la fuente de rayos X; d , es el tamaño promedio de la partícula.

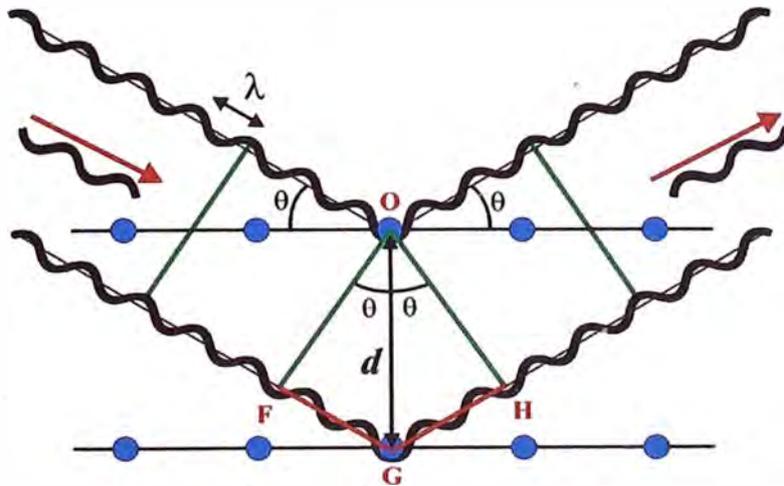


Figura 3.3 Diagrama esquemático de la dispersión de los rayos X debido a dos planos cristalinos paralelos a la superficie [39].

De la ecuación de Scherrer podemos decir que, cuando las partículas son del tamaño nanométrico los picos de los difractogramas se ensanchan y a medida que aumenta el tamaño se produce un estrechamiento paulatino.

3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)

La microscopía electrónica de barrido o SEM por sus siglas en inglés de, Scanning Electron Microscopy, permite caracterizar la morfología y la microestructura de un material sólido haciendo incidir un haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV, sobre una muestra opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Cuando el haz de electrones impacta en la superficie de la muestra, estos penetran y se difunden en el material formando un volumen de interacción en forma de pera. La profundidad de penetración de este volumen depende de la energía de los electrones incidentes, además del número atómico y de la densidad del material de interacción. Durante el proceso de difusión los electrones primarios pueden interactuar, como partículas individuales, con los átomos de la muestra de manera elástica o inelástica. En los procesos elásticos los electrones primarios no pierden energía durante la interacción, es decir, conservan su energía cinética (retro dispersados). En las interacciones inelásticas los electrones primarios entregan a la muestra una parte de su energía, dando lugar a la excitación del material. Este tipo de excitación puede generar la emisión de diferentes señales provenientes del material como electrones secundarios, electrones de Auger, rayos X y fotones de otras energías (catodoluminiscencia), como se muestra esquemáticamente en la Figura 3.4 [39].

Estas señales pueden ser detectadas independientemente, convertidas en pulsos eléctricos y ampliados convenientemente, suministrando información que permite caracterizar la muestra. Además, se utilizan para modular la intensidad de haz de electrones de un tubo de rayos catódicos, así se obtiene en la pantalla un registro de las variaciones de la señal elegida para los puntos de la muestra que son barridos por el haz. Si por ejemplo se usan los electrones secundarios la variación de intensidad sobre la pantalla da una sensación del relieve correspondiente a la topografía de la superficie analizada. Por otro lado, los rayos X, son generados debido a que los electrones arrancados de los orbitales internos dejan vacancias que son ocupadas por electrones de orbitales superiores emitiendo fotones X, característicos de cada material. Al analizar los fotones X emitidos por la zona de muestra que es alcanzada por el haz de electrones permite identificar los elementos presentes. Los equipos SEM que cuentan con detectores de rayos X tienen una gran eficiencia debido a

que permite tomar simultáneamente los fotones X provenientes de todos los elementos presentes en la muestra. La información se obtiene registrando el número de pulsos en función a la energía del pulso de fotones incidentes.

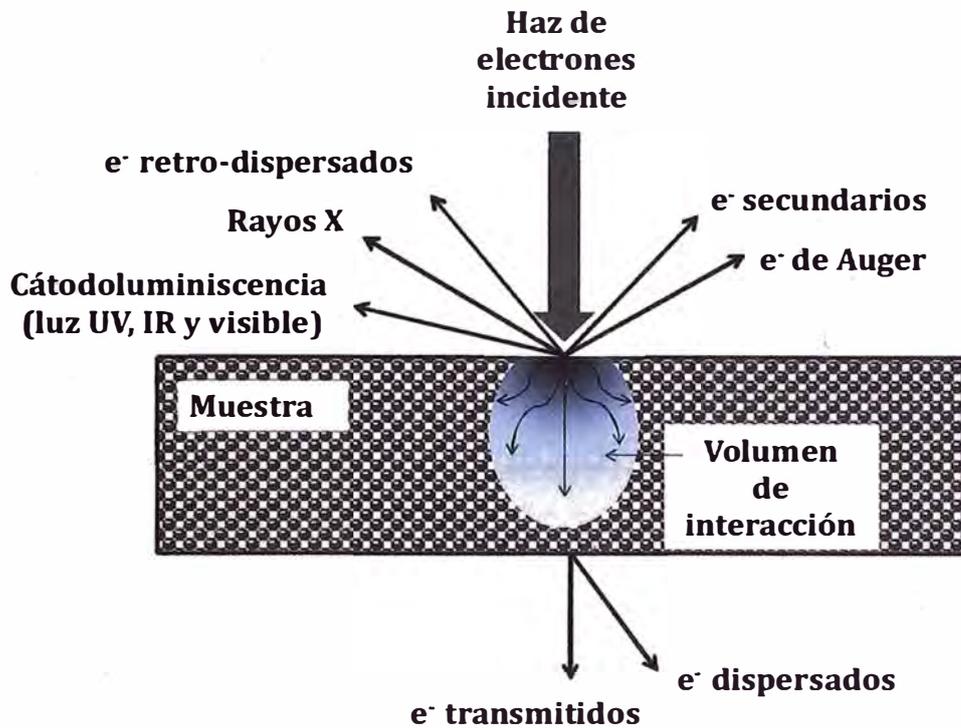


Figura 3.4. Esquema de las diferentes señales que se pueden generar cuando un haz de electrones (e^-) interacciona con el material [39].

La técnica que mide directamente la energía de rayos X emitidos por la muestra como resultado de la interacción del haz de electrones de alta energía, se denomina Espectroscopia de Rayos X por Energía Dispersiva (*EDS*), dando la posibilidad de un análisis cuantitativo y cualitativo de los elementos presentes si su concentración son mayores que el 1%.

3.4. Espectroscopia UV-Visible

La Espectroscopia UV-Visible, llamado también Espectrofotometría UV-Visible, es una de las técnicas más simples y útiles para el estudio de las propiedades ópticas y electrónicas de los nanomateriales que se basa en la emisión de fotones para estudiar fenómenos de absorción (*A*), transmisión (*T*), reflexión (*R*), que experimentan los fotones al incidir sobre

la superficie de la muestra, como se muestra en la figura 3.5. Esta técnica utiliza radiaciones electromagnéticas en el rango ultravioleta cercano y visible del espectro electromagnético.

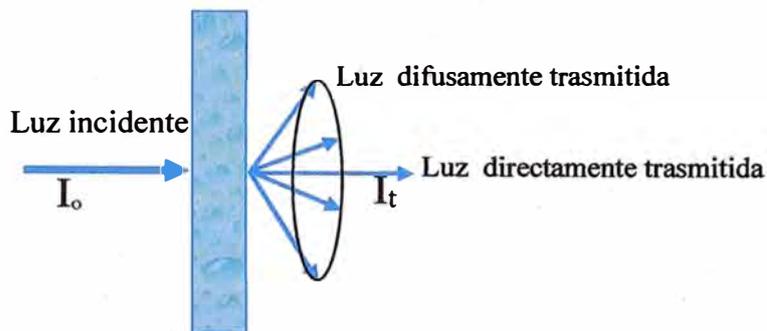


Figura 3.5. Esquema de los tipos de transmisión de la luz

Para nuestro interés configuramos el equipo en modo transmisión, la cual nos da una relación entre la intensidad de luz transmitida, I_t , en función a la intensidad de luz incidente, I_o , como se muestra en la siguiente ecuación.

$$\%T = \frac{I_t}{I_o} \times 100\% \quad (3.5)$$

Dependiendo de la naturaleza transparente o semitransparente de la muestra la luz transmitida tiene dos componentes: la luz directamente transmitida y la luz difusamente transmitida, las cuales utilizando un accesorio llamado “esfera de integración”, es posible hacer una recolección total de la luz transmitida.

De la espectroscopia UV-Visible podemos analizar la cantidad de radiación electromagnética que puede absorber una muestra en función a la cantidad de sustancia. Basándonos en la ley de Beer, la absorbancia, A , puede ser calculado mediante la siguiente ecuación:

$$A = -\ln(T) = \ln\left(\frac{I_o}{I_t}\right) = \epsilon l c = \alpha c \quad (3.6)$$

En donde l , es la distancia de la trayectoria del haz; ϵ , es la absortividad molar; c , es la concentración de la muestra y α , es el coeficiente de absorción.

4. INTRODUCCIÓN A LOS ESTUDIOS FOTOELECTROQUÍMICOS EN SEMICONDUCTORES

La fotocatalisis heterogénea se basa en la transferencia de carga bajo iluminación entre la superficie del semiconductor y las moléculas del material contaminante que se encuentran en el medio circundante. Los estudios fotoelectroquímicos utilizados en esta tesis consisten en monitorear de manera controlada este proceso a través de las curvas de IPCE que miden la eficiencia en la transformación de los fotones incidentes en electrones fotogenerados. Para un mejor entendimiento de este proceso, en este capítulo, se dará una descripción de la densidad de estados en un semiconductor, procesos de transferencia de carga, fotocorriente y una introducción a la obtención de las curvas IPCE.

4.1 Densidad de estados en un semiconductor

Cuando dos o más átomos se aproximan entre sí, hay una superposición de las funciones de onda electrónicas y sus estados cuánticos electrónicos son divididos en tantos niveles de energía como estados cuánticos atómicos están involucrados. De esta manera, los estados de energía de los electrones forman bandas de energía continua, debido a la gran cantidad de átomos que intervienen en la formación de la estructura cristalina. Sin embargo a medida que los átomos están en estrecha proximidad, las fuerzas de repulsión aumentan rápidamente dando lugar a la aparición de mínimos de las bandas de energía electrónicos que dependen de la distancia atómica. Los átomos en un cristal están en posiciones tales que la energía libre de los átomos y sus electrones alcanzan un mínimo. En esta situación, los electrones ocupan todos los estados electrónicos de acuerdo con el principio de Pauli hasta un nivel de energía crítica, llamado nivel de Fermi. Sin embargo, debido a que algunos intervalos de energía no contienen orbitales, independiente del número de átomos agregados, se crean ciertas brechas energéticas entre las diferentes bandas dependiendo de la naturaleza de los átomos y la estructura cristalina. Estas brechas de energía son comúnmente llamados niveles de energía prohibidos o *band gap*. Dependiendo del ancho de brecha de energía se pueden clasificar en materiales aislantes, semiconductores y conductores.

La banda que se encuentra por debajo de la brecha de energía es llamada banda de valencia y la banda que se encuentra por encima de la brecha de energía es llamada banda de conducción. A 0K todos los niveles de la banda de valencia están ocupados y los niveles de la banda de conducción están vacíos, conforme se va incrementando la temperatura algunos enlaces se van rompiendo debido a las vibraciones térmicas produciendo transición de los electrones hacia la banda de conducción y dejando huecos en la banda de valencia, como se muestra en la figura 4.1 (a). La distribución de electrones y huecos dentro del material semiconductor está representada por la estadística de Fermi-Dirac. La probabilidad de ocupar un nivel de energía está dada por la ecuación

$$f(E - E_F) = \left(1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) \right)^{-1} \quad (4.1)$$

En donde E, es la energía del estado ocupado, E_F es la energía de Fermi, k, es la constante de Boltzmann y T, es la temperatura. Si consideramos $E=E_F$ la probabilidad de ocupación y desocupación es $\frac{1}{2}$, característico de semiconductores intrínsecos en donde los electrones y huecos son creados por transiciones térmicas de la banda de valencia a la banda de conducción, por lo tanto el número de huecos y electrones debería ser igual, lo cual significa una baja conductividad. Esta limitación se puede superar a través del dopaje, obteniéndose materiales de tipo n, que tienen estados donores de electrones dentro de la brecha de energía, lo suficientemente cerca de la banda de conducción que puede disociar un electrón hacia esta banda y crear conductividad en ella, y materiales de tipo p, quienes tienen estados aceptores de electrones que pueden ubicarse muy cerca de la banda de valencia, desde donde pueda atraer un electrón, dejando un hueco y creando una conductividad por huecos en dicha banda, como se muestra en la figura 4.1 (b) y 4.1 (c), respectivamente. Por lo tanto la posición de energía del estado donador o aceptor de electrones depende de tipo de átomo o defecto introducido en la red cristalina. Como se mencionó anteriormente la posición del nivel de Fermi se ve notoriamente afectada por el tipo de impurezas introducido, apareciendo nuevos estados dentro de la brecha de energía y puede ser estudiado mediante la estadística de Fermi-Dirac. De acuerdo a la estadística de Fermi-Dirac la densidad de electrones, n, y huecos, p, dentro de la banda de conducción y valencia, respectivamente, están dados por:

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \quad (4.2)$$

$$p = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \quad (4.3)$$

En donde N_V y N_C son las densidades de estados en la banda de valencia y conducción respectivamente.

Multiplicando la ecuación (4.2) y (4.3) podemos encontrar n_i , que es una constante característica de cada material, que depende únicamente del ancho de la brecha de energía o band prohibida.

$$n_i^2 = n * p = N_C N_V \exp\left(\frac{E_C - E_V}{kT}\right) = N_C N_V \exp\left(\frac{-E_{gap}}{kT}\right) = cte \quad (4.4)$$

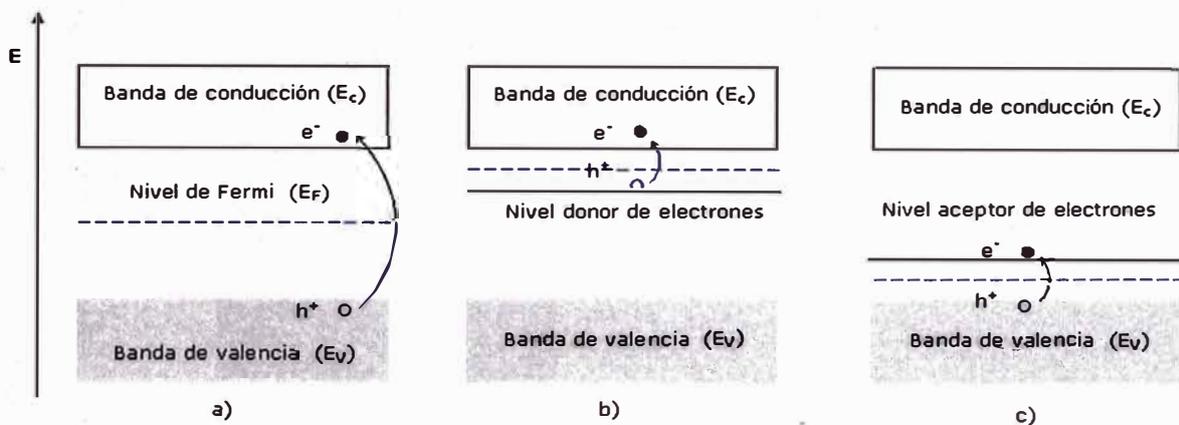


Figura 4.1. Estructura de bandas para un material semiconductor a) intrínseco, b) tipo n, c) tipo p.

4.2. Interfaz semiconductor/electrolito

El contacto entre un semiconductor y un electrolito induce un reordenamiento de cargas hasta que el sistema se equilibre eléctricamente. Se genera un gradiente de potencial tanto del lado de la solución como del sólido. El modelo aceptado para representar la interfaz semiconductor/electrolito es el de tres capas esquematizado en la Figura 4.2. La capa de carga superficial, que se extiende desde el plano de interfaz hacia el interior del semiconductor debido a la naturaleza opuesta de las cargas en el semiconductor (electrones, huecos, donadores ionizados o estados aceptores), la capa de Helmholtz que se forma entre el semiconductor y el plano externo de Helmholtz (OHP, la mínima distancia de acercamiento

de iones adsorbidos a la superficie), ya sea por adsorción de iones o moléculas, por dipolos orientados o por la formación de enlaces superficiales entre el sólido y las especies en solución, y la región de Gouy Chapman que representa el bulk del electrolito. La región de Helmholtz depende principalmente de la composición de la solución, mientras que la extensión de la región de Gouy Chapman (o capa difusa) depende de la concentración del electrolito [60].

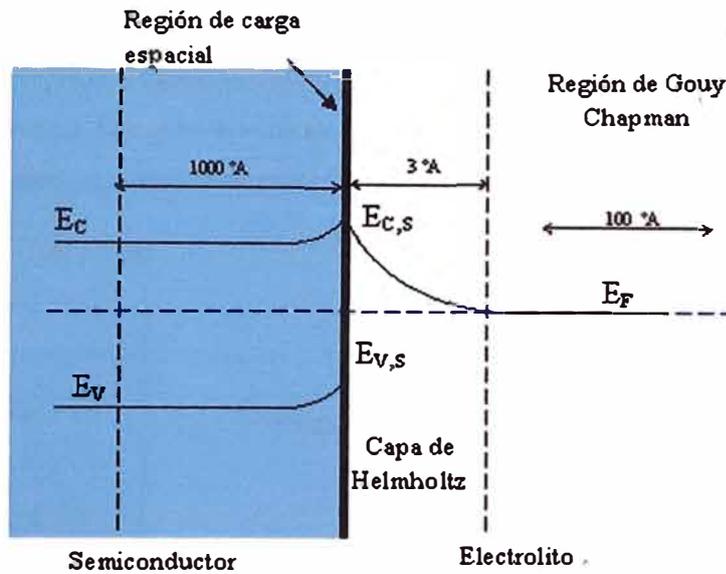


Figura 4.2. Interfaz semiconductor/electrolito [60].

4.2.1. Interfaz semiconductor/electrolito (del lado del sólido)

Cuando el semiconductor se pone en contacto con una solución acuosa, se produce la transferencia de carga en la dirección adecuada, para igualar los niveles de Fermi en ambas fases. La transferencia de carga a través de la interfaz, genera cargas netas en el semiconductor y en la solución (las cargas libres en el sólido son electrones o huecos, y en la solución son iones). En solución, existen fenómenos adicionales de separación de cargas (ver 4.2.2) que en cierto modo, fijan el potencial en la superficie del sólido [61]. Si la transferencia de carga hacia la solución produce un déficit de electrones en la superficie del semiconductor, el nivel de Fermi del sólido baja hasta igualarse con el de la solución. El nivel de Fermi de la solución permanece prácticamente constante, porque la densidad de

estados ocupados es suficientemente grande. En cambio, si la transferencia de carga deja un exceso de electrones en la superficie del semiconductor, el nivel del Fermi del sólido aumenta hasta igualarse con el de la solución, como se muestra en la figura 4.3(a) y 4.3(b). En consecuencia, al bajar el nivel de Fermi del sólido, las bandas de valencia y de conducción se curvan [61, 62].

La curvatura (o doblado) es hacia arriba en caso de transferencia de los portadores mayoritarios (electrones) hacia la solución, y hacia abajo en el caso de transferencia de portadores minoritarios (huecos) hacia la solución, generándose una región de agotamiento. La Figura 4.3 (a) muestra esquemáticamente el doblado de bandas por agotamiento para un semiconductor tipo n, y la figura 4.3 (b) muestra esquemáticamente el doblado de las bandas por acumulación para un semiconductor tipo p [61].

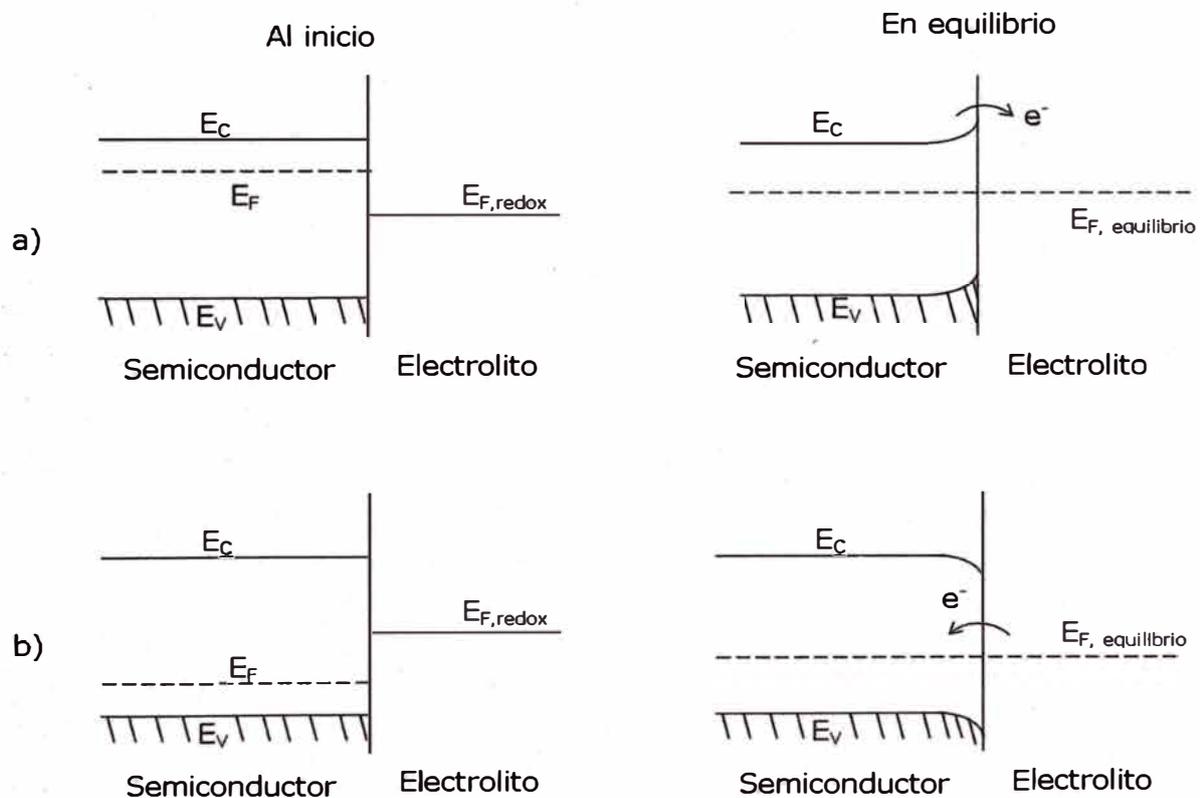


Figura 4.3. Interfaz semiconductor/electrolito para un semiconductor a) tipo n y b) tipo p [60]

En la figura 4.3 (a) se observa que, en la región de carga espacial, la separación entre el nivel de Fermi y el nivel más bajo de la banda de conducción, aumenta hacia la superficie, debido

a la curvatura. En consecuencia, cualquier transferencia de portadores de carga (electrones) desde el sólido hacia la solución deberá remontar una barrera de potencial, cuyo valor depende de la posición del nivel de energía de la banda de conducción y el nivel de Fermi de la cupla redox para el caso de semiconductores tipo n, de manera similar para que haya transferencia de huecos desde el sólido hacia el electrolito debe remontar una barrera de potencia la cual depende de la posición del nivel de energía de la banda de valencia y el nivel de Fermi de la cupla redox, como se muestra en la figura 4.3 (b) [61].

4.2.2. Interfaz semiconductor/electrolito (del lado del líquido)

La transferencia de carga eléctrica ocurre entre el contacto de un conductor eléctrico y un conductor iónico, es decir los electrones del solido pasan la interfaz y ocupan un nivel de menor energía en el electrolito, o viceversa. El paso de electrones genera reacciones redox en la solución. Las especies oxidadas en la solución constituyen estados vacantes, las especies reducidas constituyen estados ocupados. El proceso de transferencia de carga está sujeto a una serie de pasos que causan la conversión de especies oxidadas disueltas, O, a su forma reducida, R, también en solución, como se muestra esquemáticamente en la figura 4.4. El proceso de transferencia sigue los siguientes pasos [61, 62]:

- 1) La difusión de especies iónicas del seno de la solución hacia la superficie del electrodo (transferencia de masa)
- 2) Procesos de relajación: reordenamiento de la atmosfera iónica, reordenamiento de los dipolos del solvente, alteración en las distancias de enlace.
- 3) Transferencia de carga en la superficie del electrodo
- 4) Relajación en sentido inverso
- 5) Difusión del producto de la superficie hacia el seno de la solución
- 6) Otras reacciones superficiales, tales como adsorción, desorción, o cristalización (electrodeposición)

La transferencia global de carga en la superficie está gobernada por los procesos del 1 al 5, en estricto orden. Sin embargo, en algunos casos pueden ocurrir reacciones superficiales como son mencionadas en el proceso 6, que pueden degradar superficialmente al semiconductor, afectando principalmente la tasa de transferencia de carga.

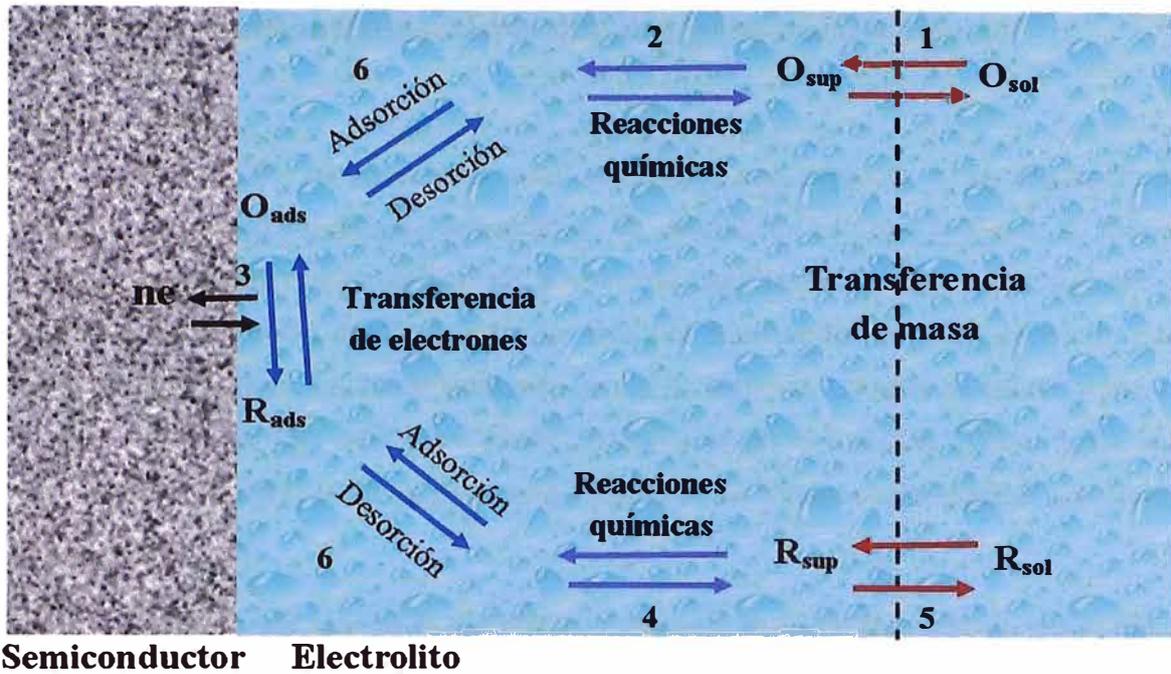


Figura 4.4. Muestra general del proceso de transferencia de carga en la interfaz semiconductor/electrolito [58]

La transferencia de electrones causa la oxidación o la reducción. Como estas reacciones están gobernadas por la ley de Faraday. Podemos escribir una ecuación que represente el equilibrio en el intercambio de electrones.



La transferencia neta de electrones, causa que se igualen las energías de Fermi y forme una barrera de potencial entre las dos fases. Esta diferencia de potencial puede ser medido experimentalmente, teniendo como referencia el vacío. Además la tendencia de un par redox a reducirse u oxidarse se mide en electroquímica clásica mediante el potencial redox. El potencial redox ($U_{F,Redox}$), y los niveles de Fermi ($E_{F,Redox}$) están relacionados en forma aproximada mediante la siguiente ecuación.

$$E_{F,Redox} = -eU_{F,Redox} - 4.5 \quad (4.6)$$

4.3. Interfaz semiconductor/electrolito con polarización externa

Cuando un electrodo semiconductor esta polarizado con respecto a un electrodo de referencia, el sistema se aleja de la condición de equilibrio. El nivel de Fermi se mueve respecto al potencial electroquímico de la solución cambiando la carga en la superficie. Además la transferencia de carga entre un material semiconductor y un electrolito está relacionada con la posición de los bordes de banda (el fondo de la banda de conducción y el tope de la banda de valencia) y los niveles energéticos en la solución. Por lo tanto una modificación en el nivel de Fermi genera un doblado de las bandas con respecto a la posición de equilibrio.

Desde un punto de vista general, la transferencia de carga se puede dar mediante dos formas, la primera se da entre la banda de conducción y el electrolito y la segunda se da entre la banda de valencia y el electrolito. Por lo tanto los sistemas redox con carácter reductor (potencial redox negativo) son los mejores candidatos para el intercambio de electrones con la banda de conducción y los sistemas redox con carácter oxidante (potencial redox positivo) son los mejores candidatos para el intercambio de huecos con la banda de valencia.

Por ejemplo, para un semiconductor tipo n, a medida que el potencial aplicado, U , es más positivo (energía más negativa), la superficie tiene una mayor carga positiva y aumenta la extensión de la región de agotamiento, (región de carga espacial). En cambio, si el potencial aplicado, es más negativo, se forma una región de acumulación con un exceso de electrones en la superficie con respecto al seno del material [61].

4.4. Transferencia de carga en la interfaz electrolito semiconductor (sin iluminación)

En una celda fotoelectroquímica, la transferencia de carga a través de la interfaz semiconductor / electrolito produce una corriente, I . Sin iluminación, la transferencia de carga para un semiconductor tipo n, ocurre sólo cuando la energía de los niveles ocupados por portadores mayoritarios alcanza la de los estados desocupados en la solución. Para un semiconductor tipo p, ocurre cuando la energía de los niveles ocupados por portadores

minoritarios (huecos) alcanza la de los estados ocupados del electrolito. Por lo tanto la corriente es proporcional a la velocidad de transferencia de portadores de carga en la interfaz semiconductor/electrolito. Si se utiliza un electrolito que sea un buen conductor iónico, la corriente será proporcional a la concentración de electrones (huecos) en la superficie de semiconductor y la concentración de los aceptores de electrones (donores de electrones) en el electrolito, para un semiconductor tipo n (tipo p) [62].

4.5. Transferencia de carga en la interfaz electrolito semiconductor (bajo iluminación)

Cuando un semiconductor es iluminado con luz monocromática que tiene una energía mayor que su band gap, parte de su intensidad es absorbida, produciéndose continuamente transiciones de electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción, es decir por cada electrón transferido se genera un hueco en la banda de valencia formándose el llamado par electrón-hueco. Si ellos están separados por un exceso de energía capaz de compensar las fuerzas de interacción, pueden tener un tiempo de vida relativamente grande, antes de recombinarse. La concentración del par electrón-hueco se incrementa hasta un estado estacionario donde la generación electrón-hueco es compensada por su recombinación. Esto puede tener un pequeño efecto en portadores mayoritarios pero un mayor efecto en portadores minoritario (huecos). El efecto es que la energía libre de los portadores de carga es alterada principalmente en los minoritarios. Ya que el nivel de Fermi en el seno del semiconductor sube (pues aumenta la densidad de electrones en la banda de conducción). El gradiente de campo eléctrico en la región de carga espacial promueve procesos migratorios de los portadores de carga. Los electrones migran hacia el seno del semiconductor y los huecos hacia la superficie.

En el proceso de recombinación se libera el exceso de energía principalmente en forma de calor (recombinación no radiativa) y en algunos casos se emiten fotones (recombinación radiativa). La recombinación puede ser parcialmente suprimida mediante un campo eléctrico que separa espacialmente los electrones de los huecos, o también se pueden agregar impurezas en la superficie del material, que puedan actuar como trampas tanto para los

electrones, como para los huecos. Los portadores de carga atrapados en estados superficiales pueden sobrevivir tiempos suficientemente largos como para reaccionar con el agua u otras sustancias cercanas a la superficie del semiconductor, sobre esta base se sustentan procesos de uso práctico como la fotoquímica y la fotocatalisis heterogéneas.

4.6. Fotocorriente

En el caso de un sistema con circuito abierto, si un semiconductor está en contacto con un electrolito, todos los pares electrón hueco desaparecen por recombinación en el estado estacionario de iluminación. Si es posible la transferencia de carga entre el semiconductor y el electrolito, esta carga transferida actúa igual que una superficie de recombinación, para el sistema redox. La velocidad de reacción para los electrones y huecos, es la misma. Por otro lado si el sistema es cerrado, la fotocorriente puede ser medida poniendo un semiconductor como electrodo en una celda electroquímica, y conectada a un electrodo de referencia, entre los cuales puede aplicarse un voltaje. Si el voltaje es lo suficientemente grande se forma una capa de depleción en la interfaz semiconductor/electrolito que reduce la recombinación superficial de pares electrón-hueco que son generados o alcanzan dicha región. Los portadores minoritarios son conducidos hacia la superficie mientras que los portadores mayoritarios son repelidos de ella, como se muestra en la figura 4.5.

La separación de cargas en la región de carga espacial genera un voltaje con signo opuesto al voltaje aplicado, cuyo valor depende de la velocidad de recombinación y del potencial aplicado. La figura 4.5, muestra el fotovoltaje generado, el doblamiento de bandas y los cuasi niveles de Fermi que se generan bajo iluminación y en oscuridad (equilibrio) para un semiconductor tipo n y tipo p, respectivamente. En donde ΔE representa la energía ganada por el incremento de la energía de Fermi de los portadores mayoritarios en el bulk debido al voltaje aplicado [60].

El incremento en los bordes de las bandas se deben principalmente a la acumulación de portadores mayoritarios (banda de conducción) y portadores minoritarios (banda de valencia), además como se mencionó anteriormente, bajo iluminación se genera un fotovoltaje y el nivel de fermi en el semiconductor se divide en dos cuasi niveles como se

muestra en la figura 4.5. Esto se debe principalmente al alejamiento de sus posiciones de equilibrio y al incremento de las poblaciones de electrones y huecos dentro del semiconductor bajo iluminación [62].

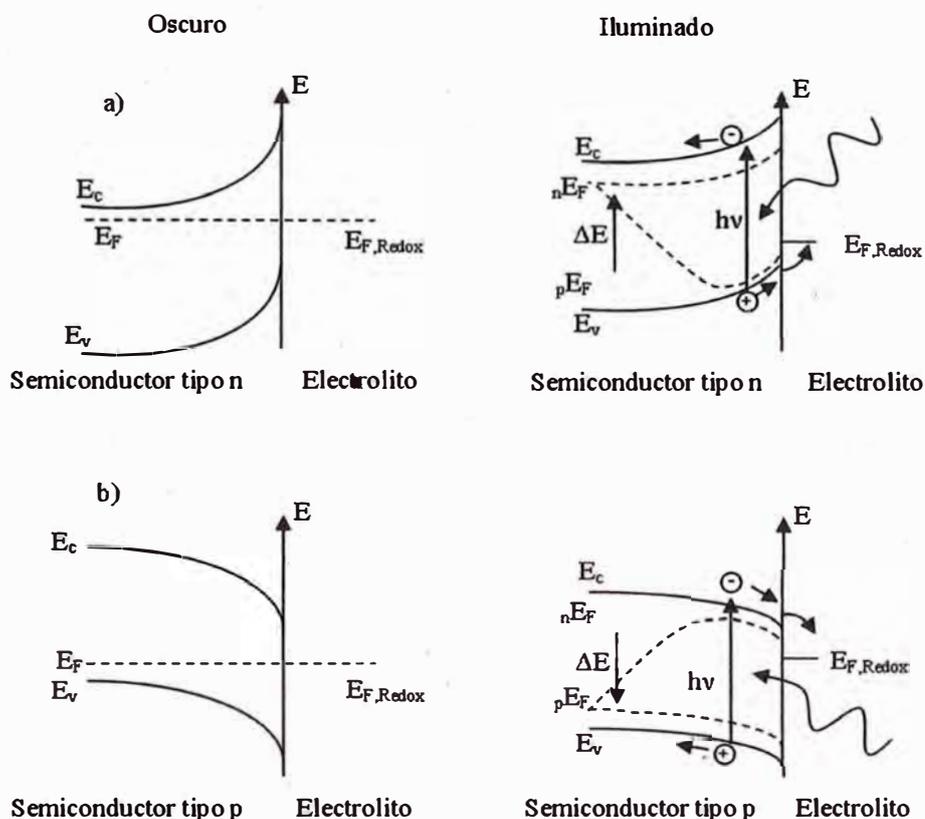


Figura 4.5. Muestra el fotovoltaje y cuasi niveles de fermi formados en la interfaz semiconductor/electrolito en oscuridad y bajo iluminación para un semiconductor a) tipo n y b) tipo p [62].

4.7. Eficiencia en la conversión de fotones a electrones (IPCE)

La eficiencia en la conversión de fotones a electrones se mide a través de las curvas IPCE por sus siglas en inglés de “Incident Photon to Current Efficiency”. Las curvas IPCE describen la fotocorriente generada por el flujo de fotones incidente en función a la longitud de onda de iluminación. Los datos para obtener las curvas IPCE se pueden obtener mediante la siguiente ecuación.

$$IPCE = \frac{N^0 \text{ de electrones generados}}{N^0 \text{ de fotones incidentes}} \quad (4.7)$$

Estrictamente hablando, los dispositivos de mayor eficiencia el IPCE se aproximan a 1. Como las cargas son extraídas de un semiconductor, las recombinaciones juegan un rol negativo en la optimización de la eficiencia de las películas, así la probabilidad de que el electrón o hueco se transfiera en la interfaz electrodo/electrolito generalmente no es la unidad.

Los datos IPCE se obtienen a partir de experimentos de cronoamperometría, para el cual se utiliza una celda electrolítica con tres electrodos aplicando una diferencia de potencial entre la película en estudio y el electrodo de referencia mientras monitoreamos el incremento en la corriente debido a la incidencia de luz monocromática. La diferencia entre la corriente generada bajo iluminación monocromática y la corriente en ausencia de iluminación, nos da la fotocorriente generada debido a las reacciones redox que ocurren en la superficie del electrodo bajo iluminación. En estas condiciones las curvas IPCE se pueden ser obtenidas monitoreando la fotocorriente, la irradiancia y la longitud de onda de iluminación, las cuales los relacionamos a través de la ecuación (4.8) [61]:

$$IPCE(\lambda) = \frac{1240(V \cdot nm) * j_{ph} \left[\frac{\mu A}{cm^2} \right]}{P \left[\frac{\mu W}{cm^2} \right] * \lambda [nm]} \quad (4.8)$$

En donde 1240 (V. nm) representa la multiplicación de h (constante de Planck) y c (velocidad de la luz); j es la densidad de fotocorriente $\mu A/cm^2$; P, es la intensidad de potencia de iluminación monocromática incidente $\mu W/cm^2$, λ longitud de onda de la potencia medida (nm).

5. SÍNTESIS DE NANORODS DE ZnO EN SOLUCIÓN ACUOSA A PARTIR DE CAPAS SEMILLAS

El ZnO es un semiconductor de mucha importancia en aplicaciones como: dispositivos optoelectrónicos, sensores de gas, fotovoltaicos y materiales fotocatalizadores, etc. Que se caracteriza por cristalizar en su estructura hexagonal wurtzita a condiciones ambientales. Otra de las características es que, los métodos de tratamiento térmicos a condiciones ambientales favorecen en la reducción de defectos en su estructura cristalina, es por ello que en este capítulo se dará una descripción detallada del proceso de rociado pirolítico y los fundamentos de la nucleación de las capas semillas, además se dará una introducción a los fundamentos teóricos básicos en el crecimiento de los nanorods en solución acuosa.

5.1 Deposito de las capas semillas

5.1.1. Fundamentos de la técnica rociado pirolítico

Rociado pirolítico, es una técnica química, que ha sido usado durante las tres últimas décadas, para depositar una amplia variedad de materiales en forma de películas delgadas. Por la simplicidad del equipo y buena productividad a gran escala, la convierten en una técnica simple y barata que puede ser utilizada en deposición de metales nobles, óxidos metálicos, clacogenuros y compuestos superconductores, etc [64]. El esquema general de la deposición por rociado pirolítico se muestra en la figura 6.2, en esta técnica se pueden distinguir tres etapas a) atomización de la solución precursora, b) transporte del aerosol hacia el substrato y c) descomposición del precursor para iniciar el crecimiento de la película.

5.1.1.1. Atomización de la solución precursora

La atomización es el primer paso en la síntesis de películas delgadas por rociado pirolítico, la idea es generar gotas de la solución precursora, por lo tanto es importante conocer el atomizador más indicado y como afectan las variaciones en las propiedades de los líquidos y condiciones de operación en el proceso de atomización. Nebulizadores médicos,

nebulizadores ultrasónicos y nebulizadores electrostáticos son normalmente utilizados. En nuestro caso utilizamos un nebulizador médico debido a su bajo costo y simplicidad. Este tipo de nebulizadores utilizan presión de un gas para generar un aerosol de la solución precursora, de tal manera que el tamaño de las gotas, las tasas de atomización, las velocidades inicial de las gotas atomizadas, están relacionada con la naturaleza y la concentración de la solución precursora así como de su viscosidad y tensión superficial.

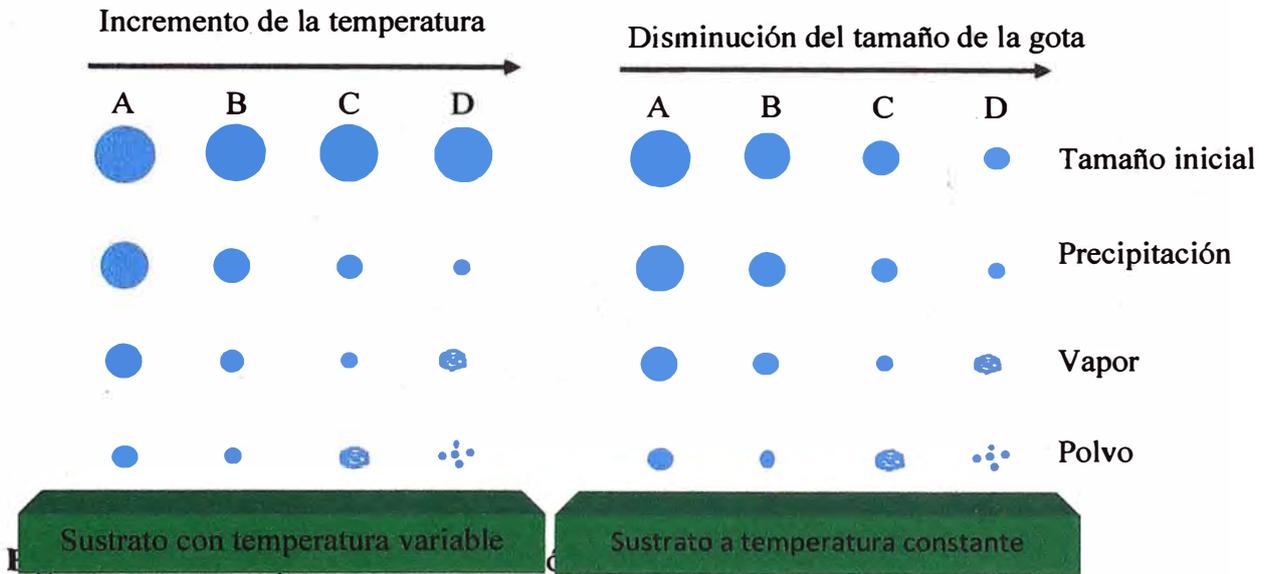
5.1.1.2. Transporte del aerosol hacia el sustrato

Después de que las gotas dejan el atomizador, son conducidas hacia el sustrato con ayuda de la presión de un gas a través de una tobera, con velocidad inicial definida por el atomizador. Como las gotas se mueven a condiciones ambientales, son afectadas por la fuerza gravitatoria, fuerza termoforética y fuerza de Stokes. La influencia de la fuerza de gravitatoria en la gota está relacionada con su tamaño. Para tamaños muy pequeños la influencia de la fuerza de gravedad es muy pequeña, sin embargo para gotas más grandes causa alteración en su trayectoria. La fuerza termoforética actúa retardando el movimiento de la gota debido a la gradiente de temperatura, es decir, la temperatura del aire disminuye a medida que se aleja de la superficie del sustrato causando el intercambio constante de aire caliente por aire frío, dichas corrientes de aire afectan en la velocidad de las gotas. La fuerza de Stokes, frenan su movimiento debido a la fricción constante que experimenta por parte de las moléculas de aire.

Las gotas en forma de aerosol experimentan evaporación del solvente durante el transporte hacia el sustrato. Esto conduce a una reducción de su tamaño y a la aparición de una gradiente de concentración en el interior de la gota. El precursor precipita sobre la superficie de la gota cuando la concentración excede el límite de solubilidad. La precipitación ocurre debido a la rápida evaporación del solvente y a la lenta difusión del soluto. Esto resulta en la formación de cortezas porosas y consecuentemente partículas huecas lo que conlleva a la formación de películas rugosas. Es por estas razones que se deben controlar la presión de aire, la temperatura del sustrato, la distancia de la tobera al sustrato, con la finalidad de evitar la precipitación antes de tiempo y obtener películas compactas y homogéneas.

5.1.1.3. Descomposición de la solución precursora

Cuando las gotas ingresan a una zona con gradiente de temperatura ocurren varios cambios como son esquematizados en la figura 5.2. Evaporación del solvente residual, formación del precipitado, y vaporización dependiendo del tamaño de la gota y el gradiente de temperatura.



En el proceso A, *bajas temperaturas y tamaño grande.* Si el tamaño de la gota es grande y la temperatura es baja, no hay suficiente energía para evaporar completamente el solvente, afectando negativamente en la cinética de la reacción.

En el proceso B, *temperatura intermedia y tamaño grande/mediano de la gota.* El solvente se evapora después de que la gota impacte en la superficie causando que algunas partículas se evaporen o tras precipiten generando espacios vacíos en la película.

En el proceso C, *temperatura mediana/alta y tamaño mediano/pequeño de la gota.* Cuando las gotas se evaporan en zonas muy próximas al sustrato, el precipitado debería formarse fácilmente. Como el precipitado alcanza rápidamente la vecindad del sustrato este se convierte en vapor la cual experimenta reacciones a través de los siguientes pasos.

- 1) La difusión de las moléculas del gas hacia la superficie del sustrato.
- 2) La adsorción de las moléculas en fase gaseosa sobre la superficie del sustrato (etapa de nucleación) o sobre la superficie de las facetas del cristal (etapa de crecimiento).

- 3) Difusión de las moléculas adsorbidas sobre la superficie cristalina hacia los puntos más favorables para la incorporación cristalina, generalmente los bordes o pliegues de los escalones atómicos.
- 4) Incorporación de la molécula a la red cristalina. Sin embargo durante el tercer proceso, los átomos adsorbidos pueden abandonar la superficie y volver a la fase gaseosa antes de ser incorporados a la red cristalina (desorción). Este proceso puede ocurrir cuando los átomos adsorbidos adquieren una energía mayor a la energía de adsorción, generalmente como consecuencia de las fluctuaciones de temperatura que el átomo o molécula experimentan durante el proceso de difusión en la superficie. La desorción afectará entonces a la difusión de las partículas sobre la superficie y disminuirá la velocidad de crecimiento [65].

Mediante las etapas anteriores podemos controlar la tasa de crecimiento del cristal, sin embargo debemos señalar que la cinética de crecimiento, también depende de la estructura cristalina en la interfaz cristal-solución (es decir, lisa o rugosa), la presencia de dislocaciones emergentes en las caras, la sobresaturación del medio de crecimiento, la temperatura de crecimiento, las impurezas presentes en el medio de crecimiento.

En el proceso D, temperatura alta y tamaño pequeño. Si las gotas son muy pequeñas y la temperatura alta, el solvente se evapora muy rápidamente formándose el precipitado que se deposita sobre la superficie en forma de polvo.

5.1.2. Pirolisis de la solución precursora

La descomposición térmica de las gotas que impactan en la superficie del sustrato juega un rol importante en el crecimiento de la película. Para un mejor entendimiento Jun-Liang Zhao y colaboradores [66] realizaron estudios termogravimétricos (TG), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectrometría de masa (MS) a la solución precursora como se muestra en la figura 5.2.

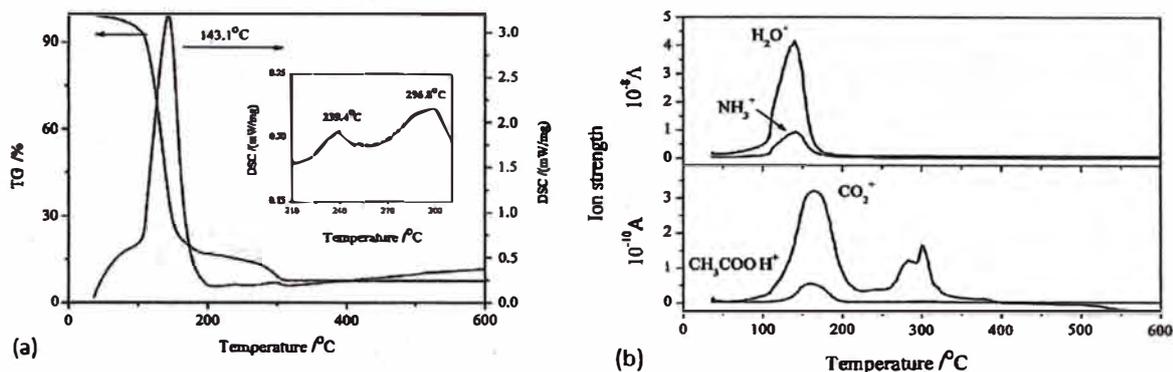
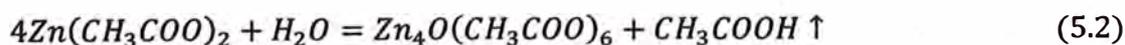


Figura 5.2. Muestra a) la curva TG-DSC, b) la curva MS de escape del gas para la solución de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ y CH_3COONH_4 [66]

La curva de TG, muestra una rápida pérdida de peso (mayor que el 80% del peso inicial) a temperaturas entre 100-160°C. Mientras que DSC muestra un fuerte pico endotérmico en 143.1°C y el análisis de MS muestra fuertes picos de H_2O^+ ($m/z=18$) y NH_3^+ ($m/z=17$) alrededor de 141°C, indicando que el H_2O y NH_3 han sido producidos durante la descomposición de la solución precursora. La primera pérdida de peso es atribuido a la deshidratación (incluyendo la pérdida de agua del cristal de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) y descomposición del acetato de amonio (CH_3COONH_4).



De acuerdo a la ecuación de reacción, el vapor generado de CH_3COOH debería ser equivalente al vapor de NH_3 . Por otro lado el acetato de zinc ($Zn(CH_3COO)_2$) puede condensar con el agua y producir acetato de zinc básico y vapor de CH_3COOH [67].

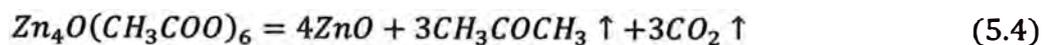


Sin embargo las curvas de MS muestran un pico más pequeño de CH_3COOH^+ ($m/z=60$) que NH_3^+ . Además, un pico de CO_2^+ ($m/z=44$) también fue observado en el espectro MS. De esto podemos inferir que CH_3COOH se descompone de acuerdo a la siguiente ecuación



Con el incremento de la temperatura, un pico endotérmico pequeño a 239.4°C se muestra en el espectro DSC, mientras que la curva TG no muestra una pérdida de masa, el cual puede ser atribuido a la fusión de $Zn_4O(CH_3COO)_6$. La segunda pérdida de peso ocurre a 270-

310°C en cuyo rango de temperatura la curva DSC muestra un pico endotérmico a 296.8°C y un pico de CO₂⁺ se muestra en el espectro MS, indicando que la pérdida de peso se debe a la descomposición de Zn₄O(CH₃COO)₆ de acuerdo a la siguiente ecuación.



Formándose el ZnO sólido sobre el sustrato caliente como consecuencia de la descomposición de la solución precursora. En NH₃ que se genera en la descomposición de CH₃COONH₄ es la principal fuente del nitrógeno para lograr el dopaje del ZnO debido a la baja energía de enlace N-H favoreciendo la pasivación de hidrógeno formándose así complejos (NH)^x, los cuales se incorporándose en la superficie de la partícula del ZnO favoreciendo al dopaje tipo p [66].

5.2. Crecimiento de los nanorods de óxido de zinc

5.2.1 Principios de nucleación y crecimiento de partículas en solución acuosa sobresaturada.

Se utiliza el término “sobresaturación” cuando en una disolución la cantidad de soluto sobrepasa el límite que puede disolver el solvente. Para generar la sobresaturación se pueden utilizar tres métodos distintos. Si la solubilidad del soluto aumenta fuertemente con la temperatura, una solución saturada se transforma en sobresaturada simplemente disminuyendo la temperatura. Si la solubilidad es relativamente independiente de la temperatura, la sobresaturación se puede dar evaporando una parte del disolvente. Si tanto el enfriamiento como la evaporación no resultan adecuados, como en el caso de solubilidad elevada, la sobresaturación se puede generar añadiendo un tercer componente que actúa física o químicamente originando la aparición de un precipitado que disminuye bruscamente la solubilidad del soluto. Las soluciones sobresaturadas son inestables y revierten eventualmente al estado saturado por formación de una fase sólida. En algunos casos esta reversión tiene lugar rápidamente y la condición de solución sobresaturada existe solamente de un modo momentáneo al mezclar los reactivos. En otros casos, sin embargo, la sobresaturación puede mantenerse por horas, días, e incluso meses, antes de que tenga lugar la formación de la fase sólida [68].

Para una mejor comprensión del proceso de formación de la fase sólida dentro de la solución sobresaturada, utilizamos los términos introducidos por Ostwald en 1897, quien clasifica la sobresaturación en “lábil” y “metaestable” para clasificar las disoluciones sobresaturadas en las que puede tener lugar o no la nucleación primaria o espontánea. Los trabajos de Miers e Isaac en 1906 y 1907 permitieron establecer la relación entre la sobresaturación y la cristalización espontánea a través de las regiones definidas en la Figura 5.3.

La curva de sobresaturación se diferencia de la de saturación o solubilidad en que su posición no es una propiedad exclusiva del sistema, ya que depende de otros factores como la agitación o la presencia de otras partículas extrañas. Sin embargo, la curva de saturación es una propiedad del sistema soluto-disolvente. En estas condiciones se pueden establecer tres zonas. La zona estable (no saturada), donde no es posible la cristalización, la zona metaestable (sobresaturada), entre las curvas de sobresaturación y la curva de saturación, donde es posible la cristalización espontánea y la zona lábil (sobresaturada), donde la cristalización espontánea es probable y además inevitable. Por tanto, y según Miers, la autonucleación sólo puede tener lugar en la región lábil, mientras que el crecimiento puede producirse tanto en la región lábil como en la región metaestable.

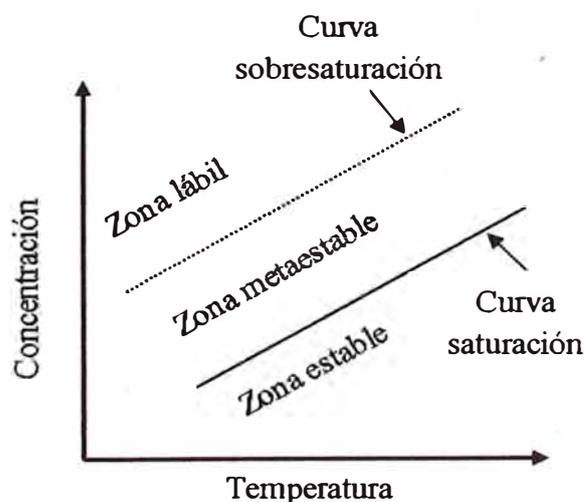


Figura 5.3. Diagrama de saturación-sobresaturación [69]

5.2.1.1. Nucleación

La nucleación es el amontonamiento de átomos, moléculas o iones constituyentes de la nueva fase en pequeñas zonas dispersas en el interior de la antigua fase. Estos

amontonamientos formados por diferentes cantidades de partículas se llaman *clusters*. Posteriormente, algunos de los *clusters* formados crecen y aumentan su volumen mientras que otros se desmoronan. Cuando el *cluster* alcanza una determinada dimensión crítica, entonces, inevitablemente aumenta su volumen en el sistema sobresaturado y con el tiempo alcanza un tamaño macroscópico. Puesto que solo una parte de los *clusters* alcanzan una dimensión macroscópica la otra parte se desmorona, la velocidad del cambio de fase está relacionada con el número de *clusters* capaces de un posterior crecimiento que se forman por unidad de volumen y por unidad de tiempo. Esta magnitud se llama velocidad de nucleación. La finalidad de la teoría de la nucleación es encontrar una relación que exprese la velocidad de nucleación en función del tiempo, de las propiedades del sistema en cuestión y de las condiciones en las que ocurre el cambio de fase [69]. En términos generales, la nucleación se puede clasificar en primaria y secundaria. A continuación daremos una descripción general de cada caso.

5.2.1.1.1. Nucleación primaria

La nucleación primaria es aquella en que el origen de la formación de la nueva fase sólida en la solución sobresaturada, no está influenciado por la presencia de una fase sólida que la origine. Es decir, se produce en una disolución libre de cualquier tipo de partículas sólidas o bien en una disolución que contengan únicamente partículas sólidas distintas a las que forman la nueva fase. De acuerdo si las partículas extrañas influyen o no, en la formación de la nueva fase, la nucleación primaria se divide en nucleación homogénea y heterogénea.

5.2.1.1.1.1 Nucleación homogénea

En la nucleación homogénea el proceso de nucleación es independiente a la existencia o no de partículas sólidas extrañas en la disolución sobresaturada. Este tipo de nucleación difícilmente ocurre en la naturaleza y puede ser explicado mediante la teoría clásica de la nucleación (Volmer 1939, Nielsen 1964). Esta teoría asume que los *clusters* se forman por la adición sucesiva de iones o moléculas hasta alcanzar un tamaño crítico. Sin embargo en una la solución sobresaturada se forma y se descomponen los *clusters*, resultando la unión y

desunión de átomos y moléculas dentro de los amontonamientos existente. Los *clusters* que logran alcanzar un tamaño crítico estarán en equilibrio con la solución sobresaturada. Si se mantiene las condiciones de equilibrio, los *clusters* empiezan aumentar su tamaño. Por ende, si el tiempo de crecimiento es lo suficientemente grande, los *clusters* alcanzan tamaños macroscópicos, es decir, forman cristales visibles.

La explicación termodinámica del proceso fue desarrollado por Gibbs (1928) y Volmer (1939), y otros, quienes relacionan la aparición de una nueva fase con la variación en la energía libre. La variación total de energía libre, ΔG , entre la pequeña partícula sólida del soluto (por simplicidad se asume esférica de radio "r") y el soluto en solución es la suma del cambio de energía libre superficial, ΔG_s , y el cambio de la energía libre volumétrica, ΔG_v . ΔG_s es una cantidad positiva, cuya magnitud es proporcional a r^2 y ΔG_v es una cantidad negativa, cuya magnitud es proporcional r^3 . Resultando en:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = 4\pi\gamma r^2 + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (5.5)$$

En dónde; ΔG_v es el cambio de la energía libre de la transformación de fase por unidad de volumen; γ , es la tensión interfacial (energía superficial) y r , es el radio de la partícula. Como ΔG_v y ΔG_s son de signos opuestos, ΔG alcanza un valor máximo, como se muestra en la figura 5.4. Este valor máximo, $\Delta G_{\text{critico}}$, corresponde al tamaño crítico de los *clusters* formados. Por lo tanto los *clusters* recién formados son estables si su radio, r , es mayor que r^* , radio crítico, y seguirá creciendo para reducir su energía libre de Gibbs. Por otro lado, cuando $r < r^*$, los *clusters* se disolverán en la solución para reducir su energía libre de Gibbs.

Por otro lado, la tasa de nucleación o el número de núcleos formados por unidad de tiempo y por unidad de volumen puede ser calculado mediante la siguiente ecuación.

$$J = A \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(kT)^3 (\ln(S))^2}\right) \quad (5.6)$$

En donde: A , es una constante teórica de valor 10^{30} nucleos/cm².s; k , es constante de Boltzmann; v , es volumen molecular; T , es la temperatura; S , grado de sobresaturación y γ , en la energía interfacial. De esta ecuación podemos deducir que la tasa de nucleación aumenta con el incremento de la temperatura y la sobresaturación, disminuye con el incremento de la energía interfacial, γ [70].

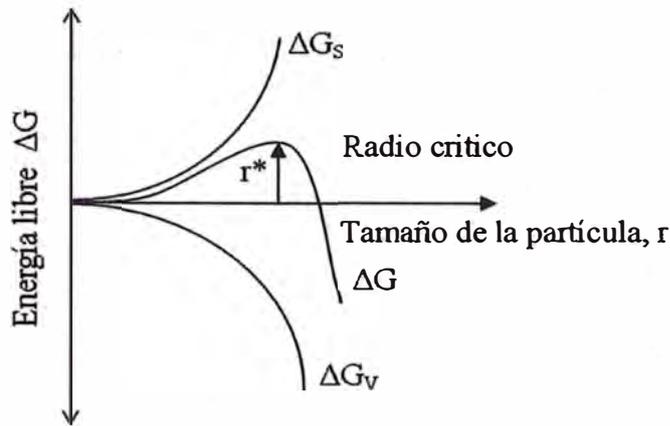


Figura 5.4. Diagrama de la energía libre que muestra la energía libre versus el tamaño de los *clusters* [70].

5.2.1.1.1.2 Nucleación heterogénea

En soluciones acuosas la sobresaturación es la fuerza impulsora del proceso de nucleación. La nucleación homogénea se inicia después de alcanzar una sobresaturación crítica (relacionada con $\Delta G_{crítica}$) y continuara hasta alcanzar cierta sobresaturación. Si la sobresaturación es menor al valor crítico, la formación de partículas es muy pequeña. Si la sobresaturación sobrepasa el valor crítico el número de partículas en formación aumenta exponencialmente, este comportamiento gobierna todas las soluciones sobresaturadas. Entonces, la nucleación en soluciones sobresaturadas menores al valor crítico se origina por un mecanismo distinto a la nucleación homogénea. La formación de la fase sólida está gobernada por la presencia de una fase sólida extraña, que actúa como catalizador de la nucleación y facilita la génesis de los *clusters*. Este tipo de nucleación recibe el nombre de nucleación heterogénea.

La presencia de partículas extrañas en la solución sobresaturada puede inducir la nucleación a niveles de sobresaturación menor que la requerida para la nucleación espontanea. El cambio de la energía asociada con la formación de un núcleo crítico en un sistema heterogéneo, $\Delta G'_{crítica}$, es menor con el correspondiente cambio en la energía libre, $\Delta G_{crítica}$, asociada con la nucleación homogénea, de acuerdo a [70]:

$$\Delta G'_{crítica} = \varphi \Delta G_{crítica} \quad \varphi < 1 \quad (5.7)$$

La nucleación heterogénea, ocurre en la superficie de otro material, por lo tanto la energía interfacial, de acuerdo a la ecuación 5.6, es un factor importante que controla el proceso. Otro, factor importante es el ángulo de contacto entre los cristales depositados y la superficie sólida de la partícula extraña como se muestra en la figura 5.5 (θ , también llamado, ángulo de humectación o mojabilidad entre la superficie sólida y líquida). La figura 5.5 muestra las tres fases en contacto en donde, γ_{SN} , γ_{LN} , γ_{LS} , representa la energía interfacial entre el cristal formado-sustrato, cristal formado-electrolito y sustrato-solución, respectivamente. Las cuales están relacionadas con la ecuación de Young a través de:

$$\gamma_{LS} = \gamma_{NS} + \gamma_{LN} \cos(\theta) \quad (5.8)$$

El factor ϕ de la ecuación 5.7, puede ser expresado por:

$$\phi = \frac{1}{4} (2 + \cos(\theta))(1 - \cos(\theta))^2 \quad (5.9)$$

De la ecuación (5.9) deducimos que la ecuación (5.8) depende fuertemente del ángulo, θ . Cuando el ángulo de contacto es de 180° , es decir, la nueva fase no moja el sustrato en absoluto, el factor ϕ es igual a uno y la barrera de energía crítica se convierte en la misma que la de la nucleación homogénea. En el caso de que el ángulo de contacto este entre $0^\circ < \theta < 180^\circ$, la barrera de energía para la nucleación heterogénea es siempre menor que la de la nucleación homogénea, lo que explica el hecho de que en la mayoría de los casos la nucleación heterogénea es más fácil de conseguir que la nucleación homogénea. Cuando el ángulo de contacto es de 0° , el factor de ϕ será cero y no habrá barrera de energía para la formación de nueva fase. Un ejemplo de este caso es el depósito de un material del mismo tipo que el material del sustrato.

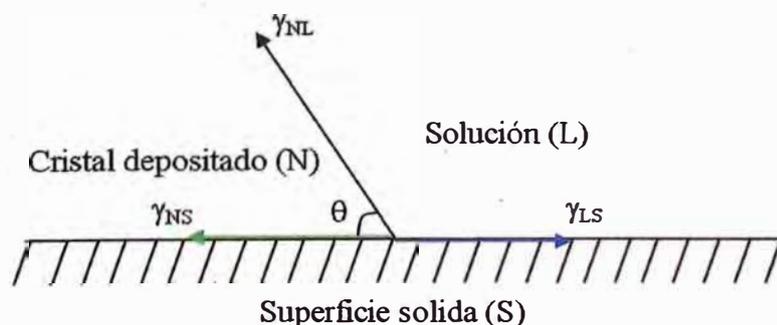


Figura 5.5. Diagrama de la energía interfacial entre las tres fases que intervienen en la nucleación heterogénea [70].

5.2.1.1.2. Nucleación secundaria

Se denomina nucleación secundaria al proceso de formación de cristales de la nueva fase que está condicionado por la presencia de partículas de la misma fase en el sistema sobresaturado y que, a causa de éstas, producen un crecimiento en forma de ramificaciones en la morfología de la estructura existente, este tipo de nucleación permite desarrollar técnicas de nucleación y crecimiento secuencia de direcciones preferenciales dando la posibilidad de obtener estructuras cristalinas jerárquicas complejas.

5.3. Crecimiento de nanoestructuras unidimensionales de ZnO en solución acuosa

En términos generales podemos decir que el ZnO cristaliza mediante la hidrólisis y posterior condensación de sales de Zn en una solución básica que se puede formar usando bases fuertes o débiles. El ZnO es un óxido anfótero con un valor de punto isoeléctrico de aproximadamente 9.5 [71]. Dependiendo del pH y la temperatura [72], Zn^{2+} es capaz de existir en una serie de productos intermedios (Figura 5.6), el ZnO se forma por la deshidratación de estos productos intermedios.

Las reacciones químicas en sistemas acuosos por lo general se consideran que están en equilibrio reversible, y su fuerza impulsora es la minimización de la energía libre de todo el sistema de reacciones, que es la naturaleza intrínseca de los métodos químicos en solución. La estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y de planos de átomos de zinc apilados a lo largo del eje c, formando planos polares altamente energéticos (Figura 5.7). Así que cuando un núcleo de ZnO recién formado en la solución, debido a la alta energía de las superficies polares, tiende a adsorberse favorablemente sobre las superficies polares. Adicionalmente, después de la adsorción de una capa de moléculas precursoras, la superficie polar se transforma en otra superficie polar con la polaridad invertida. Es decir una superficie que termine en Zn^{2+} cambia en una superficie que termina en O^{2-} o viceversa. Este proceso se repite en el tiempo, dando lugar a un rápido crecimiento a lo largo de las direcciones \pm

[0001], exponiendo las superficies no polares [1100] y [2110] a la solución; es así esencialmente cómo se forma una nanoestructura 1D de ZnO.

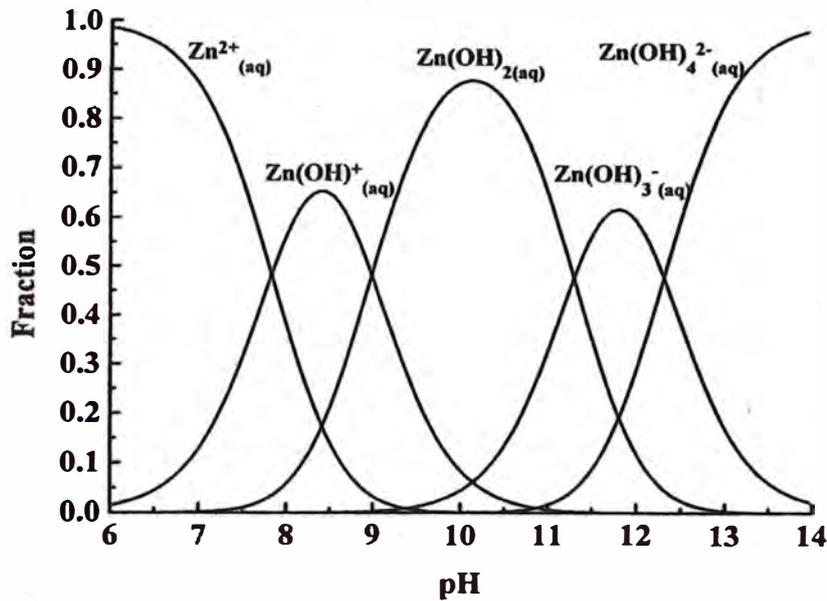


Figura 5.6. Fracción de Zn (II) existente como especies iónicas $Zn^{2+}_{(aq)}$, $Zn(OH)^+_{aq}$, $Zn(OH)_{2(aq)}$, $Zn(OH)^-_{3(aq)}$ y $Zn(OH)^{2-}_{4(aq)}$ en función del pH a 25°C [73].

El crecimiento homogéneo de nanorods en solución acuosa fue reportado por primera vez en 1990 por Andres-Verges [73] por hidrólisis de nitrato de zinc o cloruro de zinc en presencia de hexametilentetramina. Utilizando el mismo enfoque, Vayssieres [74] manipulo química y electrostáticamente la energía libre interfacial para hacer crecer de forma heterogénea matrices de nanorods de ZnO sobre diversos sustratos sin plantillas o surfactantes. Las soluciones precursoras para el crecimiento de nanorods consisten generalmente en una sal de zinc, tal como acetato de zinc ($Zn(CH_3COO)_2$), nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2$), o cloruro de zinc ($ZnCl_2$), los cuales proporcionan los iones de zinc, y una base tal como hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), amoníaco acuoso (NH_4OH) o hexametilentetramina (HMT) para controlar el pH y la solubilidad de zinc.

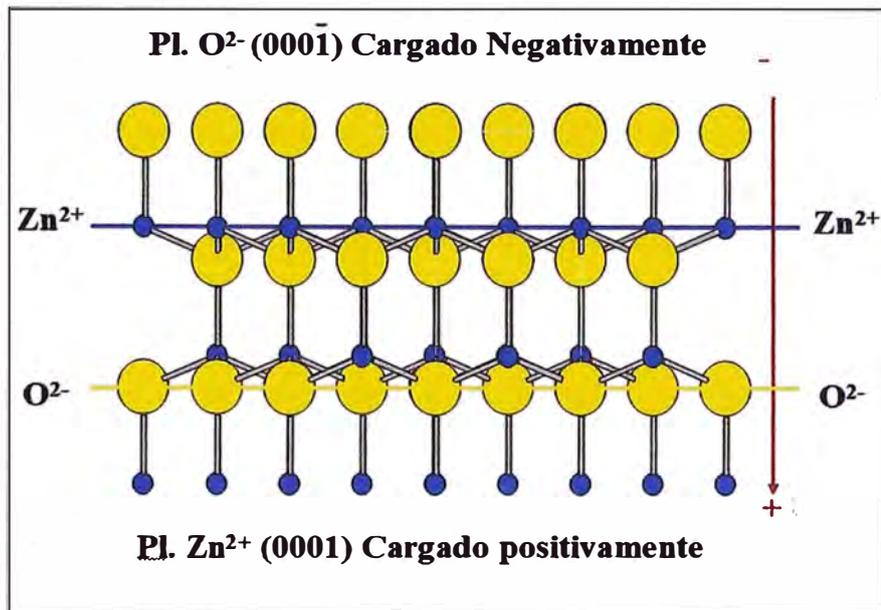


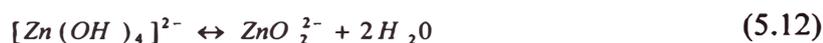
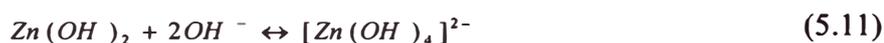
Figura 5.7. Planos polares de átomos oxígeno y de zinc apilados a lo largo del eje c, en la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO [39].

O'Brien y colaboradores [75] realizaron un estudio detallado sobre los efectos del ligando acomplejante, contracción de zinc, la fuerza iónica, la sobresaturación, tiempo de deposición, y el tipo sustrato sobre el crecimiento de nanorods de ZnO. Mediante el empleo de una amplia gama de precursores, los autores mostraron que el mejor enfoque para la síntesis de nanorods orientados es mediante la limitación de la concentración de un reactante (ya sea Zn²⁺ u OH) en presencia de un exceso del segundo componente a fin de establecer un régimen de crecimiento limitado por difusión. A pesar de la gran cantidad de literatura sobre el crecimiento en solución acuosa a baja temperatura, aún no se ha logrado un entendimiento uniforme de los mecanismos de crecimiento. Los estudios sobre los factores de crecimiento se basan a menudo en observaciones empíricas, como efecto de las concentraciones de reactivos, pH, fuerza iónica, contracciones, temperatura y duración del crecimiento. Parte de esta dificultad es causada por la gran variedad de precursores y tensoactivos empleados. Otra razón es que la mayoría de los factores identificados son variables secundarias que afectan el grado de sobresaturación o la solubilidad del zinc, que determinan la fuerza impulsora hacia el crecimiento del ZnO. Una mejor comprensión y conocimiento del mecanismo de crecimiento de nanoestructuras de ZnO se pueden derivar cuando los resultados experimentales se complementan con el modelado termodinámico. Vayssieres aplicó con éxito el concepto de equilibrio termodinámico en la predicción del tamaño de nanopartículas

de ZnO abordando cuestiones de energía interfacial y carga superficial en relación con el pH de la solución de crecimiento. C.B. Tay y colaboradores [76] extendieron este modelado termodinámico a la predicción de la densidad y longitud de nanorods de ZnO crecidos heterogéneamente sobre sustratos de GaN sobre el cual previamente se depositó una capa semilla de nanopartículas de ZnO para el sistema de crecimiento que consiste en ZnAc₂ y NH₄OH, en la región de pH en el intervalo de 10 a 11 donde el crecimiento heterogéneo de ZnO se produce normalmente, demostrando que la morfología de crecimiento se rige principalmente por el término solubilidad y temperatura. A continuación se describe las 2 metodologías básicas, encontradas en la literatura, para el crecimiento de nanoestructuras de ZnO unidimensionales.

5.3.1. El crecimiento en soluciones alcalinas

Una solución alcalina es esencial para la formación de nanoestructuras de ZnO debido a que normalmente los iones metálicos divalentes no se hidrolizan en medios ácidos. Los compuestos alcalinos comúnmente usados son NaOH y KOH. En general, la solubilidad de ZnO en una solución alcalina aumenta con la concentración alcalina y la temperatura. Las principales reacciones implicadas en el crecimiento se ilustran en las ecuaciones siguientes [77]:



En la ecuación (5.10), el producto no es necesariamente $\text{Zn}(\text{OH})_2$, podría ser: $\text{Zn}(\text{OH})_4$, $\text{Zn}(\text{OH})_4$ o $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ dependiendo de los parámetros, tales como la concentración de Zn^{2+} y el valor de pH, como se muestra en la figura 5.8.

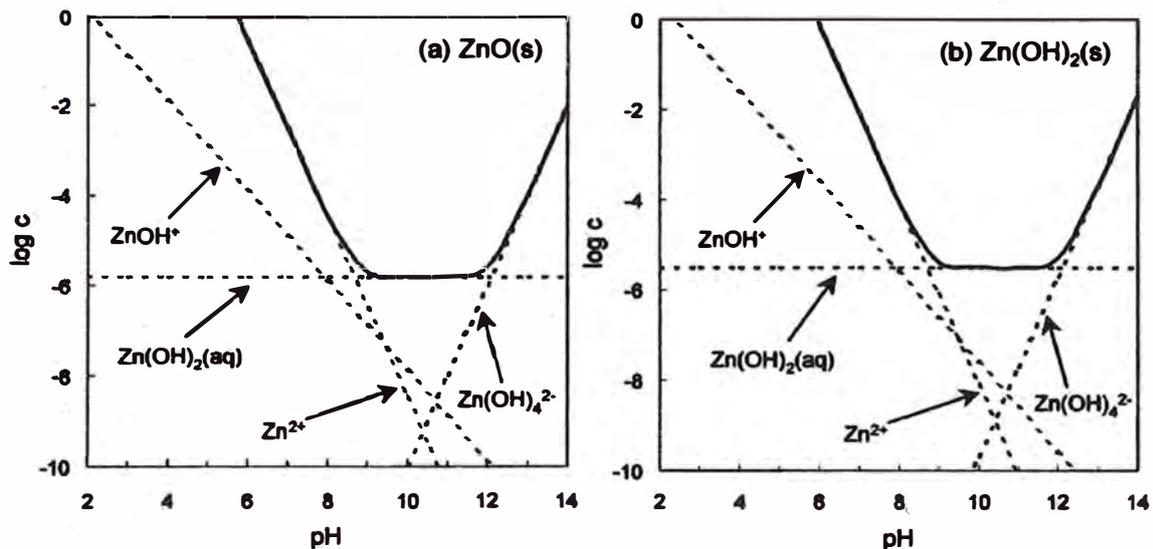


Figura 5.8. Diagramas de estabilidad de fases para los sistemas (a) ZnO(s)-H₂O y (b) Zn(OH)₂-H₂O a 25°C en función de la concentración del precursor y el pH [78].

Desde el punto de vista atómico el proceso de crecimiento se podría describir de la siguiente manera [79]. Al inicio, los iones Zn²⁺ y iones OH⁻ coordinan unos con el otro, y luego se someten a deshidratación por transferencia de protones, formando enlaces Zn²⁺-O²⁻-Zn²⁺, que conduce a la formación de aglomerados de la forma $[Zn_x(OH)_y]^{(2x-y)+}$, los cuales tiene una geometría octaédrica. Por otro lado las moléculas de agua formadas por la deshidratación migran hacia la solución. Estos agregados contienen generalmente menos de 50 iones, y la formación de iones O²⁻ implica cambios dramáticos dentro del agregado. Después que los agregados alcanzan alrededor de 150 iones, se generan dominios de ZnO tipo wurtzita, en la región central de los agregados (como se muestra en la Figura 5.9). El núcleo está conformado solamente por iones Zn²⁺ y O²⁻, mientras que la superficie total todavía se compone principalmente de Zn²⁺ y iones OH⁻. Los agregados de más de 200 iones presentan un núcleo de tamaño nanométrico de ZnO tipo wurtzita, que crece como consecuencia de un ulterior asociación y deshidratación de iones Zn²⁺ y OH⁻ [79].

En las ecuaciones anteriores, el O²⁻ en el ZnO proviene de la base, no del H₂O usada como solvente. Por lo tanto el crecimiento de ZnO en soluciones alcalinas no requiere necesariamente que el solvente sea el H₂O [80]. Por lo tanto se puede usar solventes orgánicos, tales como metanol, etanol y butanol o incluso líquidos iónicos. En condiciones alcalinas, las reacciones pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente mediante el ajuste

de la proporción de Zn^{2+} y OH^- dando lugar al crecimiento de nanohilos de ZnO con un diámetro incluso por debajo de 10 nm. Los nanohilos de ZnO con diversas relaciones de aspecto se pueden preparar simplemente ajustando la concentración de OH^- y tiempo de reacción [81].

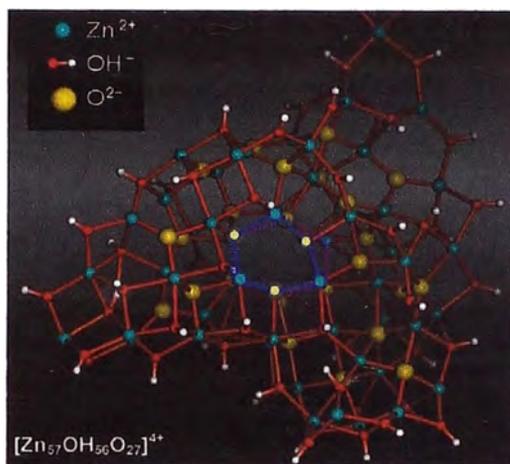


Figura 5.9. Nucleación y agregación de dominios de ZnO con estructura wurtzita [76]

Las ecuaciones (5.10) a (5.14) sólo describen una versión simplificada de los procesos de reacción. El escenario real podría ser mucho más complicado que lo que se ha discutido anteriormente. Por ejemplo, las moléculas de oxígeno no se han considerado en absoluto, pero en realidad, la concentración de O_2 disuelto en la solución juega un papel significativo en la calidad cristalina final de las nanoestructuras de ZnO. Existe evidencia experimental que muestra que, si a la solución de crecimiento se añade adicional H_2O_2 , el cual se descompone en H_2O y O_2 , se obtienen nanowires de ZnO de alta calidad cristalina con superficies superiores agudas; si por el contrario se elimina el O_2 disuelto en la solución, se obtienen nanowires de ZnO con superficies muy irregulares [82].

5.3.2. Crecimiento en solución acuosa mediada por hexametilentetramina (HMT)

Probablemente los reactivos más mencionados en la literatura existente para la síntesis de nanoestructuras unidimensionales de ZnO son $Zn(NO_3)_2$ y HMT [83]. En este caso, el $Zn(NO_3)_2$ proporciona los iones Zn^{2+} necesarios para el crecimiento de, por ejemplo nanorods de ZnO y las moléculas de H_2O en la solución, a diferencia del caso del crecimiento en medio alcalino, proporcionan los iones O^{2-} .

Aunque la función exacta de HMT durante el crecimiento de nanorods de ZnO aún no está esclarecida, se ha sugerido que esta actúa como una base de Lewis bidentada que coordina y une dos iones Zn^{2+} . Así, además del inherente rápido crecimiento a lo largo de la dirección de las superficies polares del ZnO tipo wurtzita, la unión de HMT a las superficies laterales no polares también facilita el crecimiento anisotrópico en la dirección [001]. HMT también actúa como una base débil y buffer de pH. HMT es una molécula rígida, se hidroliza fácilmente en agua y produce gradualmente HCHO y NH_3 , como se muestran en las ecuaciones (5.15) y (5.16). Esto es fundamental en el proceso de síntesis. Si el HMT simplemente hidrolizara muy rápidamente y produce una gran cantidad de OH^- en un corto período de tiempo, los iones Zn^{2+} en la solución precipitarían rápidamente debido al pH, y esto finalmente darían como resultado el consumo rápido de los nutrientes y inhibiría el crecimiento orientado de nanorods de ZnO. De las reacciones (5.17) y (5.18), el NH_3 , producto de la descomposición de HMT, desempeña dos funciones esenciales. En primer lugar, produce un ambiente básico que es necesario para la formación de $Zn(OH)_2$. En segundo lugar, coordina con Zn^{2+} y estabiliza el Zn^{2+} , para finalmente deshidratar el $Zn(OH)_2$ en ZnO. Las cinco reacciones (5.15) a (5.19) se pueden controlar mediante el ajuste de los parámetros de reacción, tales como concentración del precursor, la temperatura de crecimiento y tiempo de crecimiento, empujando el equilibrio de la reacción hacia delante o hacia atrás. En general, la concentración de precursor determinará la densidad de los nanorods. El tiempo de crecimiento y la temperatura de crecimiento controlan la morfología y la relación de aspecto de los nanorods de ZnO.



6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

6.1. Preparación de la solución precursora

La preparación de las soluciones precursoras utilizadas en el proceso de rociado pirolítico para obtener las capas semillas se basaron en los trabajos de Jun-Liang Zhao [66] y S. Golshahi [84] y sus colaboradores. Este grupo de investigadores utilizaron dos soluciones acuosas, acetato de zinc (fuente del óxido de zinc) y acetato de amonio (fuente del nitrógeno), para preparar la solución precursora, con razón atómica de Zn/N de 1/3, con la finalidad de estudiar la influencia del nitrógeno en las propiedades ópticas y eléctricas del óxido de zinc. En esta tesis siguiendo esta idea se, preparamos una solución 0.5M (mol/L) de acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Merck, Alemania) en agua ultrapura y una solución de 2.5M (mol/L) de acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Mallinckrodt, México) también en agua ultrapura, que serán utilizadas para preparar cinco tipos de soluciones precursoras, como se muestra esquemáticamente en la figura 6.1. La primera solución precursora utilizada para obtener capas semillas de óxido de zinc (ZnO), consiste en una solución de acetato de zinc, mientras que, la segunda, tercera, cuarta y quinta solución utilizada para obtener capas semillas de óxido de zinc dopados con nitrógeno (ZnO:N), consisten en una mezcla de la solución de acetato de zinc con la solución de acetato de amonio en relación de volumen de 1:1, 1:2, 1:3 y 1:4, respectivamente. Las mezclas se realizaron bajo agitación magnética vigorosa a temperatura ambiente. Finalmente se agregaron unas gotitas de ácido acético en las cinco soluciones preparadas, con la finalidad de disolver completamente los acetatos y mantener el pH de la solución en 5.5.

6.2. Sustrato utilizado

Las películas delgadas obtenidas en esta tesis serán depositadas sobre pedazos de vidrio conductor transparente del tamaño de 2.3x3.8 cm². El vidrio conductor utilizado es, el dióxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$), FTO, por sus siglas en inglés. El FTO se caracteriza por tener una resistencia superficial de 8 Ω/m^2 ideal para los estudios electroquímicos y fotoelectroquímicos. Antes de realizar los depósitos de las capas semilla,

el sustrato debe ser lavado para eliminar partículas que puedan obstruir el crecimiento o la adherencia de las películas delgadas sobre el sustrato. La limpieza de los sustratos se realizó en 3 pasos. El primer paso consiste en refregar con detergente y luego enjuagarlos con abundante agua potable, agua destilada y finalmente agua ultrapura, el segundo paso consiste en sumergirlo en agua destilada y someterlos a un baño ultrasónico durante 20 minutos. Finalmente, el tercer paso consiste en secado de los sustratos en una estufa de convección forzada a una temperatura de 60°C.

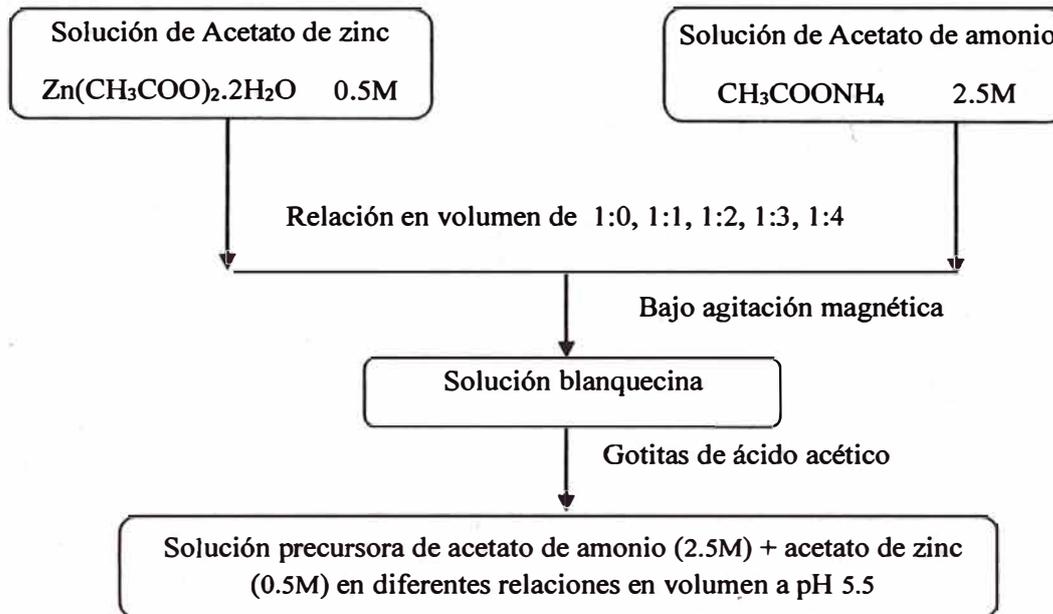


Figura 6.1. Muestra el esquema de la preparación de la solución precursora, en donde la relación en volumen 1:0 representa la solución de acetato de zinc, y las relaciones 1:1, 1:2, 1:3 y 1:4 representa la relación en volumen de la mezcla de la solución de acetato de zinc y acetato de amonio, respectivamente.

6.3. Proceso del rociado pirolítico para la obtención de las capas semillas

El proceso de rociado pirolítico se realizó de acuerdo al esquema mostrado en la figura 6.2. Como primer paso, se agregó la solución precursora en el nebulizador médico, configurado la distancia entre la boca de la tobera y el sustrato a 5mm de distancia, se fijó la temperatura del horno al cual esta adherido el sustrato, a una temperatura de 350°C. Posteriormente se empleó un flujo de aire de 10L/min, el cual al impactar en la superficie de la solución precursora arranca moléculas formándose pequeñas gotas cuyo diámetro dependen del pH, viscosidad, tensión superficial de la solución y la presión del aire. Las gotas arrancadas son

transportadas mediante la tobera, impactando en dirección perpendicular sobre la superficie del sustrato caliente, ocurriendo la descomposición térmica y dando inicio al crecimiento de la película.

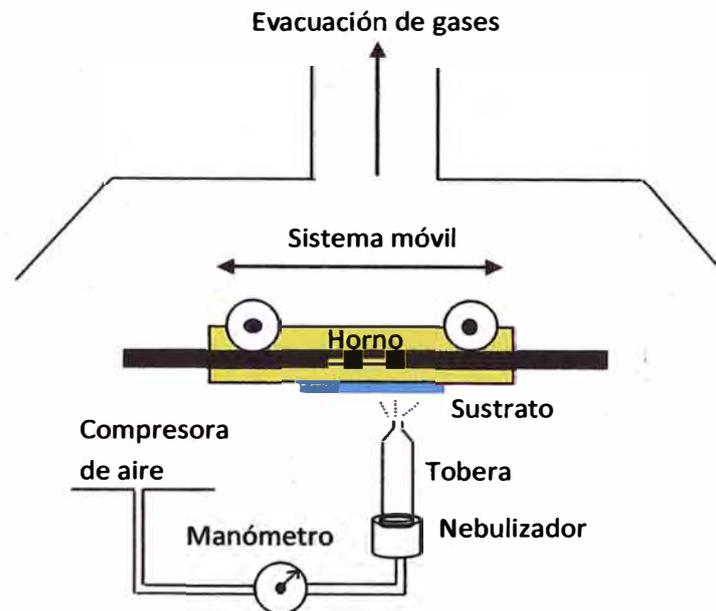


Figura 6.2. Esquema general de la técnica de rociado pirolítico.

La técnica de rociado pirolítico ofrece una serie de ventajas como es el caso de: 1) proporcionar una forma fácil de dopar películas con virtualmente cualquier elemento y en cualquier proporción, añadiendo elementos a la solución precursora; 2) no necesita ambientes de alto vacío, sustratos especiales, lo cual es una gran ventaja para aplicaciones a escala industrial; 3) la tasa de deposición, el espesor de las películas pueden ser fácilmente controladas; 4) opera en un moderado rango de temperatura (100-500°C); 5) no hay restricciones en el tamaño y tipo de material utilizado como sustrato y 6) permite obtener películas compactas, uniformes y sin defectos en los bordes [64].

6.4. Preparación de la solución de crecimiento

Una vez depositada las capas semillas sobre el FTO mediante la técnica de rociado pirolítico. Las películas son colocadas dentro de un frasco de vidrio tapa rosca, la cara que contiene las capas semillas se colocara hacia arriba, posteriormente se agregará 40 mL de la solución de crecimiento. Dos tipos de soluciones de crecimiento fueron preparadas, como se muestra

esquemáticamente en la figura 6.3. La primera solución utilizada para el crecimiento de los nanorods de ZnO, fue preparada mezclando una solución de 0.1M de nitrato de zinc tetra hidratado ($\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck) y una solución 0.1M de hexametilentetramina, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (HMT, Merck), bajo agitación magnética vigorosa a temperatura ambiente, por un periodo de 3 horas. La segunda solución utilizada para el crecimiento de los nanorods de óxido de zinc dopado con nitrógeno (ZnO:N), fue preparada mezclando una solución de 0.1M de hexametilentetramina, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (HMT, Merck) con 0.1M de nitrato de zinc tetra hidratado ($\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck) y 0.1M de acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Mallinckrodt) bajo agitación magnética vigorosa a temperatura ambiente por el periodo de 3 horas. El frasco de vidrio que contiene la capa semilla y solución de crecimiento fueron colocados dentro de una estufa de convección forzada por el periodo de una hora a una temperatura de 92°C . Una vez transcurrido el tiempo las películas fueron sacadas de la estufa, enjuagadas con abundante agua destilada y posteriormente secadas a 60°C por un periodo de 20 minutos.

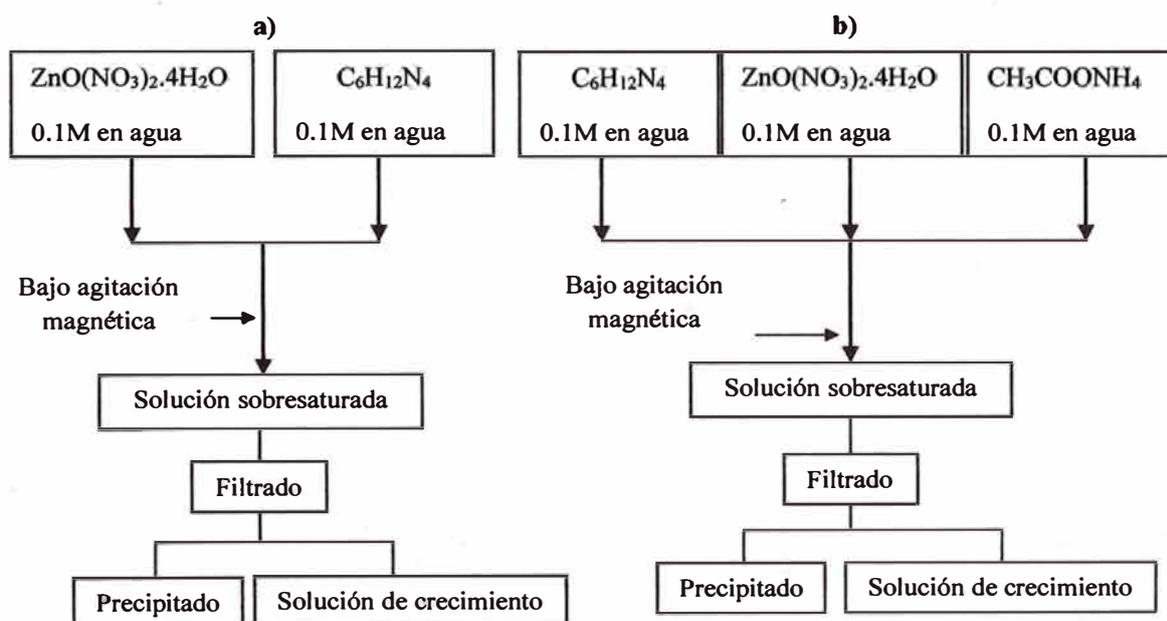


Figura 6.3. Esquema general de preparación de la solución de crecimiento para el crecimiento de los nanorods de a) óxido de zinc (ZnO) b) óxido de zinc dopado con nitrógeno (ZnO:N)

6.5. Fotodeposición de plata

La fotodeposición de plata se hizo de acuerdo a la figura 6.4. Se preparó una solución 5mM de nitrato de plata en agua ultrapura. Luego se agregó 10ml de la solución de nitrato de plata en un vaso precipitado de 100ml, el cual contenía la película con la cara donde crecieron los nanorods de ZnO, hacia arriba. Este vaso se dejó en oscuridad hasta que los iones Ag^+ se difundían en el interior de la película. Posteriormente se iluminó con radiación ultravioleta por un periodo de 20 minutos. Las películas obtenidas se enjuagaron con abundante agua desionizada para eliminar el exceso de iones plata y la plata fotodepositada que no esté bien adherida en la estructura. Finalmente se dejó secando en un horno por el periodo de 20 minutos a una temperatura de 60°C .

Se utilizó como fuente de radiación ultravioleta una lámpara del fabricante OSRAM Ultravitalux con una irradiancia de $1.9\text{mW}/\text{cm}^2$. Cuando las partículas de un semiconductor (ZnO , TiO_2) son irradiadas con luz de energía igual o mayor que su banda prohibida, los electrones son excitados de la banda de valencia a la banda de conducción, formándose cargas positivas en la banda de valencia [85]. Los electrones de la banda de conducción pueden ser capturados por los iones Ag^+ circundante alrededor de los nanorods de óxido de zinc por la diferencia entre los niveles de Fermi, formándose así plata metálica e iniciándose el proceso de nucleación heterogénea sobre la superficie de los nanorods de ZnO [86].

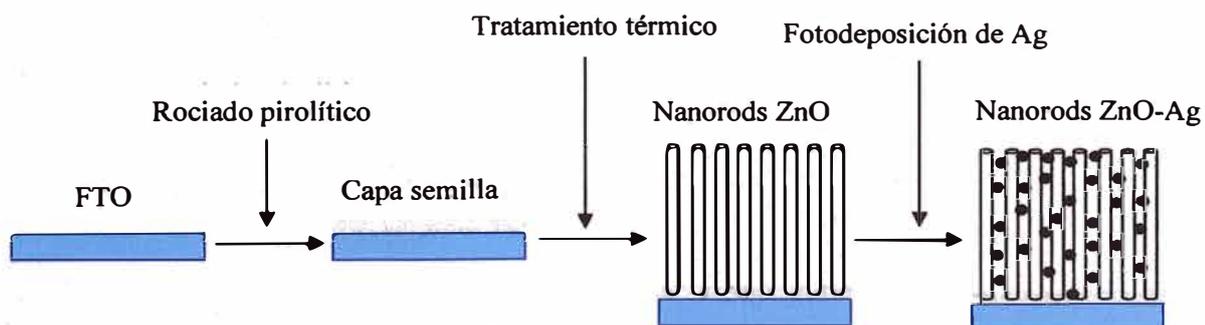


Figura 6.4. Esquema mostrado en la fotodeposición de plata sobre las películas delgadas de nanorods de ZnO

6.6. Montaje experimental para obtener las curvas IPCE

La figura 6.5, muestra el esquema experimental utilizado para evaluar la actividad fotocatalítica de los nanorods de ZnO depositados sobre FTO. Se utiliza como fuente de luz una lámpara de xenón de potencia de 1000W, del fabricante **Oriel Instruments**. La luz emitida por la lámpara es dirigida mediante una guía de ondas hacia un monocromador modelo *CornerstoneTM 130 1/8m* del fabricante **Oriel Instruments**. El monocromador mediante un sistema óptico permite seleccionar y transmitir una estrecha banda de longitudes de onda. La luz monocromática transmitido por el monocromador se dispersa en su trayectoria por lo que es necesario utilizar una lente convergente para focalizarla en centro del divisor de haz (beam splitter). El beam splitter divide el haz incidente en dos haces que se propagan en dirección perpendicular con potencias iguales. El primer haz es dirigido hacia el colector de luz, cuyo trabajo es confinarla dentro de la fibra óptica para ser dirigida hacia el espectrofotómetro modelo **USB4000 UV-VIS** del fabricante **Oceans Optics**. La luz dentro del espectrofotómetro es focalizada hacia una rejilla de difracción. La luz difractada es detectada por una cámara CCD. La cámara CCD transforma la señal óptica en señal digital. La señal digital es mostrada en una computadora mediante un programa comercial **SpectraSuite**. El segundo haz, es dirigido hacia la celda electroquímica con incidencia en dirección perpendicular sobre la película de nanorods de ZnO. La celda electroquímica está formado con tres electrodos: El electrodo de trabajo (WE), en donde se colocan las películas delgadas de nanorods de ZnO a ser analizadas, el electrodo de referencia (ER) formado por una barra de Ag/AgCl sumergido en una solución de cloruro de potasio (KCl) y el contra electrodo (CE), construido de un metal conductor (platino). Los tres electrodos están sumergidos dentro de una solución de hidróxido de sodio, como se muestra en la figura 6.5. Los tres electrodos están conectados a un potenciostato modelo **PG580** del fabricante **Uniscan Instruments** controlado de manera remota mediante un computador a través del programa comercial **UiCHEem**.

En la figura 6.5 se muestra la instalación de la celda electroquímica empleada para evaluar la actividad fotocatalítica, utilizando la película de nanorods de ZnO como electrodo de trabajo. Posteriormente se agrega el electrolito que servirá como un conductor iónico. El electrolito utilizado fue una solución acuosa de hidróxido de sodio debido a su carácter básico y propiedades eléctricas. El contacto entre el semiconductor y el electrolito origina

procesos de transferencia de carga en la interfaz. La transferencia de carga origina que desde la superficie del semiconductor hasta una profundidad de 3nm adquiera una distribución de carga con un determinado signo, cargándose con signo opuesto las moléculas del electrolito que se encuentran en las proximidades de la superficie del semiconductor. Este proceso causa una curvatura en las bandas del semiconductor, formándose la llamada barrera de potencial que dificulta la transferencia de carga. Por ejemplo, la transferencia de electrones de la de la banda de conducción hacia un estado aceptor de menor energía en el electrolito produce reacciones de reducción en moléculas del electrolito presente en la interfaz, la especie reducida se aleja de la interfaz debido a su naturaleza eléctrica opuesta, formándose una gradiente de concentración, este gradiente de concentración genera transferencia de masa desde el bulk de la solución hacia la interfaz por difusión, siendo un proceso continuo hasta que el sistema alcanza el equilibrio termodinámico.

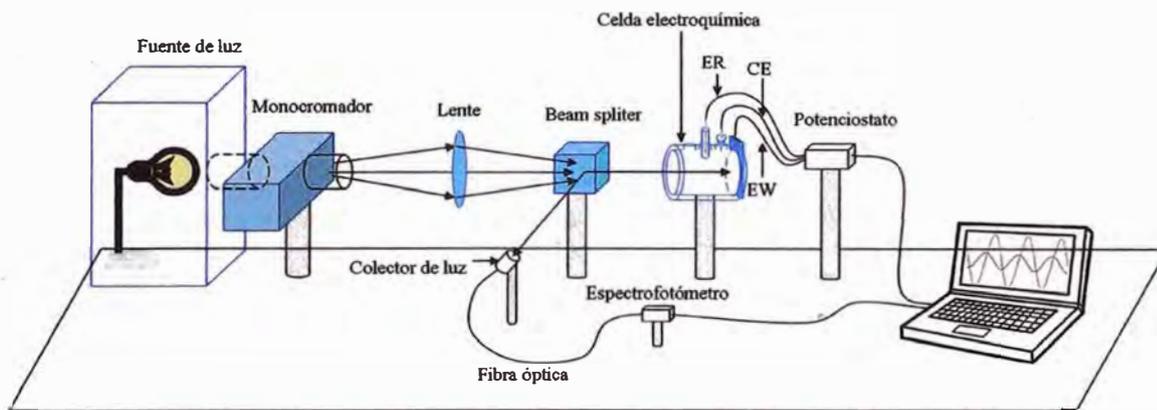


Figura 6.5: Esquema experimental utilizado para evaluar la eficiencia en la conversión de fotones a electrones de las películas delgadas de nanorods de ZnO depositados sobre FTO.

Cuando la interfaz electrolito/semiconductor esta en equilibrio termodinámico, la transferencia de carga es casi nula debido a la barrera de potencial formado por la aparición de superficies cargadas en la interfaz. En estas condiciones, mediante un potencióstato, se aplica una potencial externo entre el electrodo de trabajo (WE) y el electrodo de referencia (ER). El electrodo de referencia (ER) se encuentra a potencial constante independiente del electrolito utilizado, cualquier variación del potencial externo modifica el potencial de la superficie del semiconductor. El potencial externo es aplicado de tal manera que la superficie del semiconductor se cargue con la polarización negativa, aumentando la energía de los electrones de la banda de conducción asegurándose que los electrones puedan

atravesar la barrera de potencial formado debido a la aparición de superficies cargadas. El potencial externo asegura la transferencia de carga en la interface, la cual es registrada en el contra-electrodo del potenciostato. Una vez asegurada la transferencia de carga en la interfaz semiconductor/electrolito se enciende la fuente de luz, esta luz con longitud de onda apropiada y potencia determinada incide en dirección perpendicular sobre la superficie del semiconductor produciéndose un par electrón/hueco. El par electrón/hueco fotogenerado produce un incremento en la corriente registrada, el cual es denominado fotocorriente.

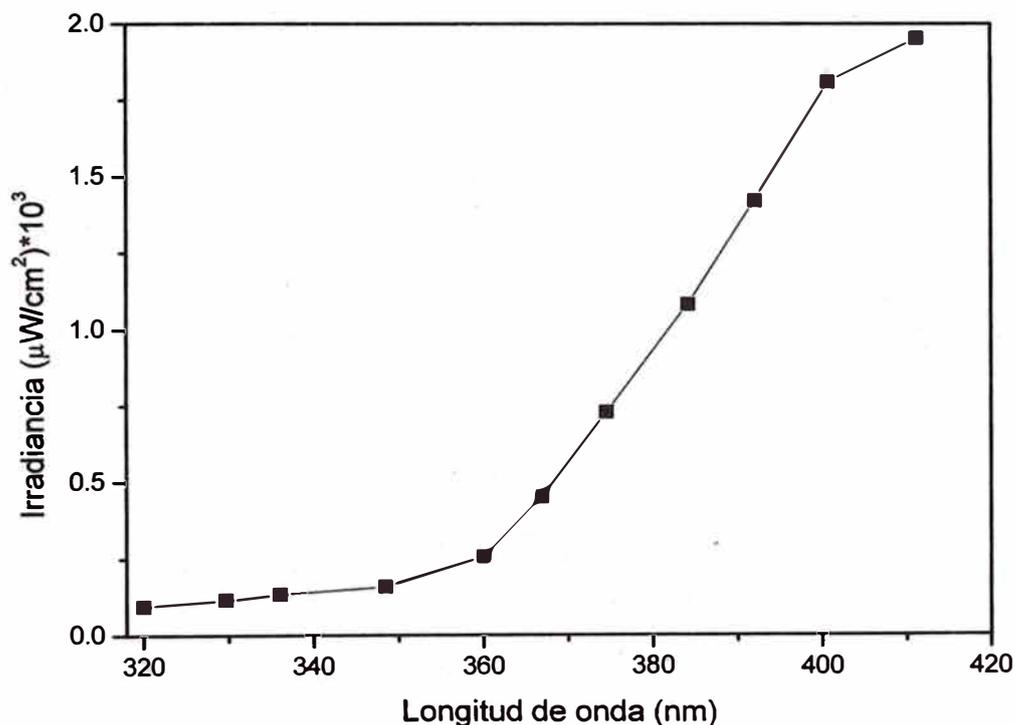


Figura 6.6. Irradiancia proporcionada por la lámpara de xenón que será utilizada en los estudios fotoelectroquímicos.

La eficiencia como fotocatalizador de las películas obtenidas se mide a través de las curvas IPCE. Los datos utilizados para obtener las curvas IPCE son obtenidos mediante el esquema experimental mostrado en la figura 6.5. El potenciostato controlado en modo remoto por un computador es configurado para experimentos de cronoamperometría, los experimentos de cronoamperometría consiste en aplicar un potencial apropiado que facilite la transferencia de carga entre la interfaz semiconductor/electrolito generándose un corriente. La densidad

de fotocorriente (j), la longitud de onda de iluminación (λ) y la potencia de luz incidente (P) se relacionan mediante la ecuación (4.8).

La ecuación (4.8) es utilizada para calcular el IPCE, para cada longitud de onda incidente. El IPCE, sinónimo de eficiencia cuántica externa, representa el porcentaje de fotones incidentes que se convirtieron en electrones fotogenerados. La figura 6.6 muestra la irradiancia de la lámpara de xenón que será utilizada como fuente de excitación para generar los pares electrón/hueco, utilizados en las caracterizaciones fotoelectroquímicas para evaluar la actividad fotocatalítica de las películas delgadas de nanorods de ZnO. En la figura 6.6 podemos notar que, conforme las longitudes de onda de iluminación aumentan, la irradiancia aumento, desde un valor mínimo de 0.1 mW/cm^2 a 320 nm hasta un valor máximo de 2 mW/cm^2 a 420 nm .

6.7. Procedimiento experimental para la evaluación fotocatalítica

El montaje experimental desarrollado para evaluar la actividad fotocatalítica en la degradación del anaranjado de metilo en agua, se muestra en la figura 6.7.

Se utiliza una lámpara de radiación ultravioleta (lámpara OSRAM Ultravitalux de 300 W), configurado de tal manera que la luz incide perpendicularmente sobre la superficie de los nanorods de ZnO, con irradiancia de 6.5 mW/cm^2 . La irradiancia se midió utilizando un fotómetro UV modelo YK-34 UV. El espectro de emisión de radiación de la lámpara ultravioleta mostrada en la figura 6.8 se midió con la ayuda de un espectrofotómetro a fibra óptica modelo USB4000 del fabricante Ocean Optics. El espectrofotómetro utiliza una fibra óptica para confinar la luz en su interior. La luz dentro del espectrofotómetro es focalizada hacia una rejilla de difracción. La luz difractada es detectada por una cámara CCD. La cámara CCD transforma la señal analógica (luminoso) en información digital, la cual es mostrada con ayuda de un programa comercial SpectraSuite.

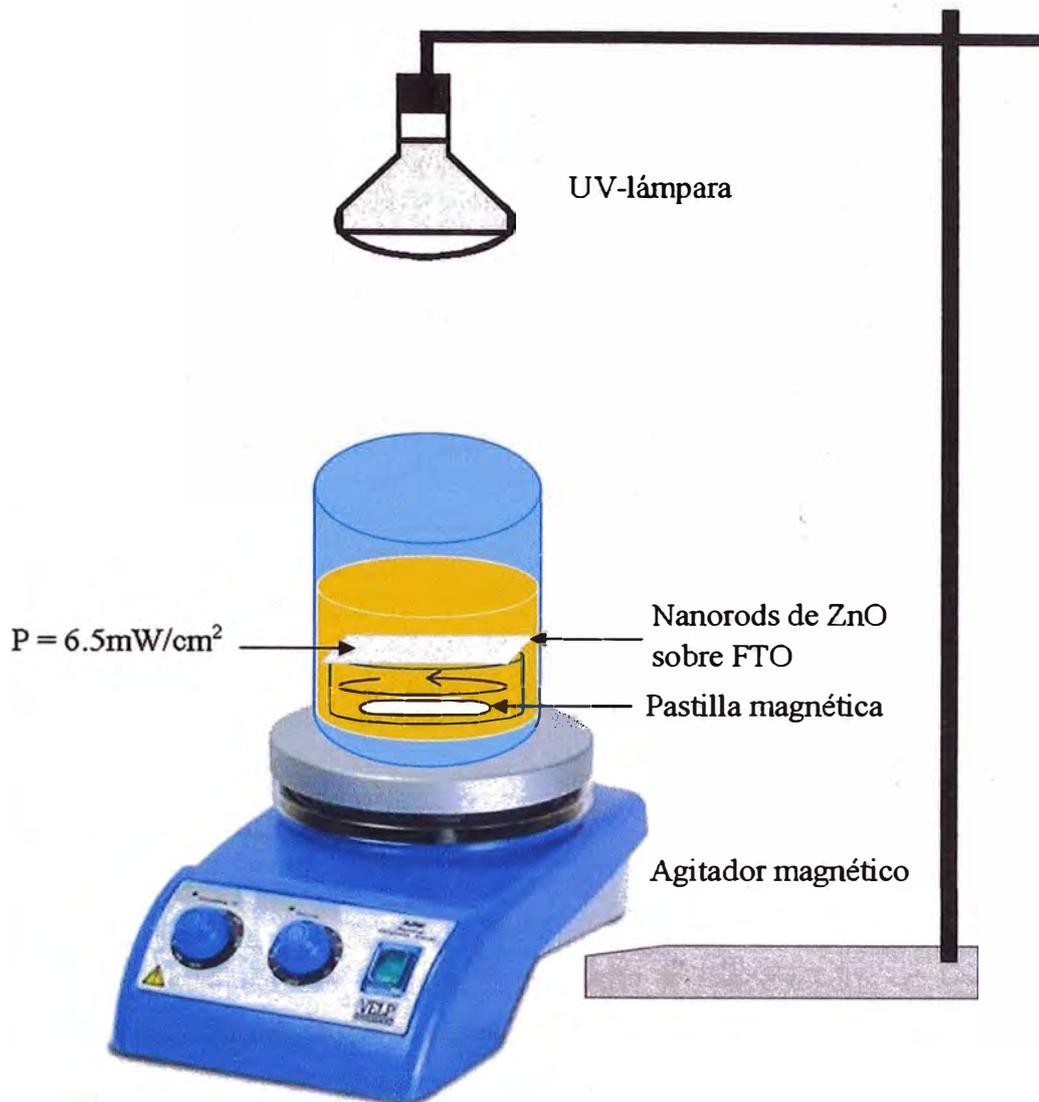


Figura 6.7. Montaje experimental utilizado en la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo.

La película de nanorod de ZnO sumergidos dentro del colorante está colocada en la parte superior de un soporte cilíndrico hueco. En el interior del cilindro hueco se coloca una pastilla magnética. La agitación magnética ayuda a homogenizar el proceso fotocatalítico y a remover los posibles precipitados generados por la degradación del colorante, los cuales se puedan adherir sobre la superficie de la película dificultando la transferencia de carga y la eficiente absorción de radiación, disminuyendo así su eficiencia como fotocatalizador.

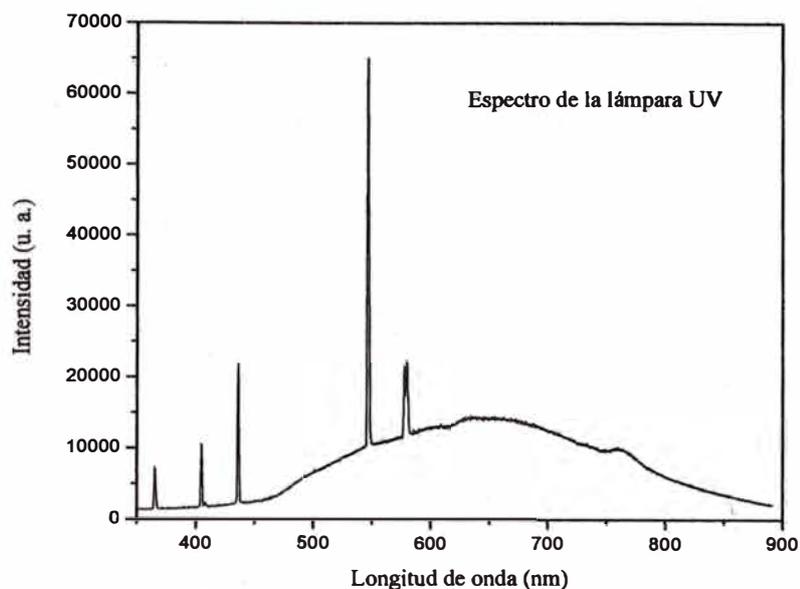


Figura 6.8: Espectro de la lámpara utilizada en la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo.

6.8. Preparación del colorante

Se preparó un litro de solución de anaranjado de metilo de concentración de 10ppm. La solución preparada será utilizada como solución madre, para posteriores diluciones que serán utilizadas para evaluar la actividad fotocatalítica en cada película. La degradación del anaranjado de metilo se basa en una relación empírica que relaciona la absorción de luz con las propiedades del medio atravesado. Es decir, la absorbancia de un material a una determinada longitud de onda depende de la cantidad de absorbente que encuentra la luz en su trayectoria de atravesar la muestra. Estas propiedades están relacionadas con la “Ley de Beer-Lambert” mediante la siguiente ecuación.

$$A = \epsilon LC \quad (6.1)$$

En donde:

A = Absorbancia de la muestra

C = Concentración del cromóforo

L = Camino óptico recorrido por la luz dentro de la muestra

ϵ = Absortividad molar

De acuerdo a la ley de Beer-Lambert, si conocemos la absorptividad molar podremos conocer la concentración para cualquier valor de absorbancia. Sin embargo la absorptividad molar depende del cromóforo, la longitud de onda de iluminación y las condiciones de medida (pH, T), por lo tanto la absorptividad molar se debe calcular experimental para cada solución preparada. Para calcular el valor de la absorptividad molar se prepararon 5 diluciones, la primera de 8ppm, la segunda de 6ppm, la tercera de 4ppm, la cuarta de 2ppm y la quinta de 1ppm. Luego se midió la absorbancia para cada caso, una vez conociendo la absorbancia, concentración y el camino óptico, con ayuda de un programa comercial OriginPro 8.00 podemos generar una gráfica cuya pendiente representará la absorptividad molar.

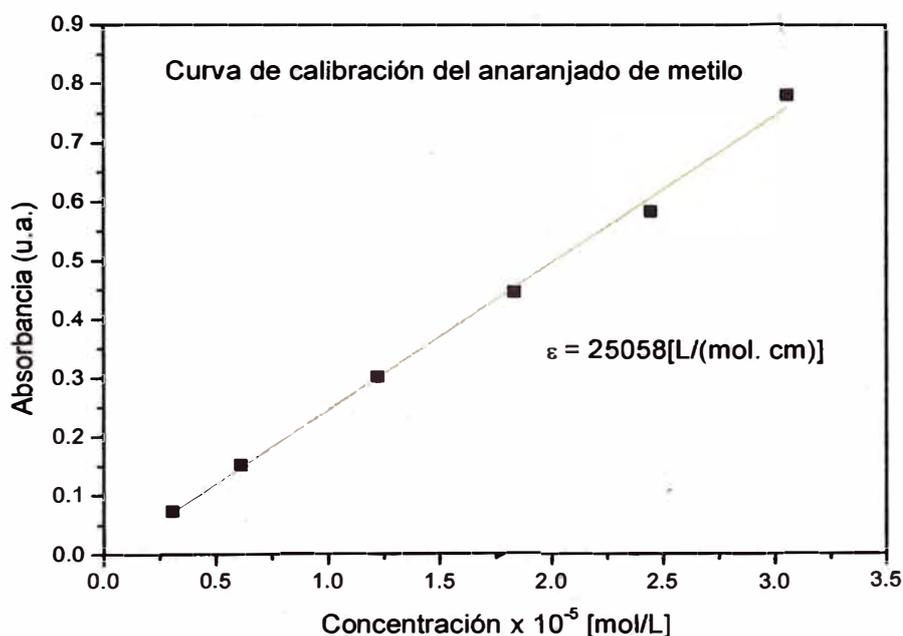


Figura 6.9. Curva de calibración para la solución madre del anaranjado de metilo

En la figura 6.9 se muestra la curva de calibración empleada en este trabajo, en donde los puntos de color negro representan los valores experimentales de absorbancia y concentración, para cada dilución. La línea de color rojo representa el ajuste lineal utilizado para calcular la pendiente. La pendiente representa el valor de la absorptividad molar, que para nuestro caso fue de $\epsilon = 25\ 058 [L/(mol.cm)]$

7. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la presente tesis se sintetizaron películas delgadas de nanorods de óxido de zinc puros (ZnO) y dopado con nitrógeno (ZnO:N), a partir de capas semillas depositadas por rociado pirolítico. El proceso de rociado pirolítico consiste en atomizar una solución precursora. La solución atomizada es transportada con la ayuda de un gas portador (aire) hacia un sustrato caliente. A medida que la gota se aproxima al sustrato se evapora parte del solvente debido a la gradiente de temperatura dando inicio al proceso de cristalización, según el modelo propuesto por Siefert [87]. La solución precursora consiste en la mezcla de acetato de zinc (0.5M) y acetato de amonio (2.5M) en diferentes relaciones en volumen. La solución precursora que contiene una mezcla de las soluciones de acetato de zinc y acetato de amonio en relación en volumen de 1:0, 1:1, 1:2, 1:3 y 1:4 se les denominara ZnO, ZnO:N (1:1), ZnO:N (1:2), ZnO:N (1:3) y ZnO:N (1:4), respectivamente. Una vez obtenidas las capas semillas, son sometidas a un tratamiento térmico dentro de una solución de crecimiento, que consiste en la mezcla de una solución equimolar de nitrato de zinc y HMT para el ZnO y una solución equimolar de nitrato de zinc, HMT y acetato de amonio para el ZnO:N. Posteriormente se deposita plata sobre las películas delgadas de ZnO y ZnO:N mediante la técnica de fotodeposición. La fotodeposición consiste en iluminar perpendicularmente con luz ultravioleta a una solución 5mM de nitrato de plata en la que se encuentran sumergido la película delgada de nanorods de ZnO y ZnO:N. La solución 5mM de nitrato de plata contiene Ag^+ , los cuales al son reducidos por los electrones fotogenerados debido a la interacción del ZnO con la radiación UVA, transformándose en plata metálica. Las películas después de la fotodeposición de plata se etiquetaron de la siguiente manera: ZnO-Ag, ZnO:N-Ag (1:1), ZnO:N-Ag (1:2), ZnO:N-Ag (1:3) y ZnO:N-Ag (1:4).

En este capítulo se dará una descripción detallada y se hará un análisis de los resultados obtenidos mediante diferentes técnicas de caracterización (DRX, SEM, UV-Visible, estudios fotoelectroquímicos, etc.) y se evaluara la actividad fotocatalítica de las diferentes películas que fueron sintetizadas de acuerdo a las especificaciones mencionadas en el párrafo anterior.

7.1. Caracterización estructural

La estructura cristalina de los nanorods de ZnO, ZnO:N fue obtenida por Difracción de rayos X usando el equipo Philips X'PERT-MPD con radiación de Cu-K α con longitud de onda de 1.5418Å, con un barrido del ángulo 2θ de 20° a 70°.

La figura 7.1, muestra los patrones de difracción de rayos X para las películas delgadas de nanorods de ZnO y ZnO:N. Todos los difractogramas muestran la posición de los picos entre 30° y 70° característico de la estructura hexagonal wurtzita del óxido de zinc [88]. Los principales picos corresponden a los planos cristalográficos (100), (002), (102) y (103), siendo el pico (002) de mayor intensidad. Esto se debe principalmente a que el eje c de la estructura wurtzita es la dirección preferencial en el crecimiento de los nanorods. Además, en la Figura 7.1 se muestran picos etiquetados con (*) los cuales representan los picos del FTO. Por otra parte no se observó ningún pico significativo para el nitrógeno debido a que este estaría formando parte de la estructura de los nanorods de ZnO [89].

El orden ascendente de los difractogramas mostrados en la figura 7.1, indican el incremento en volumen de la solución utilizada como fuente de nitrógeno en el dopaje un crecimiento preferencial de los picos de difracción. Si analizamos el plano (100) se observa que la intensidad del pico a partir de la muestra ZnO se incrementa hasta la muestra ZnO:N (1:2), a partir del cual empieza a disminuir, hasta casi desaparecer en la muestra ZnO:N (1:4). Si analizamos la intensidad del pico (002) se observa que tiene una tendencia de incrementarse desde la muestra ZnO hasta la muestra ZnO:N (1:2), a partir del cual disminuye. También se puede observar que los picos (101) y (102) disminuyen su intensidad conforme se incrementa la cantidad de nitrógeno en la solución precursora utilizada en la deposición de capas semillas. Se sugiere que esto se debe a la incorporación del N en la estructura cristalina del ZnO incrementando los defectos de la red cristalina [90] en estas direcciones. La posición del pico (002) tiene un ligero corrimiento hacia ángulos menores como se muestra en la tabla 7.1, esto puede estar relacionado con la sustitución de un átomo de oxígeno por un átomo de nitrógeno distorsionando ligeramente las posiciones de los átomos de zinc en la red cristalina, ya que el radio atómico del N es más grande que el radio atómico O [90, 91]. La disminución en la intensidad de los picos indica que a mayor concentración de dopaje, se incrementa la ocupación de sitios intersticiales o en sitios de sustitución por los átomos de nitrógeno, produciéndose un aumento considerable en la contracción y expansión de las

constantes de red para los ejes c, a, respectivamente [91]. El *ancho medio del pico máximo* (FWHM) para el ZnO es de 0.21° y para ZnO:N en promedio es de 0.19°, esto se debe a que la longitud de enlace Zn-N (2.04 Å) es más grande que la longitud de enlace Zn-O (1.93 Å) [86]. Por lo tanto se espera que haya una expansión de la red cristalina, cuando se incorpora átomos de nitrógeno en el ZnO.

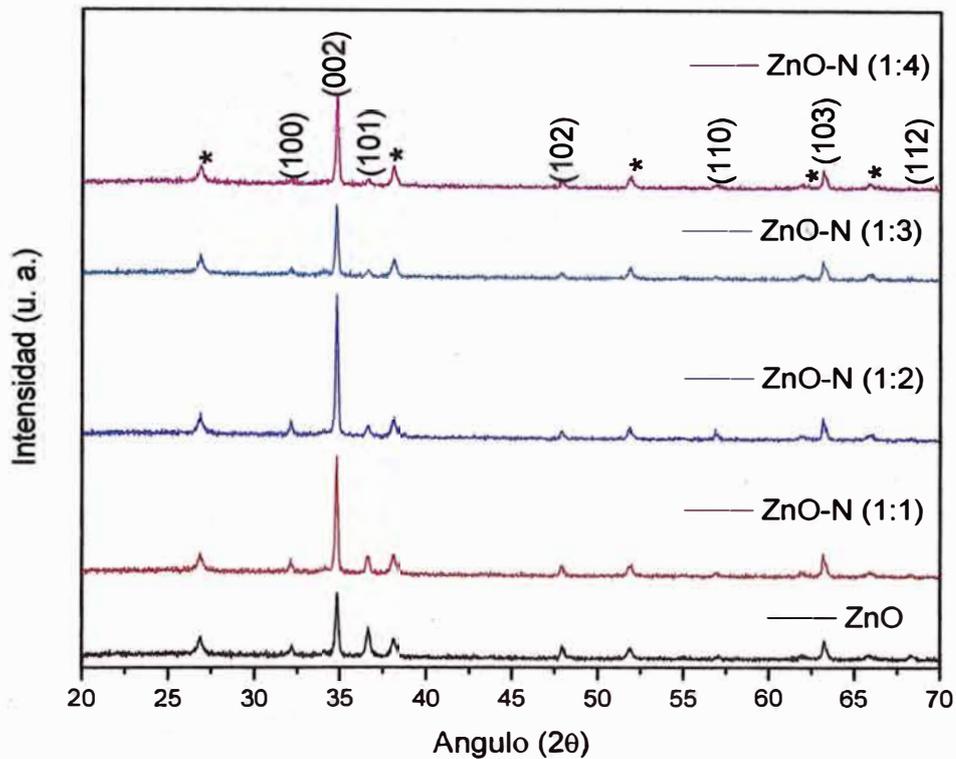


Figura 7.1. Patrones de difracción para las películas delgadas de nanorods de ZnO y ZnO:N depositados sobre FTO

Utilizando la ecuación de Scherrer para el pico (002) de los difractogramas mostradas en la figura 7.1, se pudo calcular el tamaño de grano cristalino de las muestras de ZnO, los cuales son resumidos en la tabla 7.1.

Tabla 7.1. Diámetro promedio y el ángulo de difracción para el pico (002) de los difractogramas para las películas delgadas de ZnO, ZnO:N.

Muestra	Diámetro promedio (<D>)	2θ (002)
ZnO	38 ± 0.4nm	34.836°
ZnO:N (1:1)	42 ± 1.6nm	34.797°
ZnO:N (1:2)	41 ± 0.9nm	34.789°
ZnO:N (1:3)	40 ± 1.2nm	34.784°
ZnO:N (1:4)	42 ± 1.2nm	34.800°

A partir de los difractogramas mostrados en la figura 7.1 y mediante el programa X'Pert High Score Plus versión 2.1b(2.1.2) de PANalytical B.V. del año 2005, se calculó los índices de Miller y los ángulos de difracción para los diferentes picos mostrados en los espectros de rayos X. Los datos obtenidos son introducidos en el programa comercial Unit Cell Win [92] para calcular los parámetros de red, la distancia interplanar en cada pico y el volumen de la celda unitaria [93], los cuales son resumidos en la tabla 7.2 y 7.3.

Tabla 7.2. Distancias interplanar para los diferentes picos mostrados en los difractogramas de las películas de nanorods de ZnO y ZnO:N

	ZnO	ZnO:N (1:1)	ZnO:N (1:2)	ZnO:N (1:3)	ZnO:N (1:4)
pico	d_{hkl} (Å)				
(100)	2.780	2.787	2.786	2.784	2.792
(002)	2.575	2.579	2.580	2.580	2.581
(101)	2.451	2.454	2.453	2.454	2.454
(102)	1.898	1.900	1.899	1.899	1.899
(110)	...	1.617	1.618	1.618	1.619
(103)	1.471	1.472	1.472	1.472	1.472
(112)	1.373

Tabla 7.3. Parámetros de red y el volumen de la celda unitaria para las películas de nanorods de ZnO y ZnO:N

Muestra	Parámetro de red		Volumen de celda unitaria
	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
ZnO	3.2290	5.1763	46.739± 0.006
ZnO:N (1:1)	3.2293	5.1799	46.782 ± 0.059
ZnO:N (1:2)	3.2305	5.1801	46.819 ± 0.059
ZnO:N (1:3)	3.2302	5.1795	46.803 ± 0.059
ZnO:N (1:4)	3.2329	5.1776	46.864 ± 0.059

En la tabla 7.2 se resume las distancias interplanares para los diferentes picos mostrados en los difractogramas de la figura 7.1. De esta tabla se puede concluir que, la incorporación de la solución fuente de nitrógeno en la síntesis y el crecimiento de las películas delgadas de nanorods de ZnO, aumenta ligeramente la distancia interplanar en cada pico de difracción. Los resultados experimentales de la distancia interplanar para el pico (002) nos da un valor de 2.575 Å, en cual está dentro del rango publicado por Salah y colaboradores (2.5 Å) [94] y el publicado por Changle y colaboradores (2.6 Å) [95].

Los valores de los parámetros de red a temperatura ambiente determinados por diversas mediciones experimentales y teóricas para la estructura hexagonal wurtzita del óxido de zinc están muy correlacionados [94,96-97]. La constante de red “a” oscila en el rango de 3.24 a 3.25 Å y de 5.2031 a 5.2075 Å para el parámetro “c” [97]. Para nuestro caso (ver tabla 7.3) el valor de “a” es de 3.2290Å y el valor de “c” es de 5.1763 Å. Si comparamos los valores obtenidos experimentalmente de los parámetros de red para el ZnO y los tomados como referencia para hacer una comparación con respecto a los valores obtenidos para ZnO:N, podemos concluir que conforme se incrementa la cantidad de nitrógeno utilizado en la síntesis de las películas de ZnO, los parámetros de red se incrementan, aumentando también el volumen de la celda unitaria [88], como se muestra en la figura 7.2. Además se calculó la razón de c/a , cuyos valores oscilan entre 1.601 y 1.604 y los valores de μ , oscilan entre 0.3796 y 0.38. La desviación entre los valores obtenidos y el valor teórico de c/a (1.633) y μ (0.375), muestran que la estructura hexagonal wurtzita se encuentra distorsionada de su estructura ideal, esto se debe principalmente a la influencia del nitrógeno y la aparición de posibles defectos en la estructura cristalina [32].

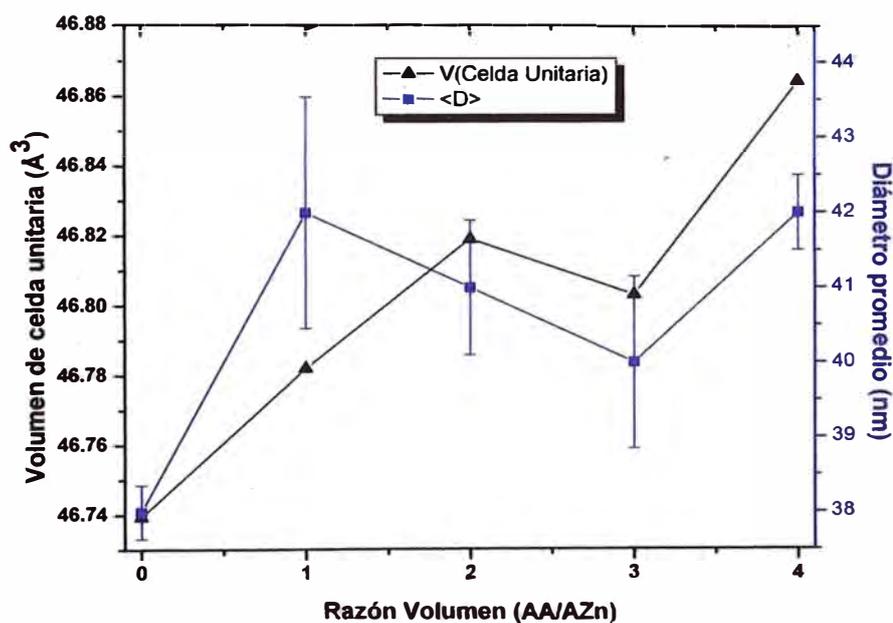


Figura 7.2. Tamaño promedio de los granos calculados a partir de los difractogramas y el volumen de la celda unitaria calculada usando el programa Unit Cell Win.

De acuerdo a los difractogramas mostrados en la figura 7.1, se observa que el pico (002) de la película ZnO:N (1:2) tiene mayor intensidad, por lo tanto una mejor orientación cristalina. Mientras que en las películas de ZnO y ZnO:N (1:3) el pico es menos intenso, provocando

una menor orientación cristalina. Este aspecto tendrá una fuerte influencia en la actividad fotocatalítica debido a que mientras más cristalino sea una estructura, la velocidad de transferencia de carga aumenta disminuyendo los efectos de recombinaciones.

7.2. Caracterización morfológica

La caracterización morfológica de las películas delgadas de nanorods de ZnO, ZnO:N y ZnO:N-Ag fueron estudiadas por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) usando un SEM-Zeiss modelo EVO-MA10.

La figura 7.3 muestra las imágenes MEB para las películas delgadas de nanorods de a) ZnO:N (1:1), b) ZnO:N(1:2) y la figura 7.4 muestra para a) ZnO:N (1:3) y b) ZnO:N(1:4). De la figura 7.3 y 7.4, podemos notar que, los nanorods forman un matriz uniforme con dirección de crecimiento bien alineados entre sí, es decir, la película de los nanorods está alineada verticalmente sobre el sustrato, lo cual es consistente con los difractogramas mostrados en la figura 7.1. Las imágenes mostradas en las figuras 7.3 y 7.4, muestran una alta densidad de nanorods de ZnO:N crecidos sobre el sustrato (FTO). Al comparar la figura 7.3 (a, b) con la figura 7.4 (a, b) se puede observar que, los nanorods mostrados en la figura 7.3(a) tiene mayor diámetro promedio y una mayor distribución de tamaños, comparados con las demás películas, También se puede observar que la figura 7.3(a) y la figura 7.4 (b) son más compactas que las figura 7.3 (b) y la figura 7.4 (a) debido a que tienen mayor diámetro promedio y además tienen un gran número de rods de ZnO que sobrepasan el rango de 100nm. En la figura 7.4 (a), a la escala de una micra, se observa que los nanorods crecieron alineados perpendicularmente sobre la película, sin embargo, se observa que se encuentran más separados unos de otros, esto podría disminuir su área activa, a pesar de tener una menor distribución de tamaños con respecto a las de más películas, como se puede apreciar en un valor de 0.7 de la desviación estándar (σ) para el ajuste realizado a la distribución de tamaños, cuyo valor es mucho menor comparado con las otras películas.

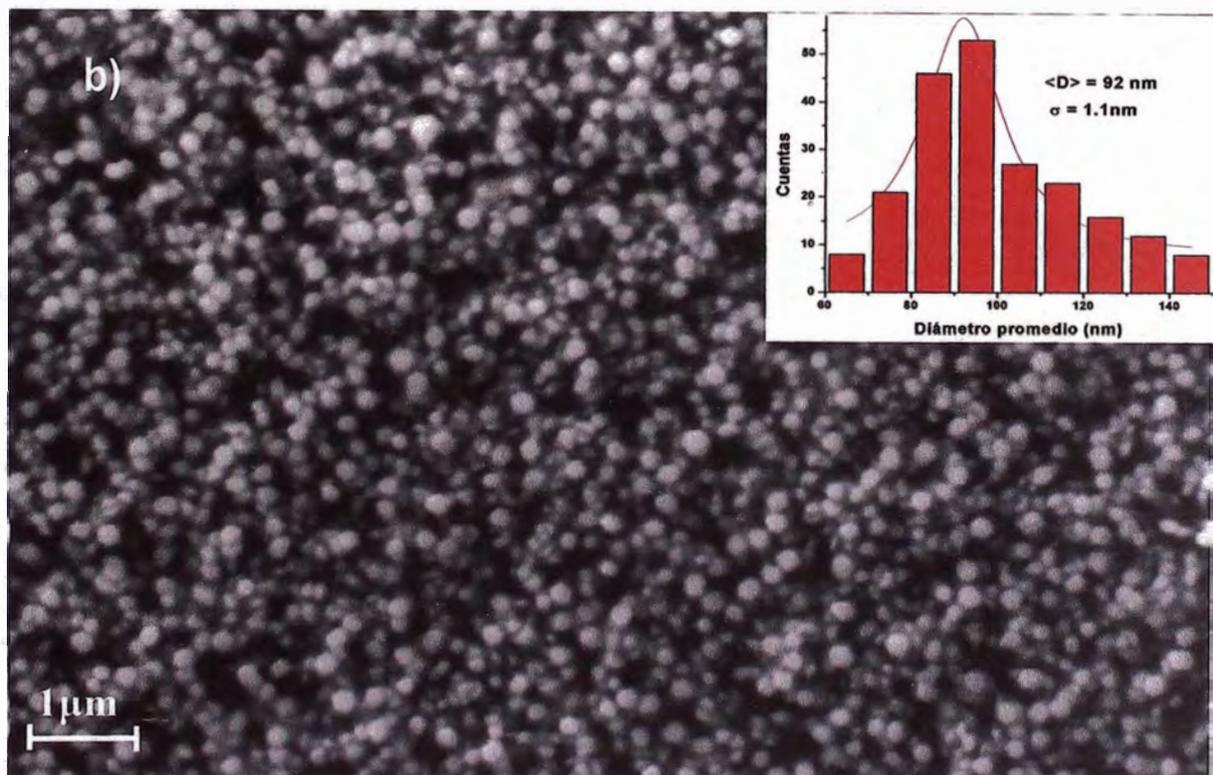
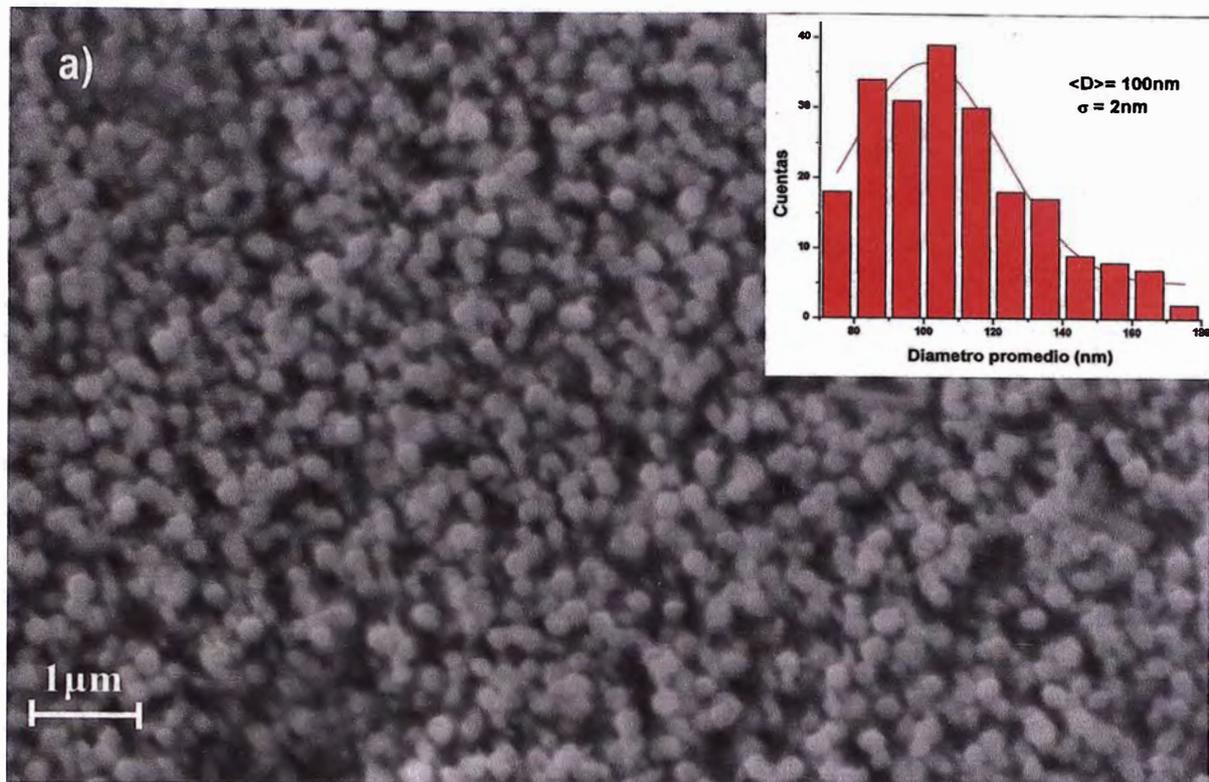


Figura 7.3. Imágenes MEB para las películas de nanorods de a) ZnO:N (1:1), b) ZnO:N (1:2). Los insertos mostrados en la parte superior derecha para cada película, muestran las distribuciones de tamaños de los diámetros de los nanorods y las desviaciones estándar de los ajustes utilizados para calcular el diámetro promedio de cada película.

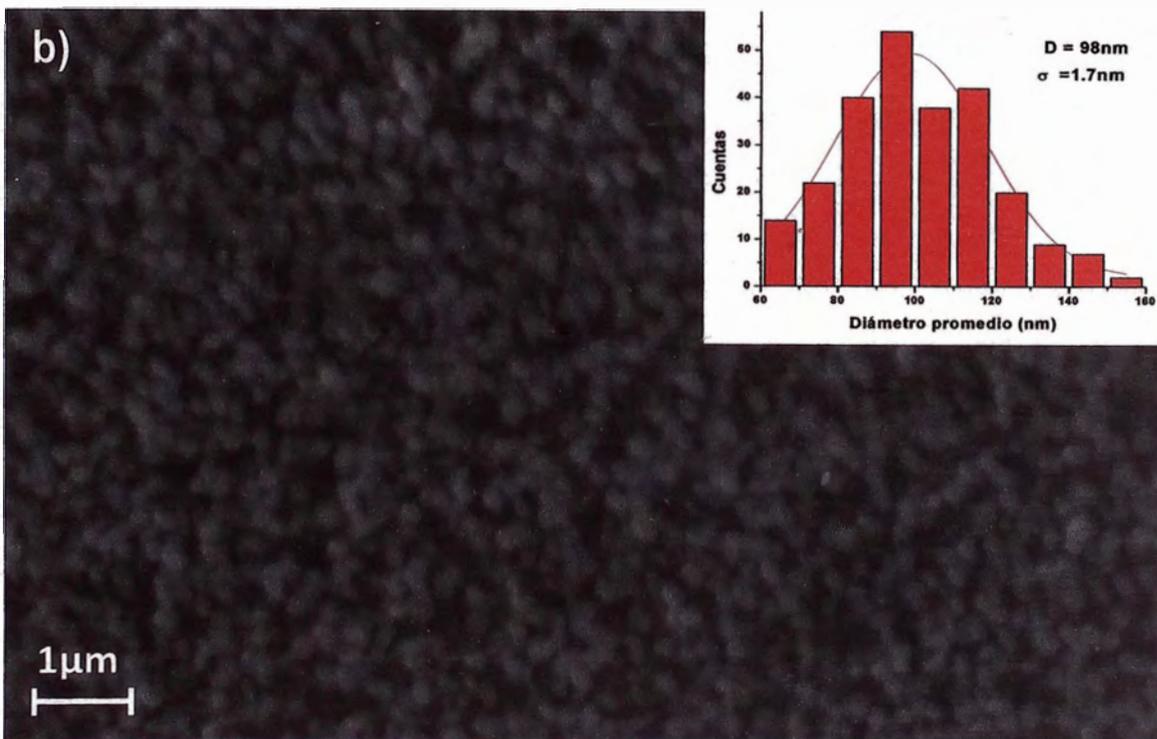
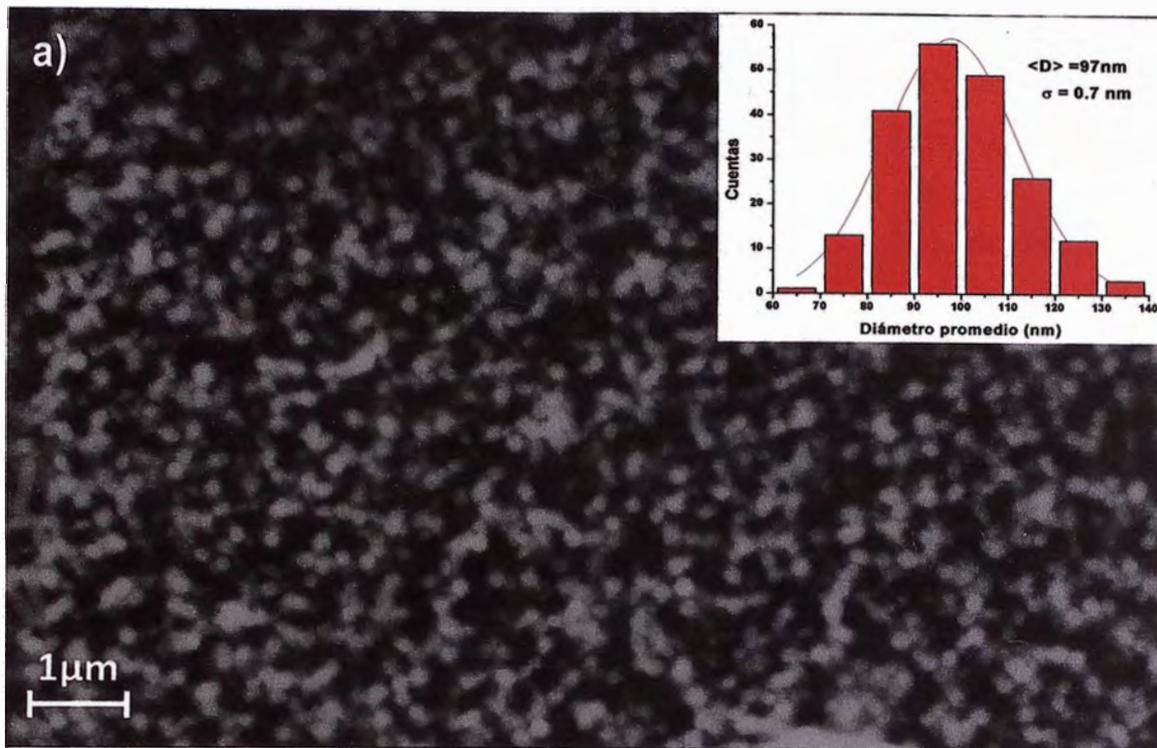


Figura 7.4. Imágenes MEB para las películas de nanorods de a) ZnO:N (1:3) y b) ZnO:N (1:4). Los insertos mostrados en la parte superior derecha para cada película, muestran las distribuciones de tamaños de los diámetros de los nanorods y las desviaciones estándar de los ajustes utilizados para calcular el diámetro promedio de cada película.

La figura 7.5, muestra los nanorods de ZnO crecidos sobre FTO. En la figura podemos notar que los nanorods crecen en múltiples orientaciones, esto puede estar relacionado con la naturaleza policristalina de las capas semillas y también con el espesor de las mismas, ya que al controlar el espesor, estaremos controlando la densidad de los nanorods [98]. Si la capa semilla es muy delgada, no se forma una película continua. Los nanorods crecen en zonas de mayor densidad de semillas, formando pequeñas islas. Por el contrario, si la capa semilla es muy gruesa, aumenta las posibles orientaciones cristalográficas y obtendremos nanorods que crecen en direcciones aleatorias. Otro de los factores que influye en la morfología de las capas semillas, es el solvente utilizado para preparar la solución precursora (agua). Debido a la alta tensión superficial del agua utilizado como solvente, se forman grandes gotas de solución precursora en el proceso de rociado pirolítico, esto genera un aumento en el espesor de las capas semillas y con ello se incrementa la desorientación en el crecimiento de los nanorods [38].

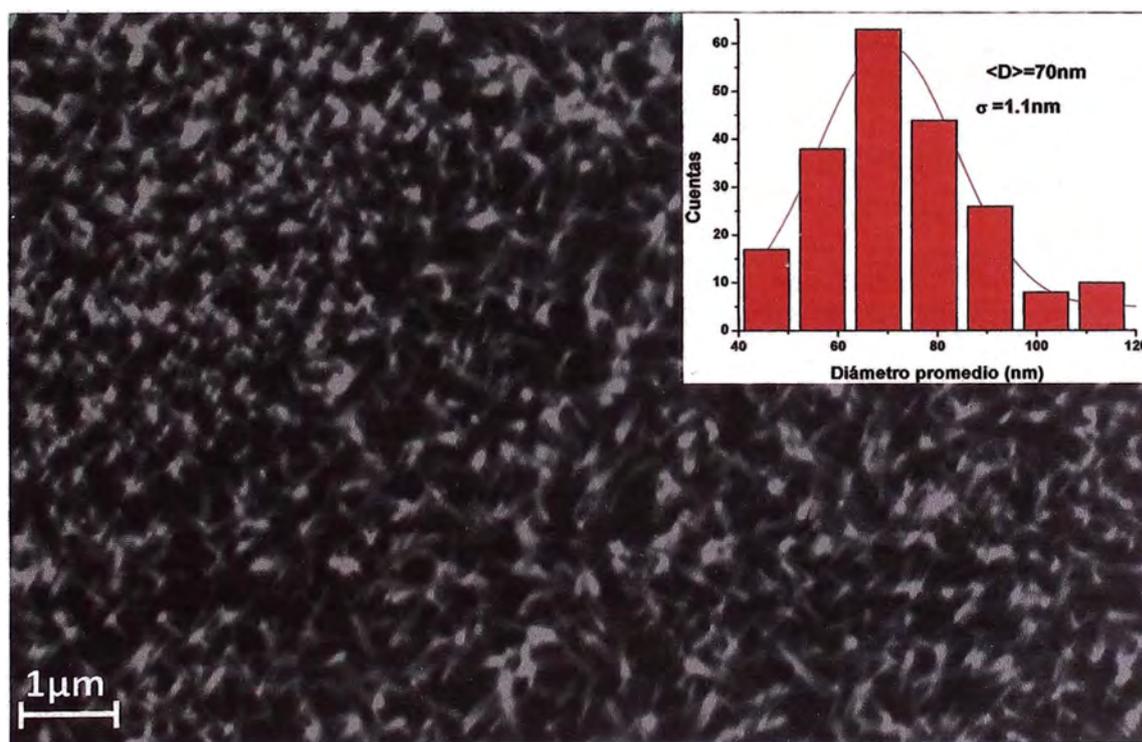


Figura 7.5. Imagen MEB para la película de nanorods de ZnO. El inserto mostrados en la parte superior derecha muestra la distribución de tamaños de los diámetros de los nanorods y la desviación estándar del ajuste utilizado para calcular el diámetro promedio.

El análisis de los diámetros promedio para las figuras 7.3, 7.4 y 7.5, se hizo con ayuda del software ImageJ [99]. Las imágenes utilizadas para este análisis tenían la misma escala y la misma amplificación. Las distribuciones de tamaños calculados mediante el software ImageJ, fueron insertadas en la parte superior derecha de cada imagen MEB como se muestra en las figuras 7.3, 7.4 y 7.5. Los resultados de los diámetros promedio, así como las desviaciones estándar de las distribuciones de tamaños se muestran en la tabla 7.4.

Tabla 7.4. Diámetro promedio para las películas delgadas de nanorods de ZnO, ZnO:N (1:1), ZnO:N (1:2), ZnO:N (1:3) y ZnO:N (1:4), calculados usando el programa comercial ImageJ.

Muestra	Diámetro promedio (<D>)
ZnO	70 ± 16nm
ZnO:N (1:1)	100 ± 24nm
ZnO:N (1:2)	92 ± 19nm
ZnO:N (1:3)	97 ± 13nm
ZnO:N (1:4)	98 ± 20nm

En la figura 7.6 se puede notar la influencia de la solución del acetato de amonio utilizado tanto en la preparación de la solución precursora así como también en la solución de crecimiento, lo cual se manifiesta en el incremento del diámetro promedio de los nanorods de ZnO, este incremento está relacionado directamente con la incorporación del nitrógeno en forma de complejos de $(NH)^x$ dentro de la matriz del ZnO [66]. Los valores calculados experimentalmente de los diámetros promedio para las películas delgadas de nanorods de ZnO y ZnO:N están mostrados gráficamente en la figura 7.6, en donde las barras de error representan la desviación estándar del diámetro promedio, en cada película.

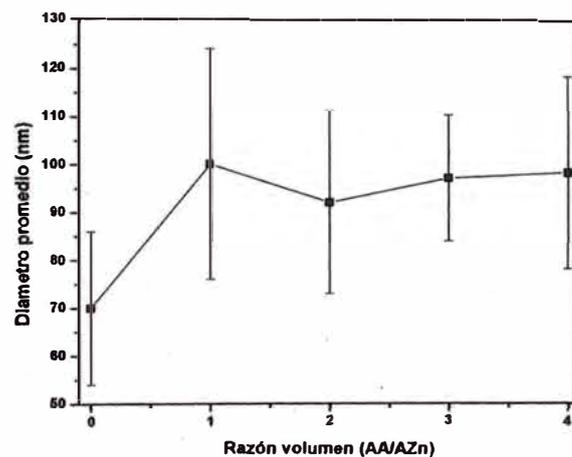


Figura 7.6. Diámetros promedio de los nanorods de ZnO, ZnO:N (1:1), ZnO:N (1:2), ZnO:N (1:3) y ZnO:N (1:4) obtenidas a partir de las imágenes MEB.

La composición elemental de la película delgada de nanorods de ZnO se calculó mediante la técnica llamada Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS)). La figura 7.7 (b) muestra el espectro EDS del área seleccionada en la imagen MEB de la figura 7.7 (a). En el espectro EDS se ven los picos adscritos al oxígeno, zinc y estaños. Este último elemento corresponde al sustrato de vidrio utilizado (FTO). No se muestran picos en el espectro de EDS relacionados a otros elementos por lo que podemos decir con toda certeza que la película obtenida corresponde al ZnO.

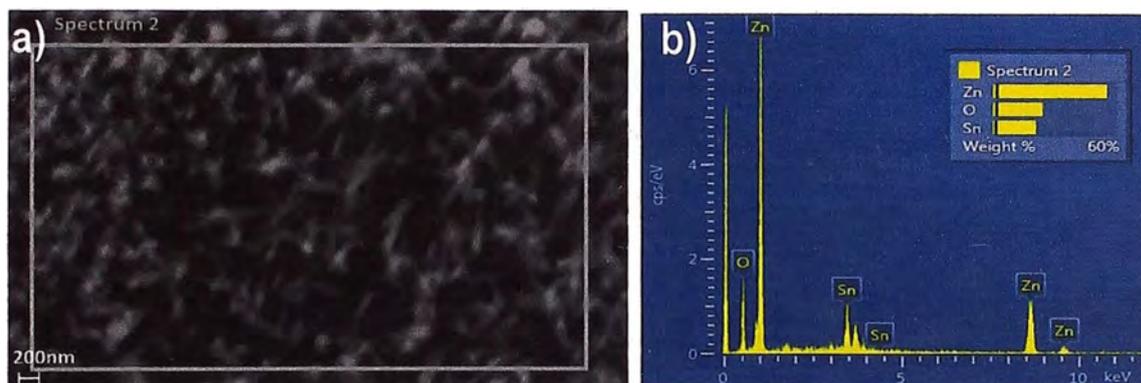


Figura 7.7. a) Imagen MEB de la película de ZnO y b) el espectro EDS de la región seleccionada en (a)

La figura 7.8 (b) muestra el espectro EDS del área seleccionada en la figura 7.8 (a) para la película ZnO:N (1:3). En el espectro se aprecian los picos relacionados al Zn, O, Sn. Sin embargo no se muestra ningún pico relacionado con el nitrógeno, esto sugiere que hay muy poca cantidad de nitrógeno dentro del bulk de la película de ZnO, por lo que fácilmente es ensombrecida por los picos de Zn y del O.

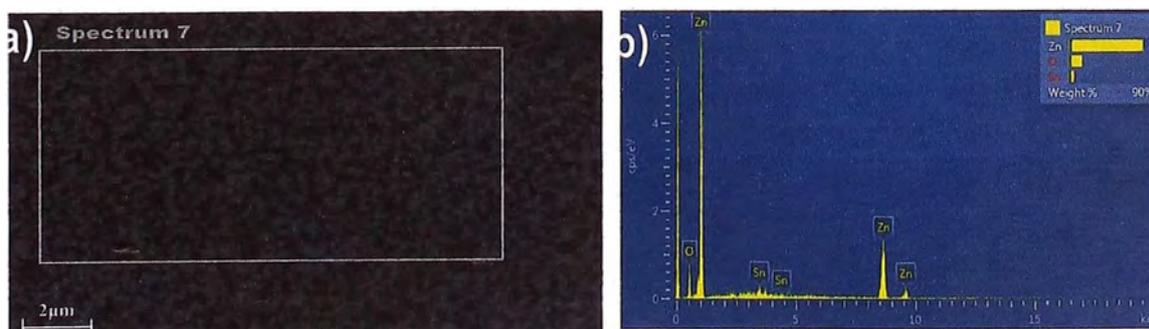


Figura 7.8. a) Imagen SEM de la películas ZnO:N (1:3) y b) el espectro EDS de la región seleccionada en (a)

La figura 7.9 muestran los espectros EDS para diferentes regiones en la película ZnO:N-Ag (1:1). En la región 1, se observa una estructura en forma de capas, lo que hace suponer que en ciertas regiones de la película las nanopartículas de plata se aglomeran hasta formar estructuras microscópicas, lo cual es confirmado por el alto contenido de plata mostrado en el espectro EDS de la figura 7.9 (b). En la región 2, se observa que las partículas de plata se aglomeran formando una estructura porosa, lo cual se sugiere debido a que el espectro EDS tomado en un área pequeña en esta región, muestra un pico de plata muy pequeño compara con el pico del Zn, como se puede ver en la figura 7.9 (c). La región 3, fue seleccionada en una región en donde no se aprecia una alteración morfología en la superficie de la película, sin embargo el espectro EDS para esta región muestra un pequeño porcentaje de plata (figura 7.9 (d)), por lo que se puede proponer que las nanopartículas de plata se están aglomerando y depositando en la parte superior de los nanorods en estructuras del tamaño nanométrico y/o submicrométrico.

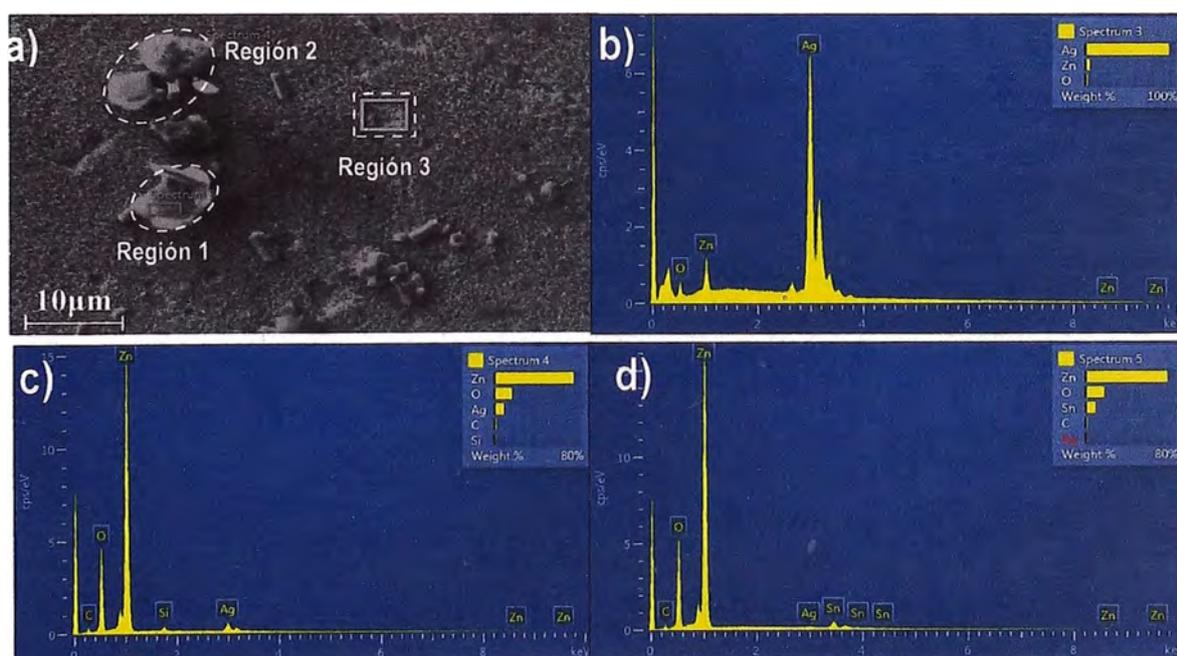


Figura 7.9. a) Imagen MEB de la película ZnO:N-Ag (1:1) y los espectros EDS para las regiones b) 1, c) 2 y d) 3.

La figura 7.10 muestra el espectro EDS para diferentes regiones de la película ZnO:N-Ag (1:2). El espectro EDS mostrado en la figura 7.10 (b) corresponde al área seleccionada en la región 4, en el cual se puede ver un pequeño pico de plata, por lo que podemos decir que la fotodeposición de plata sobre los nanorods es pequeña. En la región 5, podemos observar que se forma una estructura amorfa de plata, cuya porosidad aumenta del centro hacia los

bordes, esto es confirmado por el alto contenido de plata mostrado en el espectro EDS de la figura 7.10 (c). El espectro EDS mostrado en la figura 7.10 (d) fue tomada en un punto de la región 6, mostrando un pequeño contenido de plata, confirmando la obtención de una estructura compuesta formada por ZnO:N y plata.

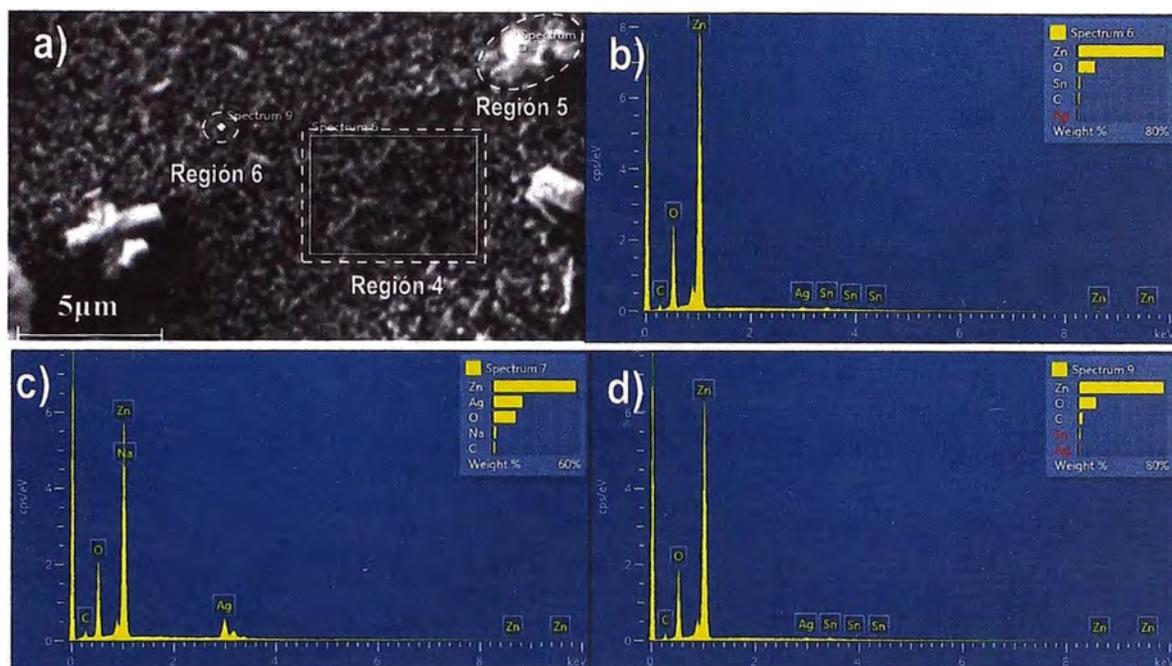


Figura 7.10. a) Imagen MEB de la película ZnO:N-Ag (1:2), y los espectros EDS para la regiones c) 4, c) 5 y d) 6.

La figura 7.11 muestra el espectro EDS para diferentes regiones de la película ZnO:N-Ag (1:3). En la región 7, se muestra una partícula esférica, rodeada por un aglomerado de nanopartículas que asemejan la forma de una sábana, de acuerdo al espectro EDS tomada en un punto del borde de la partícula esférica se concluye que el aglomerado está constituido por Zn, O, C y Ag, ver figura 7.11 (b). Al analizar la imagen MEB mostrada en la figura 7.11 (a) no se observan estructuras de plata del tamaño microscópico, sobre la película de nanorods de ZnO como consecuencia de la fotodeposición de plata, sin embargo al tomar los espectros de EDS tanto en un punto (región 8) como en una área (región 9), muestran un pequeño pico de plata. De esto se sugiere que, en la película de nanorods de ZnO:N-Ag (1:3), la plata se ha fotodepositado de manera más uniforme, esto puede estar relacionado con el hecho de que los nanorods en esta película han crecido más separados unos de otros disminuyendo la cinética de fotodeposición de plata, haciendo que las nanopartículas de plata tengan menor aglomeración durante el crecimiento heterogéneo.

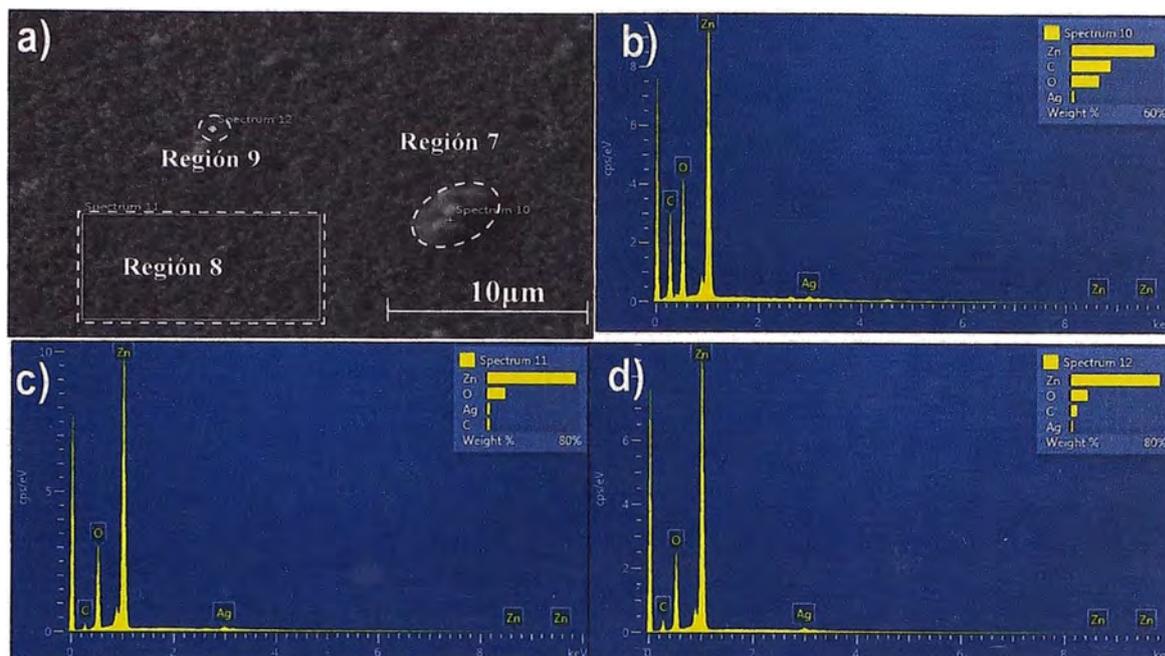


Figura 7.11. a) Imagen MEB de la película ZnO:N-Ag (1:3), y los espectros EDS para las regiones b) 7, c) 8 y d) 9.

Las figuras 7.12 (b), (c) y (d) muestran los espectros EDS tomados de las regiones 10, 11 y 12, respectivamente, de la imagen MEB mostrada en la figura 7.12 (a) para la película ZnO:N-Ag (1:4). Los espectros EDS muestran picos para el oxígeno, zinc, estaño y plata. Por lo que podemos decir que la película ZnO:N-Ag (1:4) obtenida en el laboratorio es una estructura compuesta por cristales de ZnO:N y cristales de plata. Si centramos nuestra atención en la región 10, podemos observar que el aglomerado de nanopartículas de plata está formando una estructura en forma de sábanas con diferentes densidades ya que, en ciertas regiones del aglomerado, los nanorods de ZnO:N fácilmente translucen a través de las sábanas de plata, otra de las características de estas estructuras es que no tiene un patrón definido de repetición y además tienen bordes irregulares. En la región 11, se puede apreciar que las partículas de plata tienen mayor aglomeración formando estructuras compactas de diámetro medio de alrededor de 750 nm. En la región 12, podemos notar que las que los átomos de plata se están aglomerando, hasta formar partículas del tamaño nanométrico, depositándose en la superficie lateral y superior de los nanorods de ZnO.

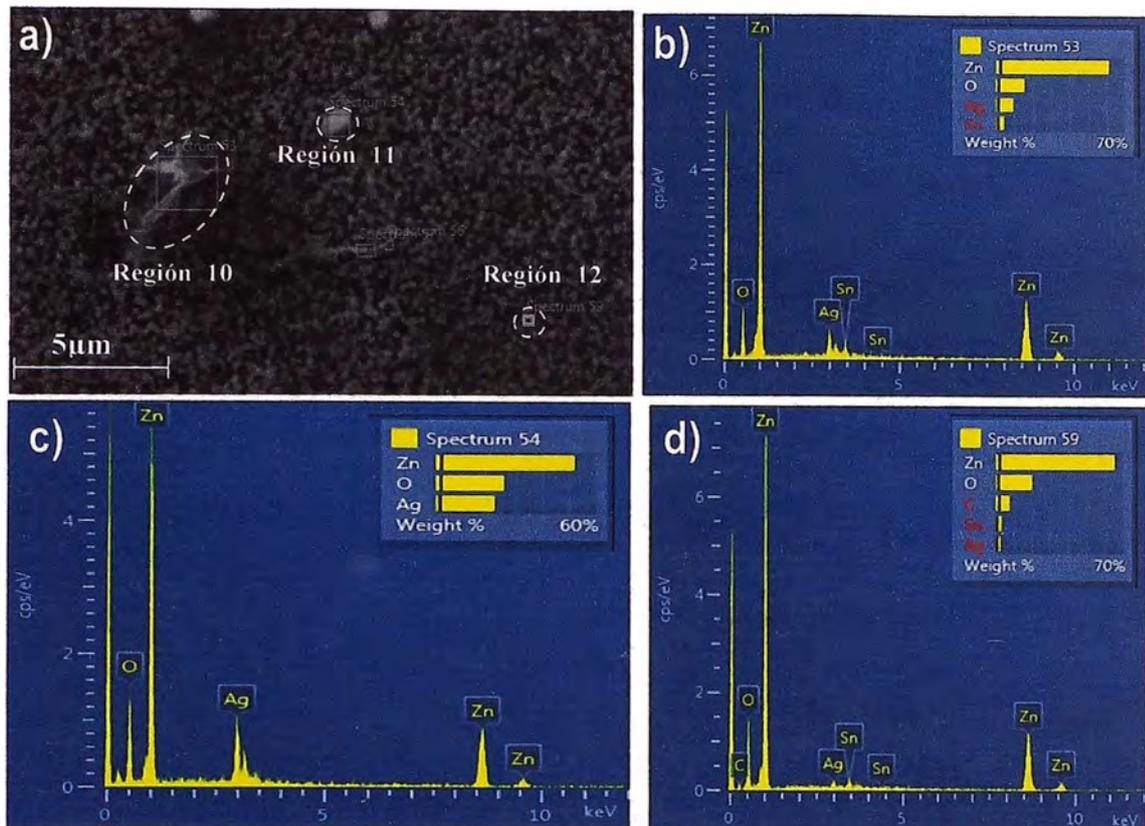


Figura 7.12. a) Imagen MEB para la película ZnO:N-Ag (1:4) y los espectros EDS de las regiones b) 10, c) 11 y d) 12.

En las figuras 7.13 (b), (c) y (d) mostramos los espectros EDS tomados en la región 13, 14 y 15, respectivamente, de la imagen MEB mostrada en la figura 7.13 (a) para la película ZnO-Ag. En todos los espectros se pueden apreciar los picos correspondientes al oxígeno, zinc, plata y estaño. De la imagen MEB para la película de ZnO mostrada en la figura 7.13 (a), podemos apreciar que las nanopartículas de plata se aglomeran formando estructuras compactas (región 14), formando sabanas de gran extensión (región 13) y además formando nanopartículas que se encuentran incrustadas en las caras superior de los nanorods ZnO (región 15).

Comparando las imágenes MEB de las figuras 7.9 (a), 7.10 (a), 7.11(a), 7.12 (a) Y 7.13 (a), se puede notar que, la plata se deposita sobre los nanorods de ZnO, en forma de nanopartículas, en forma de sabanas y en estructuras compactas. Las deposiciones en forma de nanopartículas se debe principalmente a que las caras laterales de los nanorods tienen un gran desajuste reticular con respecto a las partículas de plata, por lo tanto, tendrán mayor probabilidad de desarrollar nanopartículas 0D para disminuir al máximo su energía

interfacial [86]. Además, es bien sabido que, bajo iluminación de radiación UV, en el ZnO se produce un par electron-hueco. Los electrones son capturados por los Ag^+ quienes son reducidos a plata metálica e iniciando el proceso de nucleación heterogénea sobre los nanorods de ZnO. La nucleación de las nanopartículas de plata tiende a ocurrir en planos energéticamente más favorable, para el caso de los nanorods de ZnO, la cara superior es altamente polar y energética, siendo más fotoelectroactivo que las caras no polares [86]. Además, el transporte de los electrones fotogenerados en el ZnO es más rápido a lo largo del eje "c", por lo tanto, abra mayor concentración de electrones acumulados en la superficie superior, resultando mayor deposición de plata en la punta de los nanorods, que en las superficies laterales [100]. Esto podría explicar la fuerte aglomeración de las nanopartículas formando estructuras compactas. Otro de los factores que influye en la fotodeposición de plata, sería la variación en intensidad de iluminación, aumentando la incidencia de fotones en ciertas zonas y disminuyendo en otras, causando que la plata se deposite en forma no uniforme, lo que puede dar origen a que las nanopartículas de plata se depositen sobre el ZnO en forma de sábanas.

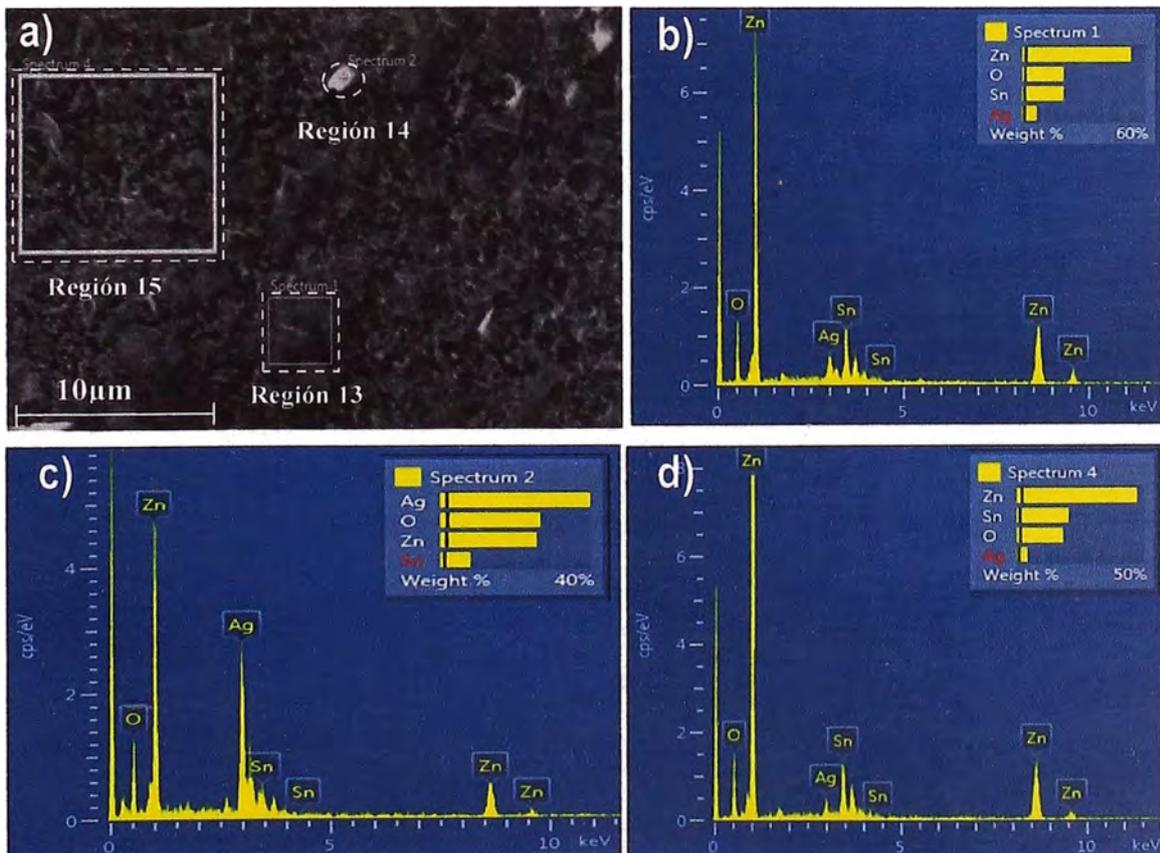


Figura 7.13. a) Imagen MEB de la película ZnO-Ag y los espectros EDS para las regiones b) 13, c) 14 y d) 15.

7.3. Caracterización óptica

La figura 7.14, muestra el espectro de transmitancia UV-Visible para las capas de semillas depositadas por rociado pirolítico sobre FTO, que serán sometidas a un tratamiento térmico dentro de una solución sobresaturada para el crecimiento de los nanorods ZnO. Los espectros de transmitancia para cada película fueron comparadas con el espectro de transmitancia del FTO. De la figura 7.14 podemos notar que, conforme se incrementa el volumen de la solución fuente de nitrógeno en comparación con el volumen de la solución fuente del óxido de zinc en el rango de 300 a 420 nm, la transmitancia empieza a incrementarse, esto se debe principalmente a que la solución precursora utilizada en el rociado pirolítico tendrá menor cantidad de sales que, que debido a la gradiente de temperatura se transformarán en ZnO.

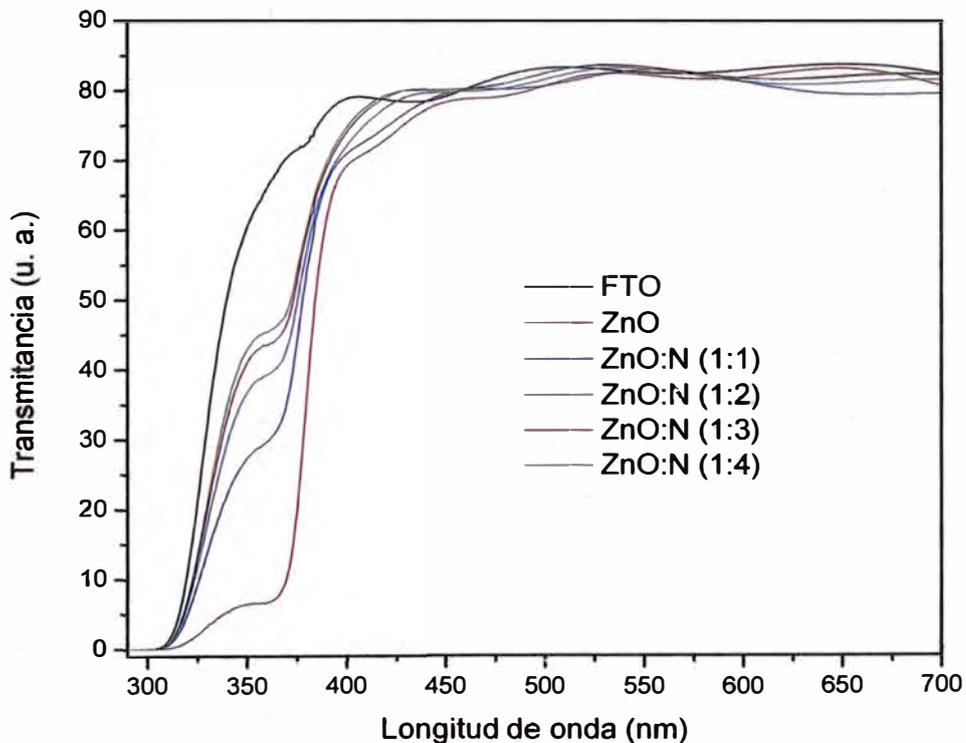


Figura 7.14. Espectro de transmitancia para las capas de semillas de ZnO y ZnO:N utilizadas en el crecimiento de las películas delgadas de nanorods de ZnO y ZnO:N

En la figura 7.15 (a) podemos notar que las películas de nanorods de ZnO tienen menor transmitancia en el rango visible del espectro electromagnético que las películas de ZnO:N, que están correlacionadas a la cantidad de nitrógeno incluido dentro de la preparación y esto influye el crecimiento preferencial de las películas observado en la intensidad de los

planos cristalinos (100), (002) (101) de los difractogramas. Por otro lado, el incremento en la transmitancia de las películas de ZnO:N, disminuye la absorción de radiación, sin embargo, la incorporación de nitrógeno dentro de la estructura de ZnO disminuye su resistencia, mejorando la movilidad de portadores de carga, disminuyendo efectos de recombinaciones [101]

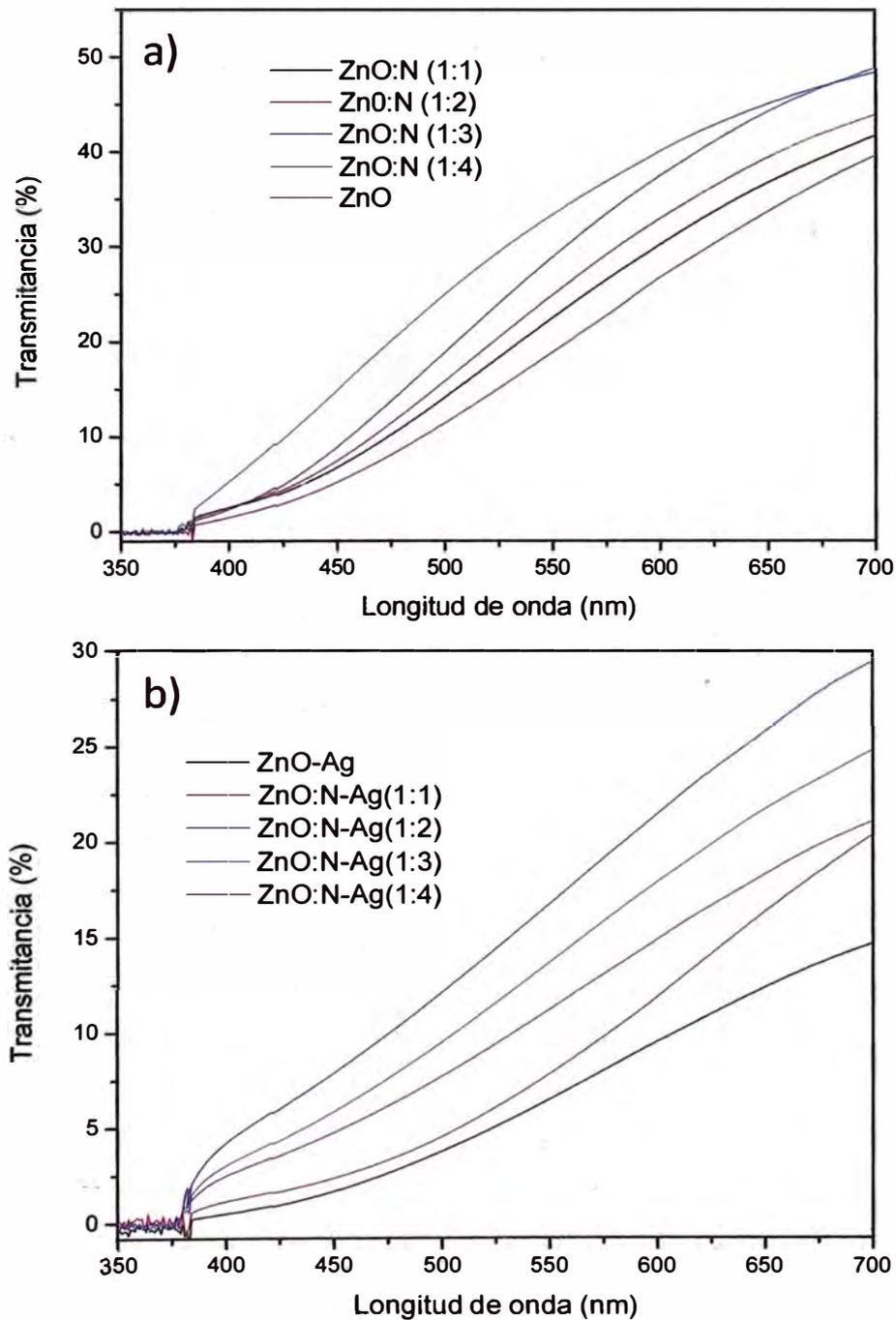


Figura 7.15. Espectros de transmitancia de las películas delgadas de; a) nanorods de ZnO y ZnO:N, b) nanorods de ZnO-Ag y ZnO:N-Ag

Comparando los espectros de transmitancia para las películas de ZnO, mostradas en las figuras 7.15 (a) y 7.15 (b), se puede concluir que las películas sometidas a fotodeposición de plata tienen menor transmitancia en el rango visible que las películas sin plata, esto puede estar relacionado con la resonancia superficial de plasmones de las nanopartículas de plata que forman las estructuras compuestas de ZnO, ZnO:N con plata [102]. Además, se observa que las películas de nanorods de ZnO y ZnO:N muestran una fuerte absorción de radiación electromagnética para longitudes de onda menores que 384 nm, característico de la estructura hexagonal wurtzita del óxido de zinc. Sin embargo, el inicio de la absorción no se ve modificado significativamente con la foto deposición de plata.

En el espectro de transmitancia de la figura 7.15 (b) para el rango visible no se aprecia la curva característica que representan el efecto plasmón, debido principalmente a la fuerte dispersión de luz por la morfología de los nanorods, pero se manifiesta en la disminución de la transmisión, lo que implica una mayor absorción de radiación, mejorando la eficiencia fotocatalítica de las películas. Para longitudes de onda en el rango de 380-400 nm, se observa un incremento en la transmitancia comparado con la figura 7.15 (a), esto se debe a que las películas está emitiendo radiación debido a procesos de recombinación de excitones libres [103,104].

7.4. Estudios fotoelectroquímicos

La figura 7.16, muestran las curvas IPCE (%) en función de la Longitud de onda de iluminación para las películas delgadas de nanorods de ZnO y nanorods de ZnO:N. Se puede notar que a medida que se incrementa la longitud de onda de excitación, las curvas IPCE (%) se incrementan hasta alcanzar un valor máximo a 350 nm. Si continuamos aumentando la longitud de onda de excitación, las curvas IPCE (%) disminuyen hasta alcanzar un valor mínimo a 410nm. Esto se puede explicar por dos razones: 1) la potencia de excitación se incrementa a medida que la longitud de onda se incrementa causando una saturación de absorción de radiación lo cual se manifiesta en un equilibrio entre la producción de pares electrón/hueco y las recombinaciones 2) a medida que la potencia de excitación aumenta, la intensidad aumenta, incrementando la longitud de penetración de la fuente de excitación

dentro de la nanoestructura de óxido de zinc generando pares electron hueco profundos que contribuyen negativamente al proceso IPCE, incrementándose la tasa de recombinaciones, por ende disminuye el IPCE para cada longitud de onda de excitación. Además, podemos notar que las películas delgadas de nanorods de óxido de zinc tienen menor eficiencia que las películas delgadas de nanorods de óxido de zinc dopado con nitrógeno. La mayor eficiencia alcanzada por las películas delgadas de nanorods de ZnO es de 5.8% a una longitud de onda aproximada de 350nm y mientras que las películas delgadas de nanorods de ZnO:N (1:1), ZnO:N (1:2), ZnO:N (1:3), ZnO:N (1:4) alcanzaron una eficiencia máxima de 11.3%, 9.6%, 10.3%, 8.5%, respectivamente, a longitud de onda aproximada de 350nm. Las películas delgadas de nanorods de ZnO:N muestran mayor eficiencia como fotocatalizadores de acuerdo a los valores de IPCE(%) mostrados en la figura 7.15. Esto se puede entender debido a que el nitrógeno incorpora un nivel dentro del band gap con valor cercano a la banda de valencia, incrementando la densidad de huecos en dicha banda. Es decir, el par electron/hueco fotogenerado migra hacia la superficie de la nanopartícula. Mediante un potencial externo aumentamos la separación de los mismos evitando efectos de recombinación e incrementando la tasa de transferencia semiconductor/electrolito [105]. Los electrones son dirigido hacia el FTO y los huecos son dirigidos hacia el la interfaz semiconductor/electrolito. Los cuales oxidan al agua y a los iones OH dentro de la solución utilizada como conductor iónico, aumentando la gradiente de concentración y generando movimiento de masa por difusión. Por lo tanto con el incremento de la densidad de huecos por la introducción del nitrógeno dentro de la nanoestructura del ZnO se genera un aumento de los iones oxidados en las proximidades del semiconductor y con ello un incremento de los valores de IPCE (%).

La figura 7.17 muestra el aumento de la fotocorriente a medida que se incrementa la longitud de onda de excitación, donde se observa que alcanza un valor máximo, a partir de cual empieza a disminuir, al aumentar la longitud de onda de iluminación. Esto se puede relacionar con el ancho de banda prohibido (*band gap*). Además, es bien sabido que, los electrones aumentan su energía por efectos térmicos, algunos pueden pasar de la banda de valencia a la banda conducción, y otros necesitan más energía la cual es proporcionada por los fotones incidentes. Para valores de longitud de onda mayores que 390 nm, la energía térmica de los electrones no es la suficiente para poder generar transiciones de banda de valencia a la banda de conducción. Con la incidencia de fotones se proporciona la energía

restante para poder realizar dicha transición. Sin embargo, conforme las longitudes de onda de excitación se acercan al visible la energía de los fotones disminuye y con ello decrece la fotocorriente debido a la menor tasa de transición de electrones de una banda a otra. Para valores menores de 390 nm, la energía de los fotones es mucho mayor que la energía del *band gap*, incrementándose la tasa de transiciones de electrones, sin embargo la fotocorriente disminuye a medida que la longitud de onda del medio de excitación se acerca a 300 nm, esto puede estar relacionado con que los electrones transferidos ocupan niveles altos en la banda de conducción, es decir, estos electrones tienen energía relativamente alta, generándose transiciones no radiativas hacia niveles de menor energía dentro del semiconductor o/y se transfiere hacia otra superficie en la interfaz, incrementando los procesos de recombinación. Este proceso disminuye drásticamente la fotocorriente conforme se incrementa la energía de la fuente de excitación. La mayor fotocorriente para las películas delgadas de nanorods de ZnO, ZnO:N se obtienen para valores de longitud de onda de 390 nm, debido a que la energía de los fotones incidentes tiene un valor aproximado al *band gap* del óxido de zinc generando transiciones de nivel de mayor energía de la banda de valencia hacia un nivel de menor energía en la banda de conducción.

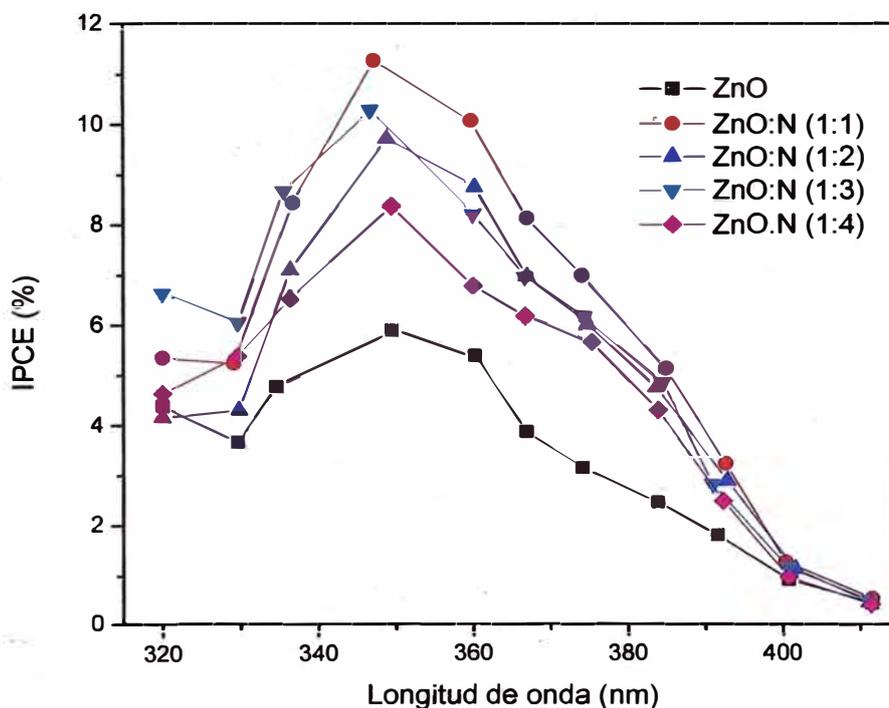


Figura 7.16. Curvas IPCE (%) en función de la longitud de onda de excitación para las películas delgadas de nanorods de ZnO puros y dopados con nitrógeno.

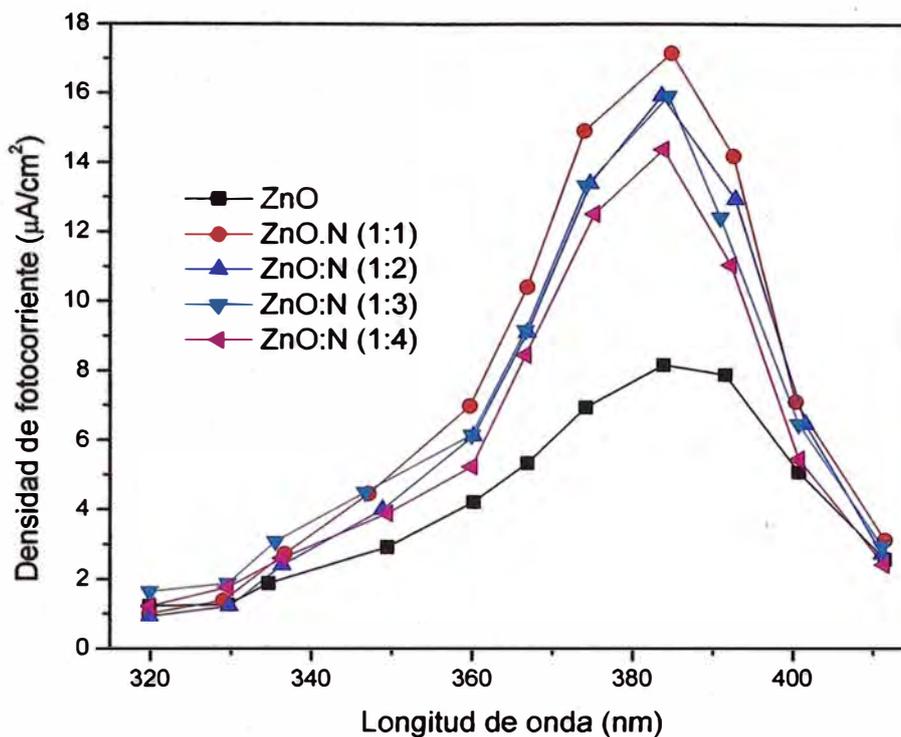


Figura 7.17. Densidad de la fotocorriente generada en función de la longitud de onda del medio de excitación las películas delgadas de nanorods de ZnO y ZnO:N depositadas sobre FTO.

De acuerdo a la figura 7.16 y 7.17, las películas delgadas de nanorods de ZnO:N tienen mayor eficiencia en la fotogeneración de portadores de carga que las películas delgadas de nanorods de ZnO, esto tendrá un fuerte influencia en su eficiencia como fotocatalizador en la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo en solución acuosa.

7.5. Degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo

La figura 7.18 resume la apariencia física de las películas delgadas de los nanorods de ZnO, ZnO:N y ZnO:N-Ag que serán utilizadas como fotocatalizadores.

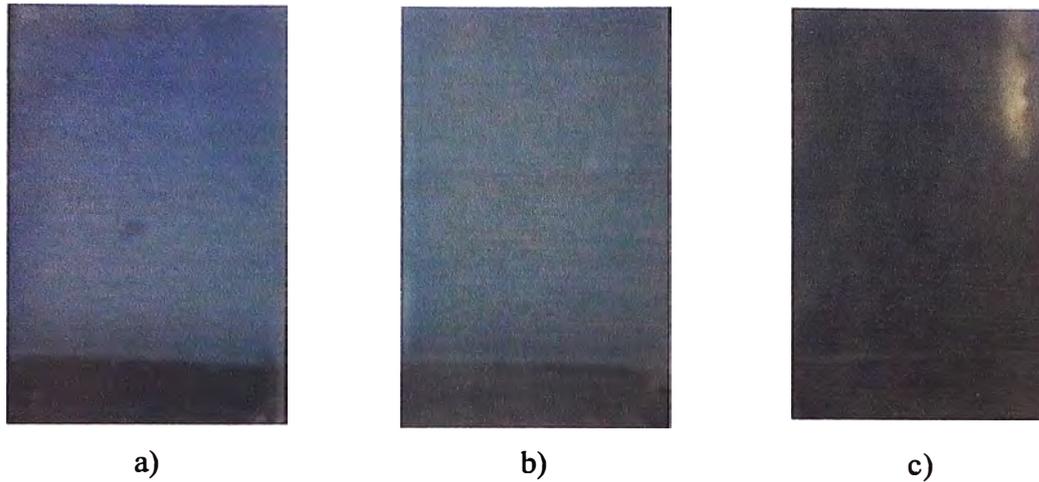


Figura 7.18. Fotografía de las películas delgadas de nanorods de a) óxido de zinc (ZnO), b) óxido de zinc dopado con nitrógeno (ZnO:N) y c) plata depositada sobre el óxido de zinc dopado con nitrógeno (ZnO:N-Ag). Las películas muestran, por flexión, un ligero cambio del color blanco del ZnO a un color crema tenue del ZnO:N, y a un color marrón con manchas plateadas debido a la plata depositada sobre los nanorods de ZnO:N

Cuando el ZnO es iluminado con luz de energía mayor que su *band gap* se produce un par electron/hueco. Este par electron/hueco puede recombinarse rápidamente o migrar hacia la superficie y producir reacciones redox en las proximidades de las nanopartículas. Es decir los electrones excitados se transfieren hacia oxígeno adsorbido formando un anión radical superóxido (O_2^-) mientras que los huecos en la banda de valencia reaccionan con el agua o iones hidróxidos para formar radicales hidroxilo (OH^\bullet). El anión radical superóxido puede formar peróxidos orgánicos y peróxido en presencia de contaminantes orgánicos mientras que los radicales hidroxilo son poderosos agentes oxidantes que ataca a la molécula del colorante orgánico formando un producto oxidado [106,107], resultando en el blanqueamiento del agua con colorante. La figura 7.19 muestra la actividad fotocatalítica en la degradación del anaranjado de metilo para las películas delgadas de nanorods de ZnO, ZnO:N y la fotólisis. Como podemos notar de la curva de fotólisis, la radiación UV no tiene la suficiente energía para desestabilizar los enlaces de grupo “azo” del anaranjado de metilo [51] mostrando baja eficiencia como fotocatalizador. Las películas delgadas de nanorods de ZnO degradan alrededor del 50% de la concentración inicial después de un periodo de 5 horas. Esto se debe a que el ZnO se caracteriza por ser un semiconductor tipo n, con concentración de electrones mayor que la concentración de huecos limitando su actividad fotocatalítica, pues la degradación del anaranjado de metilo se basa en que los radicales OH^\bullet fotogenerados atacan a los anillos aromáticos del anaranjado de metilo, causando procesos

de desmetilación e hidroxilación. La desmetilación involucra procesos de ruptura de enlaces C-N del grupo amina permitiendo la sustitución del grupo metilo (-CH₃) por un átomo de hidrogeno. En el proceso de hidroxilación, los radicales OH• atacan a la molécula de anaranjado de metilo causando múltiples sustituciones. El proceso de desmetilación e hidroxilación generan productos intermedios que causan la ruptura de las moléculas del colorante en moléculas más pequeñas generándose CO₂ y H₂O al final de la reacción [108, 109]. De acuerdo a la figura 7.19, las películas delgadas de nanorods de ZnO:N tiene mayor eficiencia como fotocatalizador que las películas delgadas de nanorods de ZnO. Esto se debe a que el nitrógeno sustituye átomos de oxígeno [110,111], actuando como aceptor de impurezas, convirtiendo al ZnO en un material con alta concentración de huecos [112]. El dopaje con N genera un estado cercano a la banda de valencia del ZnO por lo que la transición de los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción lo hace en dos pasos. La primera transición lo hace desde la banda de valencia hacia el nuevo estado generado por el dopaje, la segunda transición la hace desde el nuevo estado generado por el dopaje hacia la banda de conducción [94]. Esta importante característica se debe a que los orbitales 2p del nitrógeno tienen menor energía, los cuales contribuye con los orbitales 2p de oxígeno en la constitución de una banda de valencia híbrida compuesto de niveles O2p y N2p [110]. Después del dopaje el nivel de Fermi se desplaza más cerca de la banda de valencia del ZnO, produciéndose un incremento en la densidad de huecos, debido a la disminución de la energía en la producción del par electron hueco.

Del espectro de emision de la lámpara mostrada en la figura 6.8, podemos concluir que la película delgada de nanorods de ZnO:N, está siendo excitada por luz en el espectro ultravioleta A, luz visible y un porcentaje del espectro infrarrojo. Por lo tanto la incidencia del espectro visible como medio de excitación incrementa la actividad fotocatalítica de las películas delgadas de ZnO:N en la degradación del anaranjado de metilo, como se muestra en la figura 7.18. Las películas delgadas de nanorods con mayor eficiencia son ZnO:N (1:1), ZnO:N (1:2), ZnO:N (1:4) con un porcentaje de degradación de 97%, 96% y 95%, respectivamente, después de un periodo de 5 horas. La película ZnO:N (1:3) tuvo un porcentaje de degradación de 85% después de 5 horas. La disminución en la eficiencia fotocatalítica de la película delgada de nanorods de ZnO:N (1:3), puede estar relacionada con la obtención de una película porosa, ya que los nanorods crecieron más separado unos de otros comparado con las de más películas como se puede apreciar en la figura 7.3.

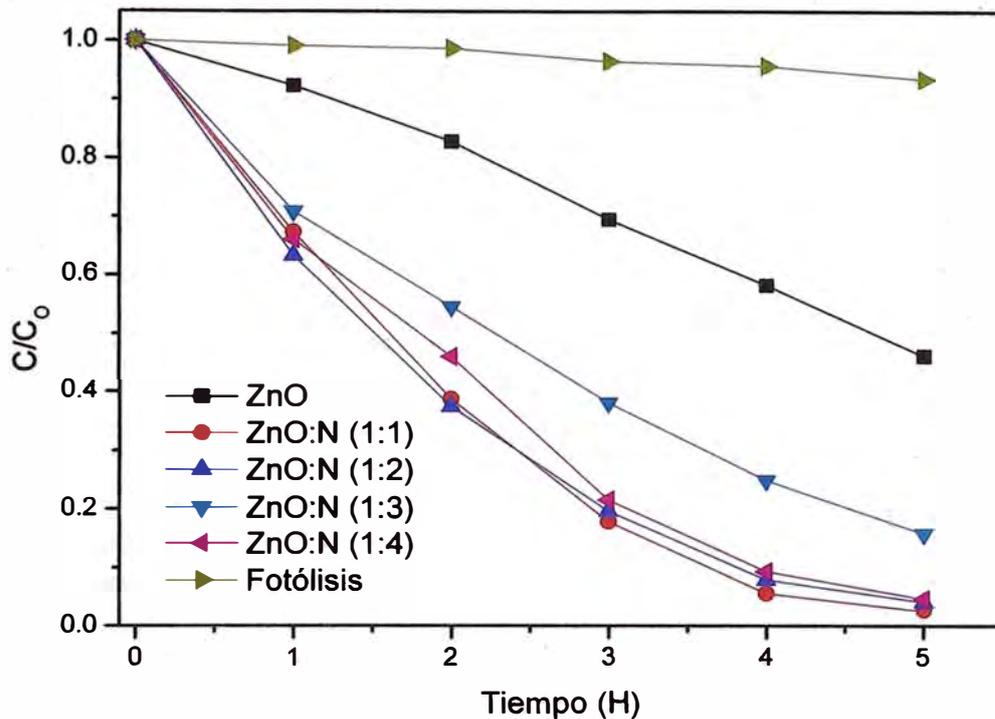


Figura 7.19. Degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo en una concentración de 3ppm y un volumen de 50mL, utilizando películas delgadas de nanorods de ZnO y ZnO:N depositadas sobre FTO bajo irradiación UV.

La figura 7.20 muestra la actividad fotocatalítica de las películas delgadas de nanorods de ZnO y ZnO:N sometidos a fotodeposición de plata. Al comparar la figura 7.19 con la figura 7.20 se puede observar que películas delgadas de nanorods de ZnO y ZnO:N, sometidos a fotodeposición de plata tienen mayor eficiencia en la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo que las películas delgadas de nanorods de ZnO y ZnO:N sin plata. El aumento en la eficiencia fotocatalítica de las películas de ZnO mostradas en la figura 7.20, se debe principalmente a tres razones: primero, las nanopartículas de plata depositadas sobre la superficie de los nanorods conjuntamente con las vacancias de oxígeno actúan como trampas de electrones, aumentando la cinética de transferencia de carga interfacial entre el metal y el semiconductor, mejorando la separación del par electrón/hueco fotogenerados [113, 114], segundo, las nanopartículas de plata extiende el rango de absorción hacia el visible aumentando la excitación de los electrones superficiales mediante la resonancia de plasmones excitados por luz visible. Estos electrones excitados son capturados por moléculas de oxígeno disueltas en el medio circundante formándose aniones radicales

superóxido y liberándose iones Ag^+ quienes son atraídos por el anaranjado de metilo anionico, causando su degradación [115]. Por último, la *resonancia localizada del plasmón superficial (LSPR)*, que puede coleccionar con eficiencia la energía electromagnética incidente y concentrarla en los hotspots plasmonicos, quienes pueden aumentar la intensidad del campo local. Es decir, la interacción de la luz incidente con las nanopartículas de plata resulta en la oscilación de los electrones libres, los cuales produce una fuerte dispersión de la luz, aumentando la absorción del semiconductor e incrementándose la formación del par electrón/hueco [116].

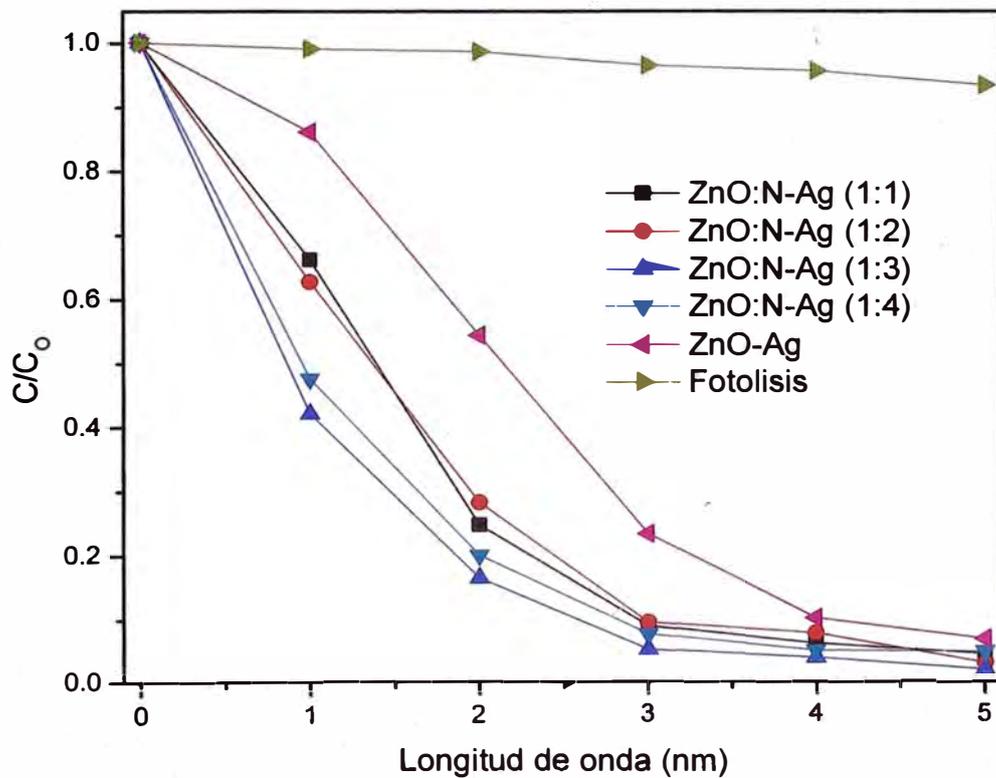


Figura 7.20. Curvas de degradación del anaranjado de metilo, utilizando películas delgadas de nanorods de ZnO y ZnO:N, sobre las cuales se ha depositado plata mediante la técnica de fotodeposición.

La cinética de la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo se puede estudiar utilizando el modelo de Langmuir- Hinshelwood [117].

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (7.1)$$

En donde r , es la tasa de oxidación del reactante (mg/L min), C , es la concentración del reactante (mg/L), t , es el tiempo de iluminación, k , es la tasa de reacción (mg/L min), K , es el coeficiente de absorción del reactante.

Para concentraciones iniciales pequeñas, $1+KC \cong 1$, la ecuación (7.1) se puede simplificarse a una ecuación de primer orden.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (7.2)$$

En donde C_0 , es la concentración inicial, C , es la concentración a un tiempo t , y k , es la constante de fotoreacción. El valor de k , se puede obtener calculando la pendiente de la curva $\ln(C_0/C)$ versus el tiempo de iluminación.

La figura 7.21, muestra las curvas $\ln(C_0/C)$ versus el tiempo de iluminación en la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo. En la figura 7.21 (a) y 7.21 (b), se calculó la pendiente para cada curva con la finalidad de conocer la constante de fotodegradación (k) y el coeficiente de correlación (R^2), para cada uno de las películas de ZnO, ZnO:N y ZnO:N-Ag utilizadas en la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo. Los valores obtenidos se encuentran resumidos en las tablas 7.5 y 7.6. Al comparar los valores de las constantes de fotodegradación mostrado en la tabla 7.5 y 7.6 de película a película se puede notar que: la película de ZnO-Ag mejora su desempeño fotocatalítico comparado con ZnO, debido a que la constante de fotodegradación se incrementa de $155 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ a $641 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, la película de ZnO:N-Ag (1:1) disminuye su eficiencia con respecto a la película ZnO:N (1:1), debido a que su constante de fotodegradación disminuye de $740 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ a $680 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, la película de ZnO:N-Ag (1:2) mejora su eficiencia con respecto a la película ZnO:N (1:2), debido a que su constante de fotodegradación aumenta de $645 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ a $719 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, la película de ZnO:N-Ag (1:3) mejora su eficiencia con respecto a la película ZnO:N (1:3), debido a que su constante de fotodegradación aumenta de $362 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ a $810 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, la película de ZnO:N-Ag (1:4) mejora su eficiencia con respecto a la película ZnO:N (1:4), debido a que su constante de fotodegradación aumenta de $622 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ a $662 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Por lo tanto el incremento de constante de fotodegradación implica un aumento en la eficiencia fotocatalítica de la película.

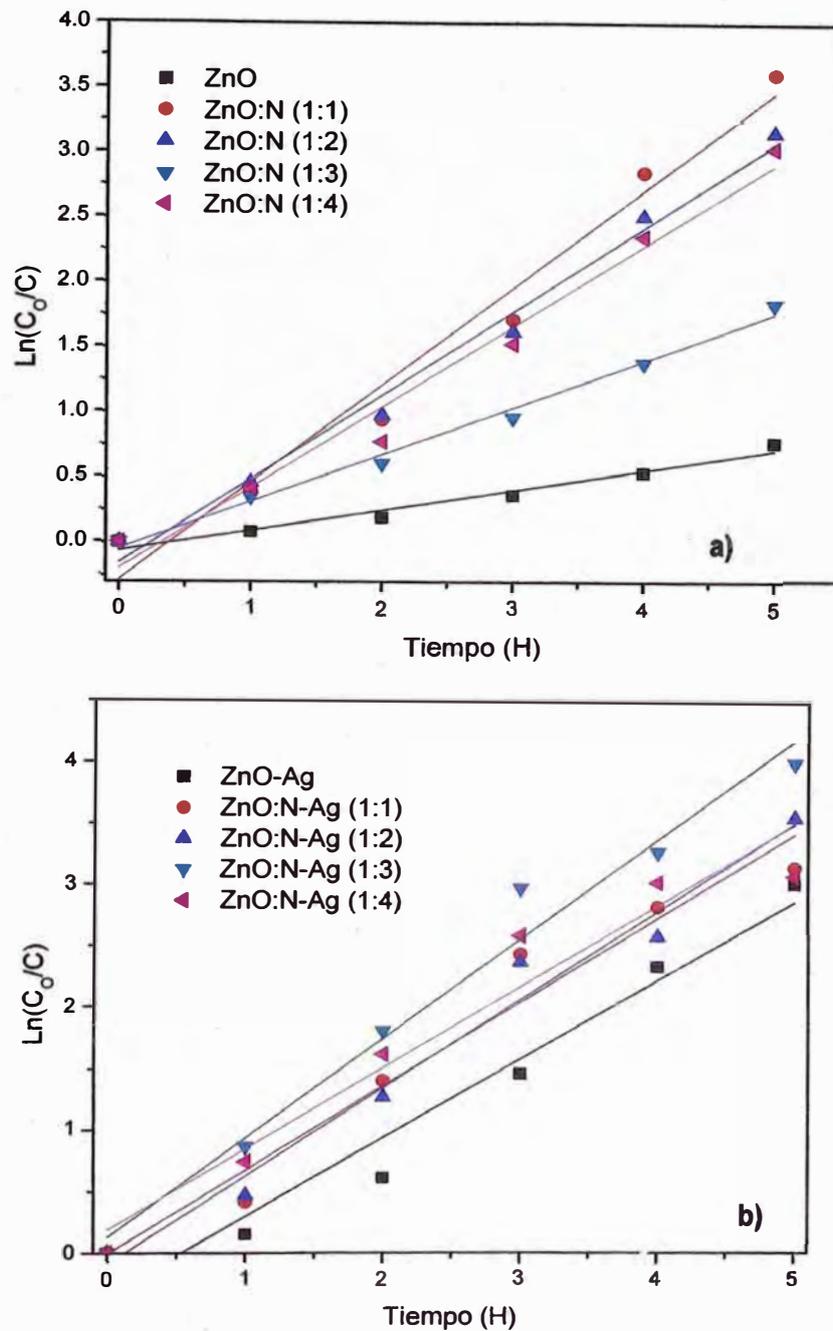


Figura 7.21. Cinética de la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo por las películas delgadas de nanorods de óxido de zinc a) ZnO y ZnO:N, b) ZnO-Ag y ZnO:N-Ag, usando como fuente de excitación radiación ultravioleta.

La película de ZnO:N-Ag (1:3), tiene notable mejora en la eficiencia como fotocatalizador en la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo con respecto a la película de ZnO:N (1:3), esto se debe principalmente a que la plata se ha depositado de manera preferente sobre la cara superior de los nanorods de ZnO:N (1:3) como se muestra en la figura 7.11 (a),

umentando su eficiencia fotocatalítica debido a que se está aprovechando mejor los efectos plasmónicos. La disminución de la eficiencia de la película de ZnO:N-Ag (1:1) con respecto a la película de ZnO:N (1:1), esto se debe a que sobre la película se están formando aglomerados de plata del tamaño micrométrico, los cuales actúan como una barrera que bloque la radiación UV, disminuyendo la producción de los pares electron/hueco, y por lo tanto disminuye su eficiencia.

Tabla 7.5. Constante de fotodegradación (k) y el coeficiente de correlación (R²) para las películas de ZnO, ZnO:N (1:1), ZnO:N (1:2), ZnO:N (1:3), ZnO:N (1:4).

Muestra	Constante de fotodegradación (k)	Coefficiente de correlación (R ²)
ZnO	0.155	0.96
ZnO:N (1:1)	0.740	0.96
ZnO:N (1:2)	0.645	0.98
ZnO:N (1:3)	0.362	0.98
ZnO:N (1:4)	0.622	0.97

Tabla 7.6. Constante de fotodegradación (k) y el coeficiente de correlación (R²) para las películas de ZnO-Ag, ZnO:N-Ag (1:1), ZnO:N-Ag (1:2), ZnO:N-Ag (1:3), ZnO:N-Ag (1:4).

Muestra	Constante de fotodegradación (h ⁻¹)	Coefficiente de correlación (R ²)
ZnO-Ag	0.641	0.95
ZnO:N-Ag (1:1)	0.684	0.95
ZnO:N-Ag (1:2)	0.719	0.97
ZnO:N-Ag (1:3)	0.810	0.97
ZnO:N-Ag (1:4)	0.662	0.93

Las películas de ZnO:N-Ag (1:2), ZnO:N-Ag (1:4), tiene una ligera mejora comparado a las películas de de ZnO:N (1:2), ZnO:N (1:4), respectivamente, esto puede estar relacionado con la mayor presencia de aglomerados de partículas de plata formando estructuras del tamaño submicrométrico comparado con las nanopartículas de plata que se depositan sobre

los nanorods de ZnO:N, limitando en cierto modo la eficiencia fotocatalítica de los nanorods de ZnO:N. La película de ZnO-Ag tiene una notable mejora comparada con la película ZnO, esto puede estar relacionado con la fotodeposición preferente de las nanopartículas de plata formando sábanas porosas con bordes irregulares. Podemos concluir que al sintetizar estructuras compuestas (ZnO, ZnO:N con Ag) podemos mejorar algunas limitaciones propias del óxido de zinc como es el caso del fenómeno de recombinaciones debido a efectos de resistencia interna y defectos internos, también se puede ampliar al espectro visible el rango de absorción del ZnO ya que su eficiencia está limitada a la región ultravioleta A del espectro electromagnético.

8. CONCLUSIONES

En esta investigación se demuestra que la solución de acetato de amonio utilizada en la preparación de la solución precursora para la síntesis de las capas semillas así como también en la preparación de la solución de crecimiento de los nanorods de ZnO:N, tienen una notable influencia en sus propiedades estructurales, como se ha demostrado en los cálculos realizados a partir de los difractogramas, observándose una influencia en el crecimiento preferencial de los planos cristalinos (100), (002) y (101), influenciando los parámetros de red, las distancias interplanares y el volumen de celda unitaria, a medida que se va aumentando la relación en volumen de la solución de acetato de amonio en la solución de acetato de zinc, durante la preparación de la solución precursora. Además, de acuerdo a las imágenes MEB se puede concluir que los nanorods dopados con nitrógeno crecen mejor alineados, unos de otros y en dirección vertical, sobre el sustrato conductor (FTO), que los nanorods de ZnO sin dopar. Mediante el software ImageJ se pudo calcular el diámetro promedio para cada película, mostrándose claramente que los nanorods de ZnO:N tienen un incremento tanto en la distribución de tamaños como en los diámetros promedios, con respecto a los nanorods de ZnO, lo cual está correlacionado con los cálculos de los tamaños de granos obtenidos mediante la ecuación de Scherrer a partir de los espectros de rayos X.

De los estudios fotoelectroquímicos (curvas IPCE) realizados a las diferentes películas, se puede concluir que las películas delgadas de nanorods de ZnO:N tienen mayor eficiencia en la conversión de fotones incidentes a electrones fotogenerados, que las películas delgadas de ZnO, mejorando significativamente en comparación a las películas delgadas de nanorods de ZnO, la absorción de radiación electromagnética, el ordenamiento cristalino como se muestra en los difractogramas, la transferencia de carga interfacial y disminuyendo los efectos de recombinaciones, los cuales son confirmados por los mejores desempeños fotocatalíticos en la degradación de anaranjado de metilo en solución acuosa.

De las curvas de degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo utilizando películas delgadas de ZnO y ZnO:N, se puede observar que las películas ZnO:N (1:4) tienen el mejor desempeño fotocatalítico lo cual está de acuerdo con las caracterizaciones fotoelectroquímicas y las imágenes MEB, mostrando películas más compactas, es decir, tienen mayor densidad de nanorods por área, lo que conlleva a una mayor área activa.

Por otro lado, la plata depositada sobre los nanorods de ZnO y ZnO:N, actúa como un sumidero de electrones, extendiendo el rango de absorción de radiación hacia el espectro visible y también actúa como un fotocatalizador, aumentando significativamente la eficiencia fotocatalítica de las películas en la degradación del anaranjado de metilo, como son reportados en esta investigación. Haciendo una comparación entre los desempeños fotocatalíticos entre las películas delgadas de nanorods de ZnO, ZnO:N, ZnO-Ag y ZnO:N-Ag, se observa claramente que la película de ZnO y ZnO:N (1:3), sometidas a fotodeposición de plata, mejoran significativamente su eficiencia fotocatalítica, debido a que los nanorods crecieron más separados unos de otros, lo cual ha influencia en la cinética de la fotodeposición de plata, permitiendo que las nanopartículas de plata se depositen de manera preferente en la cara superior de los nanorods de ZnO, lo cual mejora el aprovechamiento de los efectos plasmones característicos de la plata en tamaño nanométrico. Por lo tanto, las películas ZnO:N (1:3) sometidas a fotodeposición de plata tendrán los mejores desempeños fotocatalíticos.

9. RECOMENDACIONES

Se recomienda hacer pruebas, para la deposición de nanopartículas de plata mediante la técnica de rociado pirolítico, porque con esta técnica se puede tener un mejor control de la cantidad de plata depositada y además se puede hacer la deposición de manera más uniforme, lo que es difícil de conseguir con la foto deposición. En las imágenes SEM obtenidas para la foto deposición se pueden observar zonas densas de aglomerados de nanopartículas de plata y zonas sin plata. Esto disminuye la eficiencia como fotocatalizadores debido a que las zonas densas de plata actúan como una capa que bloquea la radiación incidente disminuyendo la absorción de radiación por el ZnO, disminuyendo los pares electron hueco fotogenerados y con ello disminuye su eficiencia fotocatalítica. Otra de las recomendaciones sería variar las concentraciones de nitrato de plata que serán utilizados en la deposición de partículas de plata, que vayan de concentraciones menores a concentraciones mayores a las utilizadas en esta investigación. También se recomienda preparar la solución de nitrato de plata en solventes alcohólicos y que estos se reducen más rápido que la plata incrementando la tasa de deposición de nanopartículas de plata sobre los nanorods de ZnO.

10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Autoridad Nacional del Agua (ANA), “Identificación de fuentes contaminantes en el río Rímac”. Lima-Perú. 2010-2011
- [2] INEI, “Perú: *anuario de estadísticas ambientales 2014*”. Lima-Perú-2015
- [3] A. Prasad, K.V. Bhaskara Rao, Physico chemical analysis of textile effluent and decolorization of textile azo dye by bacillus endophyticus strain vitabr13, The IIOAB J. Res. Bioremed. 2 (2011) 55–62.
- [4] R.T. Sapkal, S.S. Shinde, M.A. Mahadik, V.S. Mohite, T.R. Waghmode, S.P. Govindwar, K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale, Photoelectrocatalytic decolorization and degradation of textile effluent using ZnO thin films, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 114 (2012) 102–107
- [5] Ioannis K. Konstantinou, Triantafyllos A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review, Applied Catalysis B: Environmental 49 (2004) 1–14
- [6] Z. Fu, Y. Zhang, X. Wang, Textiles wastewater treatment using anoxic filter bed and biological wriggle bed-ozone biological aerated filter, Bioresour. Technol. 102 (2011) 3748–3753.
- [7] P. Mehta, R. Mehta, M. Surana, B.V. Kabra, Effect of transition metal ions on photoassisted bleaching of Reactive Yellow 86 by TiO₂, J. Chem. Pharm. Res., 2010, 2(4):546-557
- [8] C. Guarín, A. Mera, fotocatalisis heterogénea con TiO₂ para el tratamiento de desechos líquidos con presencia del indicador verde de bromocresol, Revista Ingenierías Universidad de Medellín, vol. 10, No. 19, pp. 79-88 (2011)
- [9] C. Gutiérrez, L. Robles, Utilización de un colector parabólico compuesto CPC para la purificación del agua, Bucaramanga-2009
- [10] Sining Yun, June young Lee, Jahyun Yang, Sangwoo Lim, Physica B 405 (2010) 413–419
- [11] Amir Moezzi, Andrew M. McDonagh, Michael B. Cortie. “Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications”. Chemical Engineering Journal 185– 186 (2012) 1– 22
- [12] P. X. Gao, J. H. Song, J. Liu, Z. L. Wang, Adv. Mater 19 (2007) 67
- [13] Y. Zhang, R. E. Russo, S. S. Mao, Appl. Phys. Lett 87 (2005) 13311 5

- [14] Y. Sun, G.M. Fuge, N.A. Fox, D.J. Riley, M.N.R. Ashfold, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2477.
- [15] Z.W. Pan, Z.R. Dai, Z.L. Wang, *Science* 291 (2001) 1947.
- [16] . Prakash, R. Jayaprakash, C. Espro, G. Neri, E.R. Kumar, Effect of Sn doping on microstructural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by microwave irradiation method, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 1776–1784.
- [17] C. Wu, Y.C. Zhang, Q. Huang, Solvothermal synthesis of N-doped ZnO microcrystals from commercial ZnO powder with visible light-driven photocatalytic activity, *Mater. Lett.* 119 (2014) 104–106.
- [18] A. Mohanta, J.G. Simmons Jr., H.O. Everitt, G. Shen, S.M. Kim, P. Kung, Effect of pressure and Al doping on structural and optical properties of ZnO nanowires synthesized by chemical vapor deposition, *J. Lumin.* 146 (2014) 470–474.
- [19] Y.M. Hao, S.Y. Lou, S.M. Zhou, R.J. Yuan, G.Y. Zhu, N. Li, Structural, optical, and magnetic studies of manganese-doped zinc oxide hierarchical microspheres by self-assembly of nanoparticles, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 100.
- [20] C. Bundesmann, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, M. Lorenz, E.M. Kaidashev, M. Grundmann, N. Asheknov, H. Neumann, G. Wagner, Infrared dielectric functions and phonon modes of wurtzite $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x \leq 0.2$), *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 2376–2378.
- [21] A. Catellani, A. Ruini, G. Cicero, A. Calzolari, First principles description of the electronic properties of doped ZnO, *Phys. Status Solids B* 250 (10) (2013) 2106–2109. [10] N.R. Panda, B.S. Acharya, P. Nayak, Sonochemical synthesis of nitrogen doped ZnO nanorods: effect of anion on growth and optical properties, *J. Mater. Sci.: Mater. Lett.* 24 (2013) 4043–4049.
- [22] V. Vo, T.P.T. Thi, H.Y. Kim, S.J. Kim, Facile post-synthesis and photocatalytic activity of N-doped ZnO-SBA-15, *J. Phys. Chem. Solids* 75 (2014) 403–409
- [23] L.G. Wang, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2004) 256401
- [24] C. Li, J. Li, S.S. Li, J.B. Xia, S.H. Wei, Selection rule of preferred doping site for n-type oxides, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 262109,
- [25] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Ueda, T. Kawai, *Physica B* 302–303 (2001) 140.
- [26] C.C. Lin, S.Y. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 5040.
- [27] T.M. Barnes, K. Olson, C.A. Wolden, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 112112.
- [28] G.K. Paul, S.K. Sen, *Mater. Lett.* 57 (2002) 742.

- [29] J.M. Bian, X.M. Li, X.D. Gao, W.D. Yu, L.D. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 541.
- [30] Jun-Liang Zhao, Xiao-Min Li, Ji-Ming Bian, Wei-Dong Yu, Can-Yun Zhang, *Journal of Crystal Growth* 280 (2005) 495–501
- [31] H. Morkov, U. Ozgurt. “Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and device technology”, Wiley-VCH, Germany-2009
- [32] J. Alarcón. “Nanohilos de óxido de zinc fabricados a partir de solución precursora de acetato de zinc irradiadas con rayos gamma”. Tesis de maestría, Lima-Perú, 200
- [33] C. W. Litton, D. C. Reynolds, T. C. Collins. ”Zinc oxide materials for electronic and optoelectronic device applications”, John Wiley and Sons Ltd, USA-2011
- [34] M. Duta, S. Mihaiu, C. Munteanu, M. Anastasescu, P. Osiceanu, A. Marin, S. Preda, M. Nicolescu, M. Modreanu, M. Zaharescu, M. Gartner. *Applied Surface Science* 344 (2015) 196–204
- [35] T. Chuan B. “Growth of zinc oxide nanostructures and films and P-doping of films in aqueous solution”. Dissertation, National University of Singapore, 2009
- [36] Kim, J.H. *J.Appl. Phys.* 2006. 100
- [37] Chen, L.L, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2005. 86: p, 252106
- [38] Kumar, M., et al, *Appl. Phys. Lett.*, 2006. 89: p, 112103
- [39] L. Sanchez, “Nanorods de ZnO obtenidos a partir de semillas fabricadas por “Spray Pyrolysis” y “Spray Gel”: Influencia de los parámetros de depósito en las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y actividad fotocatalítica”, tesis de Doctorado. UNI. FC, 2015
- [40] S. Yamauchi, Y. Goto, and T. Hariu. “Photoluminescence studies of undoped and nitrogen-doped ZnO layers grown by plasma-assisted epitaxy”, *J. Cryst. Growth*, 2004, 260, 1-6.
- [41] J. Zhong, A. H. Kitai, P. Mascher, and W. Puff, The Influence of Processing Conditions on Point Defects and Luminescence Centers in ZnO, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140, 3644-3649.
- [42] K. Johnston, M. O. Henry, D. M. Cabe, T. Agne, and T. Wichert, Proceedings of the Second Workshop on “SOXESS European Network on ZnO, 27-30October 2004, Caernarfon, Wales, UK.

- [43] R. Dingle, Luminescent transitions associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting zinc oxide, *Phys. Rev. Lett.*, 1969, 23, 579-581
- [44] W. H. Glaze. *Environmental Science and Technology* 21 (1987) 224-230
- [45] Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 69
- [46] Herrmann, J. M. *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, *Catal. Today*, 1999, 53, 115.
- [47] L. G. Giraldo, E. M. Franco, J. S. Arango, La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales, *Revista Lasallista de Investigación* vol. 1 no. 1, pág. 83-92
- [48] Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 735.
- [49] A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis: fundamentals and applications*, Bkc, Inc. Koyo printing Co., Ltd, Japan, 1999
- [50] J. Espinoza, C. Fortich. “Estudio de la foto reducción de platino (IV) y oro (III) sobre oxido de titanio (IV) nanopartícula y evaluación de su actividad fotocatalítica de contaminantes”. Tesis de titulación, Universidad Industrial de Santander, 2007
- [51] C. Gamarra, A. La Rosa. “Decoloración del anaranjado de metilo empleando el sistema Fenton”. *Rev. Soc. Quim. Perú* 80(1) 2014
- [52] Xia An, C. Gao, J. Liao, XuWu, X.Xie. “Synthesis of mesoporous N-doped TiO₂/ZnAl-layered double oxides nanocomposite for efficient photodegradation of methyl orange”. *Materials Science in Semiconductor Processing* 34 (2015) 162-169
- [53] J. Kaur, S. Bansal, S.Singhal. “Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanopowders synthesized via thermal decomposition of oxalate precursor method”. *Physic B* 416 (2013) 33–38
- [54] H.J. Wang, Y.Y. Sun, Y. Cao, X.H. Yu, X.M. Ji, L. Yang, *Chem. Eng. J.* 178 (2011) 8
- [55] J. Lv, W. Gong, K. Huang, J. Zhu, F. Meng, X. Song, Z. Sun, *SuperlatticesMicrostruct.* 50 (2011) 98
- [56] J. Xie, H. Wang, M. Duan, L. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6358.
- [57] Joseph wang. “Analytical electrochemistry”, John Wiley & Sons, USA-2006

- [58] Allen J. Barden and Larry Faulkner. "Electrochemical methods: fundamentals and applications", John Wiley & Sons, Inc. USA-2001
- [59] A. Burton, K. Ong, T. Rea, I. Chan, On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems, *Microporous and Mesoporous Materials* 117 (2009) 75–90
- [60] Roberto J. Candal, Sara A. Bilmes y Miguel A. Blesa. "Semiconductores con actividad fotocatalítica". Capítulo 4, colección CIEMAT, paginas (79-101). Año 2004.
- [61] Sara A. Bilmes, Roberto J. Candal, Alejandra Arancibia, Barbara Loeb y Juan Rodriguez. "Fotocatálisis Asistida por Potencial". Capítulo 8, colección CIEMAT, paginas (165-188). Año 2004
- [62] Mario schiavello. "Photoelectrochemistry, photocatalysis and photoreactors: fundamentals and developments". Springer Science Business Media, B.V., Italy, 1984
- [63] Z. Chen, H. Dinh, E. Miller. "Photoelectrochemical Water Splitting". Springer, 2013
- [64] Pramond S. Patril, "versatility of chemical spray pyrolysis technique". *Materials Chemistry and Physics* 59 (1999) 185-198
- [65] L. Filipovic, S. Selberherr, G. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, A. K"ock, J. Teva, J. Kraft, J. Siegert, F. Schrank, "Modeling spray pyrolysis deposition", UK, (2013)
- [66] Jun-Liang Zhao, Xiao-Min Li, Ji-Ming Bian, Wei-Dong Yua, Can-Yun Zhang, *Journal of Crystal Growth* 280 (2005) 495–501
- [67] F. Paraguay, W. Estrada, D.R. Acosta, E. Andrade, M. Miki-Yoshiba, *Thin Solid Films* 350 (1999) 192
- [68] D. A. Skoog, D. M. West, "Introducción a la química analítica", Reverté, Barcelona (2002)
- [69] F. G. Freixedas, A. C. Bauzá, O. Söhnel. "Cristalización en disolución: conceptos básicos". Reverté, Barcelona (2000).
- [70] J.W. Mullin. "Cristalization", Butterworth-Heinemann, Londres (2001)
- [71] J. Zang, C. M. Li, X. Cui, J. Wang, X. Sun, H. Dong and C. Q. Sun, Tailoring Zinc Oxide Nanowires for High Performance Amperometric Glucose Sensor. *Electroanalysis*, 2007, 19, 1008-1014.
- [72] Reichle, R. A., McCurdy, K. G. and Hepler, L. G., Zinc hydroxide: solubility product and hydroxy-complex stability constants from 12.5-75°C. *Can. J. Chem*, 1975, 53, 3841-3845

- [73] K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway, and P. O'Brien, Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 2575.
- [74] L. Vayssieres, on the thermodynamic stability of metal oxide nanoparticles in aqueous solutions, *Int. J. Nanotechnology*, 2005, 2, 411
- [75] K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway, and P. O'Brien, Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 2575
- [76] C. B. Tay, H. Q. Le, S. J. Chua, and K. P. Loh, Empirical Model for Density and Length Prediction of ZnO Nanorods on GaN Using Hydrothermal Synthesis, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154, K45-K50
- [77] Demianets, L. N.; Kostomarov, D. V. Mechanism of zinc oxide single crystal growth under hydrothermal conditions, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2001, 26, 193–198.
- [78] Yamabi S., Imai H., Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions. *J. Mater. Chem.* 2002, 12, 3773-3778.
- [79] Kawska A., Duchstein P., Hochrein O., Zahn D., Atomistic mechanisms of ZnO aggregation from ethanolic solution: Ion association, proton transfer, and self-organization. *Nano Lett.* 2008, 8, 2336-2340.
- [80] Zhang J., Sun L. D., Yin J. L., Su H. L., Liao C. S., Yan C. H., Control of ZnO morphology via a simple solution route. *Chem. Mater.* 2002, 14, 4172-4177
- [81] Cao H. L., Qian X. F., Gong Q., Du W. M., Ma, X. D., Zhu, Z. K. Shape- and size-controlled synthesis of nanometer ZnO from a simple solution route at room temperature. *Nanotechnology*, 2006, 17, 3632-3636
- [82] Tang Q., Zhou W. J., Shen J. M., Zhang W., Kong L. F., Qian Y. T., A template-free aqueous route to ZnO nanorod arrays with high optical property. *Chem. Commun.* 2004, 712-713.
- [83] Boyle D. S., Govender K., O'Brien P., Novel low temperature solution deposition of perpendicularly orientated rods of ZnO: Substrate effects and evidence of the importance of counter-ions in the control of crystallite growth. *Chem. Commun.* 2002, 80-81
- [84] S. Golshahi, S.M. Rozati, R. Martins, E. Fortunato, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1149–1152

- [85] V. Vamathevan, R. Amal, D. Beydoun, G. Low, S. McEvoy. " Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and silver-modified titanium dioxide particles". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (2002) 233–245
- [86] Yangsi Liu, Shanghai Wei, Wei Gao." Ag/ZnO heterostructures and their photocatalytic activity under visible light: Effect of reducing médium". *Journal of Hazardous Materials* 287 (2015) 59–68
- [87] W. Siefert, *thin solid films*, 121 (1984) 275-282
- [88] International Center for Diffraction Data, 2011. File 00-001-1136.
- [89] Khalid Mahmood, Seung Bin Park. "Growth and conductivity enhancement of N-doped ZnO nanorod arrays". *Journal of Crystal Growth* 347 (2012) 104–112
- [90] S.H. Park, J.H. Chang, H.J. Ko, T. Minegishi, J.S. Park, I.H. Im, M. Ito, D.C. Oh, M.W. Cho, T. Yao. "Lattice deformation of ZnO films with high nitrogen concentration". *Applied Surface Science* 254 (2008) 7972–7975
- [91] .S. Shinde, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure. "Photocatalytic degradation of toluene using sprayed N-doped ZnO thin films in aqueous suspension". *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 113 (2012) 70–77
- [92] <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-mirror/crush/pub/minp/UnitCell/>
- [93] T. J. B. Holland, S. A. T. Redfern , "Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics". *Mineralogical Magazine*, 61 (1997) 65-77.
- [94] N. Salah, A. Hameed, M. Aslam, M. Abdel-wahab, S. Babkair, F. Bahabri, Flow controlled fabrication of N doped ZnO thin films and estimation of their performance for sunlight photocatalytic decontamination of water, *Chemical Engineering Journal* 291 (2016) 115–127
- [95] Changle Wu, Facile one-step synthesis of N-doped ZnO micropolyhedrons forefficient photocatalytic degradation of formaldehyde undervisible-light irradiation, *Applied Surface Science* 319 (2014) 237–243
- [96] Serge Desgreniers, High-density phases of zno: structural and compressive parameters, *physical review b* volume 58, number 21 (1998)
- [97] Robert R. Reeber, lattice parameters of zno from 4.20 to 296°k, *journal of applied physics* volume 41, number 13 (1970)

- [98] Sheng Xu and Zhong Lin Wang, *One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties*, Tsinghua University Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2011
- [99] <http://imagej.nih.gov/ij/>
- [100] T. Wang, Z. Jiao, T. Chen, Y. Li, W. Ren, S. Lin, G. Lu, J. Ye, Y. Bi, *Nanoscale* 5 (2013) 7552–7557.
- [101] R. Perumal, Z. Hassan. “Effect of nitrogen doping on structural, morphological, optical and electrical properties of radio frequency magnetron sputtered zinc oxide thin films”. *Physica B* 490 (2016) 16–20
- [102] Zheng, Y.; Zheng, L.; Zhan, Y.; Lin, X.; Zheng, Q.; Wei, K. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6980
- [103] Y. Jin, Q. Cui, K. Wang, J. Hao, Q. Wang, J. Zhang. “Investigation of photoluminescence in undoped and Ag-doped ZnO flowerlike nanocrystals”. *J. Appl. Phys.* 109 (5) (2011).
- [104] S.M. Hosseini, I. Abdolhosseini Sarsari, P. Kameli, H. Salamati. “Effect of Ag doping on structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO”. *Journal of Alloys and Compounds* 640 (2015) 408–415 nanoparticles
- [105] Chin Jung Lin, Shu-Jun Liao, Li-Cheng Kao, Sofia Ya Hsuan Liou. “Photoelectrocatalytic activity of a hydrothermally grown branched ZnO nanorod-array electrode for paracetamol degradation“. *Journal of Hazardous Materials* 291 (2015) 9–17.
- [106] Japinder Kaur a, S.Bansal b, SonalSinghal. “Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanopowders synthesized via thermal decomposition of oxalate precursor method”. *Physica B* 416 (2013) 33–38
- [107] R.T. Sapkala, S.S. Shindea, M.A. Mahadika, V.S. Mohitea, T.R. Waghmodeb, S.P. Govindwarb, K.Y. Rajpurea, C.H. Bhosale. “Photoelectrocatalytic decolorization and degradation of textile effluent using ZnO thin films”. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 114 (2012) 102–107
- [108] Yangyang Zhang, Manoj K. Ram, Elias K. Stefanakos, D. Yogi Goswami. “Enhanced photocatalytic activity of iron doped zinc oxide nanowires for water decontamination”. *Surface & Coatings Technology* 217 (2013) 119–123

- [109] Yuanhua He, Franz Grieser, Muthupandian Ashokkumar. "The mechanism of sonophotocatalytic degradation of methyl orange and its products in aqueous solutions". *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (2011) 974–980
- [110] Shama Rehman, Ruh Ullah, A.M. Butt, N.D. Gohar. "Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active". *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 560–569
- [111] D. Li, H. Haneda, "Synthesis of nitrogen-containing ZnO powders by spray pyrolysis and their visible-light photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 155 (2003) 171–178.
- [112] .F. Lin, S.C. Liao, S.W. Hung, "The dc thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles for visible-light photocatalyst", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 174 (2005) 82–87
- [113] Jia Lu, Huihu Wang, Shijie Dong, Fanqiang Wang, Yifan Dong. "Effect of Ag shapes and surface compositions on the photocatalytic performance of Ag/ZnO nanorods". *Journal of Alloys and Compounds* 617 (2014) 869–876
- [114] Yuanhui Zheng, Lirong Zheng, Yingying Zhan, Xingyi Lin, Qi Zheng, and Kemei Wei. "Ag/ZnO Heterostructure Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Photocatalysis". *Inorg. Chem.* 46 (2007) 6980–6986
- [115] Kaushik Roy, C.K. Sarkar, C.K. Ghosh. "Photocatalytic activity of biogenic silver nanoparticles synthesized using potato (*Solanum tuberosum*) infusion". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 146 (2015) 286–291
- [116] X. Zhang, J. Zhao, S. Wang, H. Dai, X. Sun. "Shape-dependent localized surface plasmon enhanced photocatalytic effect of ZnO nanorods decorated with Ag". *International journal of hydrogen energy* 39 (2014) 8238-8245
- [117] Ioannis K. Konstantinou, Triantafyllos A. Albanis. "TiO₂ assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations a review". *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 1–14