



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

*“Estudio de nanoestructuras de ZnO estabilizadas
con polímeros”*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PRESENTA

ARMANDO FLORES MORENO

DIRECTORES

DR. JESÚS GARCÍA SERRANO

DRA. ANA MARÍA HERRERA GONZÁLEZ

Mineral de la Reforma, Hgo. Abril del 2019



Mineral de la Reforma, Hgo., a 1 de abril de 2019

Número de control: ICBI-D/195/2019
Asunto: Autorización de impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado al C. Armando Flores Moreno, alumno del Doctorado en Ciencias de los Materiales, con número de cuenta 183164 se le autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Estudio de nanoestructuras de ZnO estabilizadas con polímeros." en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTA	Dra. Ana María Herrera González
SECRETARIO	Dr. Fernando Donado Pérez
VOCAL	Dr. Jesús García Serrano
SUPLENTE	Dr. Jaime Guerrero Paz

Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
 "Amor, Orden y Progreso"

Dr. Óscar Rodolfo Suárez Castillo
 Director del ICBI



ORSC/IBO



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia Carboneras,
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
 Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

Dedico este trabajo a mi familia, mis padres Elvia y Ciro, mi hermano Alberto, a Diana y a todos mis amigos que me apoyaron durante este proceso.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todos mis profesores que contribuyeron con sus conocimientos a mi formación en esta etapa.

A mis compañeros de generación, Laura y Roberto, con quienes compartí clases, pláticas y muchas risas.

Agradezco también a mis compañeros del Área Académica, con quienes pude compartir pláticas de todo tipo y también aprendí de ellos, tanto de su persona, como en cuestión laboral: Luis Miguel, Paola, Hernán, Carmen, Alejandra, Sayra, Ingrid, Fernando, Felipe, Alma, Abraham, Maricarmen y Martín.

A mis amigos de Ensenada, por su ayuda, apoyo moral y amistad, porque estuvieron conmigo en los momentos de madurez profesional y personal, Carolina, Verónica, Gaby, Luz, Karime, Aarón, Teresa, Michel, Juan y Enrique.

Agradezco al Dr. Mauel Herrera Zaldívar, por todo el apoyo brindado durante mi estancia de investigación, al Centro de Nanociencias y Nanotecnología y a quienes contribuyeron a la obtención de algunos resultados que en este trabajo se presentan.

A mis asesores de tesis, el Dr. Jesús García Serrano y Dra. Ana María Herrera González, por su orientación, apoyo, enseñanza y motivación.

A mi familia por confiar siempre en mí, por su ayuda incondicional, por darme las bases que me han permitido llegar hasta este punto tan importante de mi vida, por su ejemplo de constancia y perseverancia y sobre todo, por el amor que a diario me brindan.

A Diana Ruíz, por toda su motivación, compañía y apoyo, al alentarme siempre a seguir adelante y lograr mis objetivos.

Por último y no por ser menos importante, agradezco a Dios, por haberme dado la vida, la salud, la capacidad, fortaleza y entendimiento para llegar hasta este momento, y por todas las bendiciones que ha puesto en mi vida.

RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis de nanoestructuras cero dimensionales y unidimensionales de óxido de Zinc (ZnO) estabilizadas por los polímeros: poli(óxido de etileno) (PEO), poli(vinilpirrolidona) (PVP), poli(vinil alcohol) (PVA), ácido poli(*p*-acriloilaminofenilarsónico) (Poli(*p*-AAFA)) y ácido poli(*o*-acriloilaminofenilarsónico) (Poli(*o*-AAFA)), así como su caracterización mediante las técnicas de microscopia electrónica de transmisión, espectroscopía UV-Visible, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y catodoluminiscencia. Los polímeros PVP, Poli(*o*-AAFA) y Poli(*p*-AAFA) favorecieron la formación y crecimiento preferencial de los nanorodillos de ZnO, siendo los dos primeros aquellos que permitieron un mejor control de su tamaño y forma. La presencia de los agentes de estabilización ocasiona tensiones y compresiones en la red de los nanocrustales. Se encontraron relaciones entre las propiedades ópticas de las nanoestructuras de ZnO y dichas tensiones y compresiones. Con los polímeros Poli(*o*-AAFA), Poli(*p*-AAFA), PVA y PEO fue posible contraer la red cristalina de las nanopartículas y se encontraron valores de energía de banda prohibida en un intervalo de 3.00 - 3.20 eV. Con estos mismos polímeros, después del tratamiento solvotermal, la red cristalina se expandió y a su vez aumentó el valor de energía de banda prohibida, con valores en un intervalo de 3.18 – 3.31 eV. Del estudio de la interacción ZnO/polímero se encontró que en el caso de los polímeros PVP, Poli(*o*-AAFA) y Poli(*p*-AAFA) son los oxígenos del grupo carbonilo (C=O) de amida presente en los tres polímeros y OH del ácido arsónico presente en el Poli(*o*-AAFA) y Poli(*p*-AAFA), los que interaccionan con la superficie de las nanoestructuras. Para el caso de PVA, el grupo OH de alcohol es el responsable de la interacción y con el polímero PEO, la interacción la establece el oxígeno.

ABSTRACT

In this work, we report the synthesis of zero dimensional and one dimensional nanostructures of Zinc Oxide (ZnO) stabilized by polymers: poly(ethylene oxide) (PEO), poly(vinylpyrrolidone) (PVP), poly(vinyl alcohol) (PVA), poly(*p*-acryloylaminophenylarsonic acid) (Poly(*p*-AAPHA)) and poly (*o*-acryloylaminophenylarsonic acid) (Poly(*o*-AAPHA)) as well as their characterization by the following methods: transmission electron microscopy, UV-Visible spectroscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and cathodoluminescence. Polymers PVP, Poly(*o*-AAPHA) and Poly(*p*-AAPHA), favored the formation and preferential growth of ZnO nanorods, the two first being those that allowed a better control of their size and shape. The presence of stabilization agents causes tensions and compressions in the nanocrystals lattice. Relationships were found between optical properties of ZnO nanostructures and said stresses and compressions. With polymers Poly(*o*-AAPHA), Poly(*p*-AAPHA), PVA and PEO it was possible to contract the crystalline lattice of nanoparticles and band gap energy values were found in a range of 3.00 - 3.20 eV. With these same polymers, after the solvothermal treatment, the crystalline lattice expanded and, in turn, increased the value of band gap energy, with values in a range of 3.18 - 3.31 eV. From the study of the ZnO/polymer interaction it was found that in the case of PVP, Poly(*o*-AAPHA) and Poly(*p*-AAPHA) polymers are the oxygen of carbonyl groups (C=O) of amide present in the three polymers and OH of the arsonic acid present in the Poly(*o*-AAPHA) and Poly(*p*-AAPHA), which interact with the surface of nanostructures. In the case of PVA, OH group of alcohol is responsible of the interaction and with the PEO polymer, the interaction is established by the oxygen.

CONTRIBUCIONES

Algunos resultados mostrados en esta tesis fueron presentados en los siguientes eventos académicos:

- **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS 0D Y 1D DE ZnO ESTABILIZADAS CON POLÍMEROS”**, Armando Flores Moreno, Ana María Herrera González y Jesús García Serrano, VII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales, Puebla, 2 al 4 de marzo del 2016.
- **“STUDY OF ZINC OXIDE NANORODS STABILIZED WITH POLYVINYLPIRROLIDONE”**, Armando Flores Moreno, Ana María Herrera González y Jesús García Serrano, Nanostructured Materials and Nanotechnology Symposium, XXV International Materials Research Congress, Cancún, México, 14 al 19 de agosto del 2016.
- **“CATODOLUMINISCENCIA DE NANOPARTÍCULAS Y NANORODILLOS DE ZnO ESTABILIZADOS CON POLÍMERO”**, Armando Flores Moreno, Manuel Herrera Zaldívar, Ana María Herrera González y Jesús García Serrano, VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales, Cuernavaca, 8 al 10 de marzo del 2017.
- **“MODIFICATION OF THE CRYSTALLINE LATTICE AND OPTICAL BAND GAP OF 0D AND 1D ZnO NANOSTRUCTURES AS A CONSEQUENCE OF POLYELECTROLITES PRESENCE”**, Armando Flores Moreno, Ana María Herrera González y Jesús García Serrano, Advances in Functional Semiconducting Materials Symposium, XXVI International Materials Research Congress, Cancún, México, 20 al 25 de agosto del 2017.

- **“CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV-Vis”**, Armando Flores Moreno y Jesús García Serrano, X Encuentro de Investigación del AACTyM, Mineral de la Reforma, 11 al 13 de octubre del 2017.

- **“EFFECT OF POLYELECTROLYTE-CTAB SYSTEM ON THE PROPERTIES OF ZnO NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY SOLVOTHERMAL METHOD”**, Armando Flores Moreno, Ana María Herrera González y Jesús García Serrano, Advances in Functional Semiconducting Materials Symposium, XXVII International Materials Research Congress, Cancún, México, 19 al 24 de agosto del 2018.

Así mismo, se consiguieron los siguientes artículos:

- **Modification of the crystal lattice and optical band gap of ZnO nanostructures by the polyelectrolytes presence**, Flores-Moreno, A., Herrera-González, A. M., & García-Serrano, J. (2018). Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29, 15604-15612. .

- **Low-Temperature synthesis of ZnO nanorods stabilized with PVP**, A. Flores-Moreno, Ana M. Herrera-González, M. Vargas-Ramírez, J. García-Serrano. En evaluación en la revista Journal of Materials Science and Engineering A&B.

- **Influence of polymers on the structure of ZnO nanoparticles**, A. Flores-Moreno, Manuel Herrera-Zaldivar, J. García-Serrano. (Artículo en proceso)

ÍNDICE

RESUMEN	V
ABSTRACT	VI
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	2
3. ANTECEDENTES	3
2.1 Nanociencia y Nanotecnología.....	3
2.2 Semiconductores.....	5
2.3 Óxido de Zinc.....	7
2.4 Nanoestructuras de ZnO	8
2.5 Estabilización de nanoestructuras.....	10
2.6 Métodos de síntesis de nanoestructuras	12
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	15
4.1 Equipos	15
4.2 Reactivos	16
4.3 Síntesis de nanoestructuras cero-dimensionales (0D) de ZnO	18
4.4 Síntesis de nanoestructuras unidimensionales (1D) de ZnO.....	19
4.5 Síntesis de nanorodillos de ZnO estabilizadas con Poli(<i>o</i> -AAFA)-CTAB.....	20
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	21
5.1 Formación de nanoestructuras 0D de ZnO	21
5.2 Formación de nanoestructuras 1D de ZnO	26
5.3 Estudio de la estructura cristalina de nanoestructuras de ZnO y ZnO/polímero.....	32
5.3.1 Tamaño de cristal y cambios en los parámetros de red.....	38
5.4 Propiedades ópticas de nanoestructuras de ZnO y ZnO/polímero	42
5.4.1 Cálculo de la energía de la banda prohibida	42
5.4.2 Análisis del borde de banda	55
5.5 Análisis de Composición Elemental.....	61
5.5.1 Análisis por espectroscopía de energía dispersiva.....	61
5.6 Estudio de la interacción ZnO/polímero	62
5.6.1 Análisis por espectroscopía infrarroja.....	62

5.6.2	Análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	69
5.7.	Efecto del sistema polielectrolito-surfactante en la síntesis de nanoestructuras de ZnO.....	76
5.7.1	Efecto del sistema Poli(<i>o</i> -AAFA)-CTAB sobre la morfología de nanoestructuras de ZnO.	76
5.7.2	Propiedades ópticas de las nanoestructuras de ZnO.	78
5.7.3	Estudio de la estructura cristalina de las nanoestructuras de ZnO.....	82
5.7.4	Estudio de la interacción nanoestructuras de ZnO/Poli(<i>o</i> -AAFA)-CTAB.....	87
6.	CONCLUSIONES	91
7.	BIBLIOGRAFÍA	93

1. INTRODUCCIÓN

El ZnO es un material con propiedades físicas y químicas únicas, por ejemplo, presenta una alta movilidad electrónica, tiene una brecha de banda prohibida de 3.37 eV a temperatura ambiente y una elevada energía excitónica de 60 meV. El ZnO es un semiconductor del grupo II-VI que cristaliza en tres distintos tipos de estructuras: Blenda de Zinc, Sal de roca y hexagonal tipo Wurtzita, siendo esta última la más estable.

El ZnO es un material tan versátil que puede obtenerse en una amplia variedad de tamaños y formas, colocándose entre los materiales con más aplicaciones tecnológicas. En tamaño nanométrico, el ZnO puede presentarse en nanoestructuras cero dimensionales (0D), unidimensionales (1D) y bidimensionales (2D). Las estructuras unidimensionales constituyen el grupo más grande, incluyendo nanovarillas, agujas, hélices, resortes, anillos, cintas, tubos, cinturones, alambres y peines [1].

Por otro lado, los nanocompósitos a base de un polímero, o un surfactante, y un óxido metálico tienen bastantes aplicaciones debido a sus características en el transporte de electrones y a sus propiedades ópticas y mecánicas [2,3]. Sus potenciales aplicaciones en optoelectrónica en la región del azul y ultravioleta incluyen las celdas solares sensibilizadas por colorante [4], materiales piezoeléctricos [5], sensores de gas [6], celdas fotovoltaicas [7] y dispositivos semiconductores de alta resistencia [8]. El realizar la síntesis de nanoestructuras de ZnO estabilizadas con un polímero y/o un surfactante resulta de gran interés, ya que algunas de sus propiedades, como las ópticas, pueden verse mejoradas o modificadas a consecuencia de la presencia de tales agentes estabilizadores [9], así como un mejor control en el tamaño y forma de dichas nanoestructuras.

En el presente trabajo, se reporta la síntesis de nanoestructuras 0D y 1D de ZnO estabilizadas por los polímeros: PEO, PVP, PVA, Poli(*p*-AAFA) y Poli(*o*-AAFA) así como su caracterización mediante las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía UV-Visible (UV-Vis), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja (IR), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y catodoluminiscencia (CL). Se presenta el estudio de la influencia de los polímeros sobre

la morfología, la estructura cristalina, la energía de banda prohibida (o gap óptico), la energía de borde de banda y la catodoluminiscencia de las nanoestructuras de ZnO. Además, se aborda el estudio de la interacción entre las nanoestructuras de ZnO y los polímeros mediante el cual se determinaron los grupos funcionales de los polímeros que interaccionan directamente con la superficie de las nanoestructuras de ZnO. Finalmente, se reporta el estudio de nanoestructuras de ZnO sintetizadas en presencia de una mezcla del polielectrolito ácido Poli(*o*-AAFA) y el surfactante bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB).

2. OBJETIVOS

Objetivo General:

- Sintetizar nanoestructuras 0D y 1D de ZnO usando como agente estabilizante a los polímeros PVA, PVP, PEO, ácido Poli(*p*-AAFA) y ácido Poli(*o*-AAFA) y estudiar la influencia de los polímeros en la morfología, estructura cristalina y propiedades ópticas de las nanoestructuras de ZnO.

Objetivos Particulares:

- Sintetizar nanoestructuras de ZnO 0D y 1D en presencia de los polímeros PVA, PVP, PEO, ácido Poli(*p*-AAFA) y ácido Poli(*o*-AAFA) usando el método solvotérmico.
- Caracterizar las nanoestructuras de ZnO estabilizadas con PVA, PVP, PEO, ácido Poli(*p*-AAFA) y ácido Poli(*o*-AAFA) mediante la técnica de TEM para estudiar la morfología de las nanoestructuras.
- Determinar la energía de la banda prohibida de las nanoestructuras de ZnO estabilizadas con PVA, PVP, PEO, ácido Poli(*p*-AAFA) y ácido Poli(*o*-AAFA) mediante su caracterización por espectroscopía UV-Vis.

- Complementar el estudio de las propiedades ópticas de las nanoestructuras de ZnO estabilizadas con PVA, PVP, PEO, ácido Poli(*p*-AAFA) y ácido Poli(*o*-AAFA) analizando el borde de banda, mediante la técnica de catodoluminiscencia.
- Caracterizar las nanoestructuras de ZnO estabilizadas con PVA, PVP, PEO, ácido Poli(*p*-AAFA) y ácido Poli(*o*-AAFA) mediante la técnica de XRD para determinar la estructura cristalina de las nanoestructuras.
- Determinar los grupos funcionales de los polímeros que interaccionan directamente con las nanoestructuras de ZnO, utilizando las técnicas de IR y XPS, y proponer un mecanismo de interacción entre las nanoestructuras de ZnO y los polímeros, que ayude a entender el rol de los polímeros en proceso de estabilización de las nanoestructuras.
- Realizar la estabilización de nanoestructuras de ZnO mediante el sistema compuesto por el polielectrolito ácido Poli(*o*-AAFA) y el surfactante CTAB. Esto con propósitos de comparación de resultados al usar solamente el Poli(*o*-AAFA).

3. ANTECEDENTES

2.1 Nanociencia y Nanotecnología

La nanociencia y la nanotecnología constituyen uno de los motores más importantes de la sociedad del conocimiento actual, pues sus aplicaciones están teniendo un fuerte impacto en el desarrollo de nuevos materiales, así como en las técnicas y los procesos de producción y en consecuencia en el desarrollo científico y tecnológico. En la nanociencia convergen de manera multidisciplinaria la física, la química, la biología y la ingeniería de materiales.

La nanotecnología es un campo de las ciencias aplicadas dedicado al estudio de la materia a una escala nanométrica mediante el control y manipulación de átomos, moléculas y partículas. En 1959 Richard Feynman, premio Nobel de Física, dijo en uno de sus discursos: “A mi modo de ver, los principios de la Física no se pronuncian en

contra de la posibilidad de maniobrar las cosas átomo por átomo...” **[10]**. A Feynman se le considera el padre de la nanotecnología, ya que, con sus ideas, fue que se comenzó a estudiar la tecnología a escala de nanómetros. A continuación, se hace mención de algunos hechos importantes en la interesante historia de la nanotecnología. En 1974 el ingeniero japonés Norio Taniguchi utilizó por primera vez la palabra nanotecnología para diferenciar la nanoescala de la microescala. En 1981 Gerd Binnig y Heinrich Rohrer desarrollaron el microscopio electrónico de efecto túnel. En 1985 Richard Smalley, Robert Cully y Harry Kroto descubrieron el fullereno. En 1986 Binnig, Quate y Gerber desarrollaron el microscopio de fuerza atómica (AFM). En 1987 Donald Cram, Charles Petersen y Jean-Marie Lehn ganaron el premio Nobel de Química, por sus aportaciones en la química supramolecular. En 1997 US Company Lucent Technology construyeron un transistor de Silicio de 60 nm. En 2001 IBM logró hacer circuitos lógicos con nanotubos de carbono. En 2010, los físicos rusos Andre Geim y Konstantin Novoselov ganaron el premio Nobel de Física por el descubrimiento del grafeno.

Las nanoestructuras son agregados de átomos con tamaños entre 1 y 100 nanómetros. Un nanomaterial es aquel en el que al menos una de sus dimensiones se encuentra en el rango de la nanoescala, es decir, entre 1 y 100 nanómetros. Así, si los materiales tienen tamaño nanométrico en sus tres dimensiones se conocen como nanoestructuras 0D, ejemplos de estos nanomateriales son las nanopartículas y los puntos cuánticos. Los materiales que tienen tamaño nanométrico en dos de sus dimensiones, son llamados nanoestructuras 1D, ejemplos de ellos son los nanotubos, nanoalambre y nanorodillos. Finalmente, si el tamaño nanométrico se presenta en sólo una de las dimensiones del material, se le conoce como nanoestructura 2D, ejemplos de estos materiales son el grafeno y las películas ultradelgadas **[11]**.

Los materiales nanoestructurados pueden clasificarse de manera general en dos grupos: nanoestructuras orgánicas y nanoestructuras inorgánicas. El primer grupo incluye a estructuras de carbono tales como fullerenos, grafeno y nanotubos. En el segundo grupo se incluyen las nanoestructuras de metales nobles como oro y plata y semiconductoras tales como óxido de zinc y óxido de titanio.

En la búsqueda de nuevas rutas de síntesis y procesamiento de materiales inorgánicos se ha observado que, si éstos son obtenidos en escalas nanométricas, no sólo la composición elemental y el arreglo atómico determinan las propiedades físicas resultantes, también la morfología y el tamaño influye de manera notable, inclusive dan origen a nuevos comportamientos. Por ejemplo, nanoestructuras de Ag y Au de diferentes formas presentan diferente respuesta a la dispersión óptica, de manera que las partículas esféricas muy simétricas presentan un único pico de dispersión en la región visible, mientras que partículas con formas anisotrópicas tales como rodillos, prismas triangulares, y cubos, presentan múltiples picos de dispersión debido a la polarización de la carga localizada en las esquinas y bordes [12-14]. Otros ejemplos típicos que revelan como las propiedades de las nanoestructuras dependen de su tamaño son: 1) La fotoluminiscencia de puntos cuánticos (nanopartículas de un material semiconductor con diámetro de 1 a 10 nm) cuya longitud de onda de la luz emitida se puede controlar variando el tamaño de la partícula y 2) el aumento de la energía de la banda prohibida de puntos cuánticos, como en el caso de SnO₂, ocasionado por la disminución del tamaño de partícula [15]. Este cambio en las propiedades físicas que exhiben los nanomateriales respecto a sus contrapartes en bulto ha impulsado fuertemente su estudio. No obstante, es importante notar que su potencial aplicación depende del conocimiento adquirido relacionado a la manipulación de su tamaño, morfología y calidad cristalina.

2.2 Semiconductores

Un semiconductor es una sustancia cristalina que tiene una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos, completamente llena a la temperatura cero, se separa de otra que está totalmente vacía al cero absoluto, por medio de una región angosta de energías prohibidas [16]. En el cero absoluto, el semiconductor es un aislador perfecto, ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas. Sin embargo, a temperaturas más altas, algunos electrones de la banda de

valencia pueden adquirir la suficiente energía térmica aleatoria para excitarse a través de la banda prohibida con el fin de llegar a la banda de conducción que hasta entonces estaba vacía, dejando el correspondiente hueco en la banda de valencia.

Un semiconductor en el que los huecos y los electrones se crean exclusivamente mediante una excitación térmica a través de la banda prohibida de energía se conoce como semiconductor intrínseco. Los huecos y los electrones creados de esta manera a menudo se denominan portadores de carga intrínsecos y la conductividad originada por estos portadores se llama conductividad intrínseca. En un semiconductor intrínseco, las concentraciones de electrones y huecos siempre deben ser las mismas, ya que la excitación térmica de un electrón origina inevitablemente sólo un hueco. Si a un semiconductor intrínseco se le añade un pequeño porcentaje de impurezas, es decir, elementos donadores o aceptores de electrones, el semiconductor se denomina extrínseco, y se dice que está dopado.

El uso de materiales semiconductores en la tecnología ha permitido grandes avances en el campo de las ciencias aplicadas. Se han utilizado en la fabricación de diodos, transistores y celdas solares, que han ayudado bastante en el desarrollo de la electrónica, permitiendo la fabricación de equipo electrónico en miniatura. Es importante destacar las propiedades de los semiconductores, ya que por lo general no son conductores, pero conducen la corriente eléctrica a elevadas temperaturas o cuando se combinan con una pequeña cantidad de algunos otros elementos [17]. Si se suministra la energía necesaria para excitar electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, el sólido se convierte en un conductor. La capacidad de un semiconductor para conducir la electricidad también se puede incrementar mediante la adición de pequeñas cantidades de ciertas impurezas, proceso que se denomina dopaje, como ya se había dicho anteriormente. Existen dos tipos de impurezas, las impurezas donadoras (proporcionan electrones de conducción) y las impurezas aceptoras (son deficientes en electrones). Los semiconductores que contienen impurezas donadoras se llaman semiconductores tipo n y los que contienen impurezas aceptoras, reciben el nombre de semiconductores tipo p.

2.3 Óxido de Zinc

El crecimiento de la industria de los semiconductores desde inicios de la década de 1960 ha sido muy notable. Hoy en día, los semiconductores son componentes esenciales de casi cualquier equipo electrónico. Una de las principales ventajas de los dispositivos de estado sólido es que pueden ser construidos en una escala micrométrica e incluso nanométrica. Como consecuencia, es posible almacenar mucha más información en un espacio pequeño.

Uno de los semiconductores de mayor importancia científica y tecnológica es el óxido de zinc (ZnO), el cual cuando se encuentra en bulto, es un compuesto inorgánico casi insoluble en agua (1.6 mg/L a 29 °C), se caracteriza por su color blanco, además porque posee una alta capacidad calorífica y es químicamente muy estable. Se usa principalmente en la industria farmacéutica como ungüento y polvo antiséptico, en la industria metalúrgica se usa para la fabricación de espejos y monedas, también se utiliza en la industria cosmética y en aplicaciones dentales.

El Zinc tiene la siguiente configuración electrónica $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2$ y la configuración del oxígeno es $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$. La unión en la red cristalina del ZnO implica una hibridación sp^3 , dando lugar a cuatro orbitales equivalentes, orientados en una geometría tetraédrica. En el cristal resultante, los estados de la unión sp^3 constituyen la banda de valencia, mientras que la banda de conducción se origina de su homólogo antienlazante, lo cual da como resultado una energía de banda prohibida alrededor de 3.37 eV [18].

El ZnO puede cristalizar en tres estructuras diferentes, las cuales son: estructura tipo sal de Rochelle o sal de roca, blenda de zinc y hexagonal tipo Wurzita. Dichas estructuras se muestran en la **Figura 1**. La estructura cúbica tipo blenda de zinc es obtenida sólo mediante un crecimiento epitaxial sobre un sustrato del tipo de zinc blenda. Para lograrse la cristalización del ZnO en el tipo sal de roca, es necesario que el cristal se someta a presiones cercanas a 10 GPa. En condiciones ambientales, la fase wurzita es termodinámicamente estable [19] y sus parámetros de celda son: $a =$

3.2494 Å y $c = 5.2038$ Å. El ZnO tiene un alto punto de fusión ($T_f > 2250$ K) [20]. Este material ha ganado substancial interés debido en parte a su alta energía de enlace de excitón (Exb) de 60 meV que puede conducir a la acción laser en la región UV, inclusive a temperaturas por encima del ambiente [21].

Las cualidades del ZnO en bulto ya han sido estudiadas y aplicadas, sin embargo, si consideramos que este material en estructuras a una escala nanométrica cambia considerablemente sus propiedades, se vuelve un motivo de interés para su estudio en dicha escala.

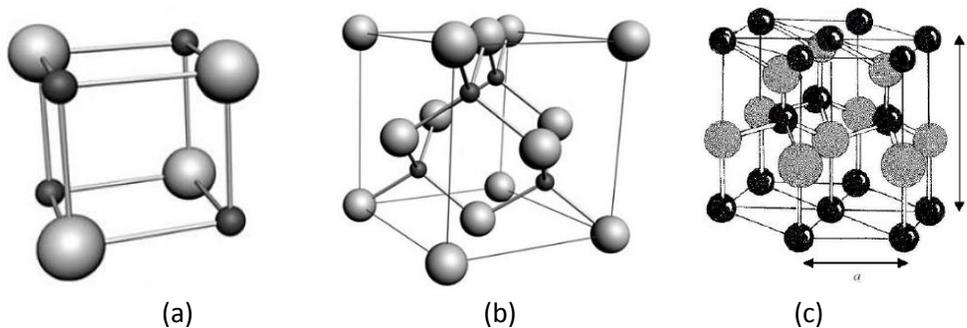


Figura 1. Estructuras cristalinas del ZnO: (a) sal de Rochelle, (b) Blenda de Zinc y (c) Hexagonal Wurzita.

2.4 Nanoestructuras de ZnO

Desde la década de 1960, la síntesis de nanoestructuras de ZnO ha sido un campo activo debido a sus aplicaciones como sensores, transductores y catalizadores. En las últimas décadas, especialmente desde la iniciativa nanotecnología dirigida por Estados Unidos, el estudio de nanomateriales se ha convertido en un borde de ataque de la nanociencia y la nanotecnología.

Recientemente, el trabajo de investigación sobre nanoestructuras de ZnO se ha incrementado bastante en búsqueda de nuevas estructuras, tales como nanopartículas, nanorodillos, nanotubos o nanocables, debido a las propiedades ópticas, eléctricas y químicas que presentan, dando la posibilidad de múltiples aplicaciones en electrónica, óptica, sensores, almacenamiento de energía y catálisis. Después de entender que las

nanoestructuras tienen diferentes propiedades físicas y químicas respecto a las que tienen los materiales en bulto, la mayoría de los investigadores se han centrado en la fabricación de nanoestructuras cero y unidimensionales con diferentes tamaños y formas, en especial nanoestructuras de ZnO [22-27].

Hablando de nanoestructuras cero dimensionales de ZnO, podemos mencionar que la necesidad de obtener dispositivos electrónicos cada vez más pequeños y eficaces ha incitado a que la investigación en nanocristales sea una de las áreas de desarrollo tecnológico más veloz en el campo de los semiconductores. El interés tecnológico para dichas nanoestructuras reside en que es posible diseñar sus propiedades a través del adecuado control de su forma y tamaño en el proceso de fabricación (o síntesis), lo que convierte a estas estructuras en componentes muy versátiles que permiten nuevos y fascinantes dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Además de su atractivo tecnológico, estas estructuras suscitan un gran interés a nivel de física fundamental. La flexibilidad que tiene para moldear a voluntad su estructura energética los hace especialmente atractivos para la exploración y el estudio de fenómenos físicos, ya que permite el diseño de condiciones únicas que no se encuentran en sistemas naturales.

Las nanoestructuras unidimensionales de ZnO se utilizan en la nanoelectrónica, optoelectrónica (láseres y diodos emisores de luz) entre otras aplicaciones. En la literatura, hay muchos artículos de nanoestructuras 1D de ZnO como nanoagujas [28], nanoanillos [29], nanotubos [30], nanoalambres [31] y nanocintas [32].

Sin embargo, las nanoestructuras tienen una alta energía superficial, debido a efectos de tamaño, lo que las hace extremadamente inestables, ya que pueden interactuar con los medios receptores, sustratos u otras especies individuales, tales como moléculas y otras partículas, lo cual podría crear enormes dificultades para su fabricación y uso en aplicaciones específicas. Aun así, estos inconvenientes pueden ser eliminados mediante la estabilización y funcionalización de las nanoestructuras con ciertas sustancias químicas. Una de las consecuencias positivas de la funcionalización de nanoestructuras, es que las propiedades deseadas se pueden controlar de una manera predecible para adaptarse a las aplicaciones específicas [33-35]. Los procesos

utilizados para generar, manipular y desplegar nanoestructuras funcionalizadas, proporcionan nuevas posibilidades para el desarrollo de nuevas herramientas multifuncionales, por ejemplo, para aplicaciones biomédicas y nanotecnológicas.

2.5 Estabilización de nanoestructuras

Como se mencionó anteriormente, las estructuras con tamaños menores a 100 nanómetros tienen una alta energía superficial, susceptibles de sufrir reacciones químicas con el medio ambiente y también la agregación y posterior coagulación, situaciones que conducen a la pérdida de sus propiedades. La forma más común de evitar estos fenómenos es proteger a las nanoestructuras usando especies químicas que cubran la superficie, formando una barrera que evite que interaccionen entre ellas, manteniéndolas estables.

Generalmente se utilizan dos tipos de estabilización, la electrostática y la estérica (ver **Figura 2**). La estabilización electrostática se basa en la repulsión coulombica entre partículas causada por la doble capa eléctrica formada por los iones absorbidos sobre la superficie de la partícula y los correspondientes contraiones asociados alrededor de la partícula. De esta manera, si el potencial eléctrico asociado con la doble capa es suficientemente alto, la repulsión coulombica entre las partículas puede prevenir su aglomeración. La estabilización estérica se puede alcanzar por la adsorción de moléculas orgánicas de cadena larga sobre la superficie de las partículas. La fuerza de atracción (fuerzas de Van der Waals) entre dos partículas es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia que las separa. Como las dimensiones de moléculas orgánicas tales como oligómeros o polímeros son usualmente más grandes que el alcance de las fuerzas de atracción entre partículas, estas moléculas logran mantener estables a las nanoestructuras.

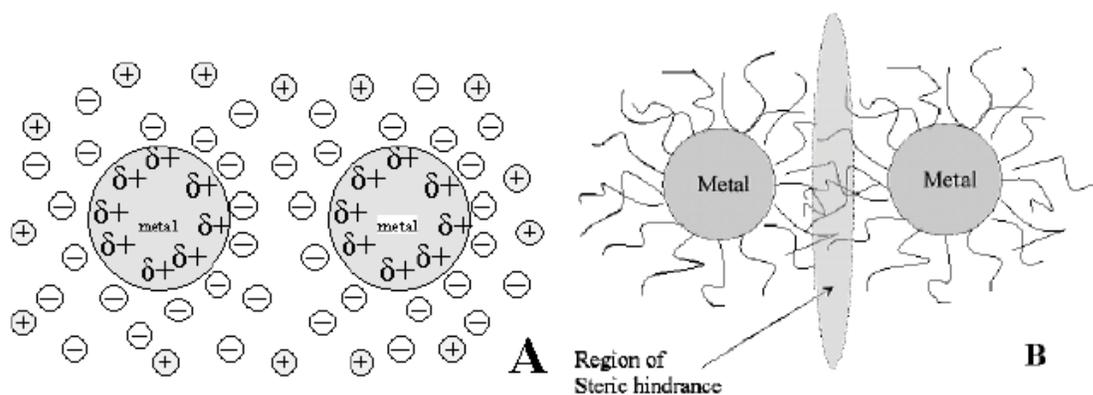


Figura 2. (A) Estabilización electrostática y (B) estabilización estérica de nanoestructuras.

En la literatura se han reportado una gran variedad de agentes estabilizadores de nanoestructuras inorgánicas. Sin embargo, Rozenberg y Tenne [36] reportaron que el análisis de numerosas investigaciones publicadas en artículos, revisiones y monografías conduce a la conclusión de que la forma más eficiente de estabilizar nanopartículas inorgánicas es mediante el uso de polímeros. La superioridad de los polímeros en comparación con otras sustancias orgánicas se basa en el hecho de que estas macromoléculas pueden formar una capa alrededor de las nanoestructuras y puede proporcionar una excelente protección contra la aglomeración en diversas condiciones extremas (basicidad, acides, y alta temperatura). Además, hay otros interesantes beneficios que emanan del uso de polímeros funcionales tales como la capacidad de auto ensamblar nanoestructuras, por lo tanto, actúan como directores de la estructura durante el crecimiento del cristal, o la posibilidad de inducir una organización intra- y supramolecular. Los diferentes polímeros usados en la síntesis de nanoestructuras pueden clasificarse en: homopolímeros no-iónicos, copolímeros, polímeros iónicos (principalmente polielectrólitos) y dendrímeros.

En el caso de polímeros iónicos, además de que las cadenas del polímero interaccionan con la superficie de la partícula, la presencia de grupos iónicos o ionizables permite una interacción electrostática con las cargas en la superficie de las partículas. De esta manera, la estabilización de las partículas se produce no sólo por efecto estérico sino también por efecto electrostático. Una característica importante de

este tipo de polímeros es la naturaleza del grupo iónico, el cual es responsable de la capacidad de intercambio iónico del polímero. Los grupos pueden ser ácidos o básicos. Los grupos iónicos ácidos comúnmente usados en la preparación de polímeros con capacidad de intercambio protónico son los ácidos sulfónico (-SO₃H) y carboxílico (-COOH), mientras que existen pocos reportes de polímeros con grupos ácido arsónico (-AsO(OH)₂) y ácido fosfónico (-PO(OH)₂). Los policationes, cargados positivamente, también conocidos como polibases, contienen grupos -N⁺H₃X, -NRH₂X, -N⁺R₂HX y N⁺R₃X. Existen los llamados polianfólitos, que llevan grupos tanto negativos como positivos a lo largo de la cadena principal del polímero. Su carácter depende del pH, en condiciones ácidas se vuelven policationes, mientras que, en soluciones alcalinas, están cargados negativamente. Los polianfólitos contienen grupos tales como -NH₂ (aceptor de protones) o un donador de protones como el -COOH.

En la literatura existen varios reportes de la síntesis de nanoestructuras de ZnO usando polímeros como agentes estabilizadores. Por ejemplo, Ming Yin y colaboradores [37] reportaron en 2004 la síntesis de nanorodillos de ZnO donde utilizaron ácido oleico como agente estabilizante. En el 2005, Shijun Jia reportó haber utilizado poli (vinilpirrolidona) en la estabilización de nanoestructuras de ZnO [38]. Jun Zhou, Ningsheng y Zhong [39] en 2006 estudiaron la biodegradabilidad y biocompatibilidad de nanoestructuras de ZnO estables en biofluidos. En el 2007, M.Y. Ge y su equipo de colaboración utilizaron nuevamente el ácido oleico para la estabilización de nanopartículas de ZnO mono dispersas con un tamaño promedio de 5 nm [40].

2.6 Métodos de síntesis de nanoestructuras

Los métodos de síntesis de nanoestructuras suelen agruparse en dos categorías: los métodos llamados “de arriba hacia abajo” y los llamados “de abajo hacia arriba” (ver **Figura 3**).

En la primera categoría, el material en bulto es dividido en porciones cada vez más pequeñas hasta obtener tamaños nanométricos, por lo que se requiere de

instrumentación compleja y complicada lo cual los hace costosos. Mientras que los métodos “de abajo hacia arriba” mantienen la esencia de la nanociencia en que los materiales se construyen a partir de los pequeños bloques de construcción de la naturaleza, es decir, a partir de átomos y moléculas.

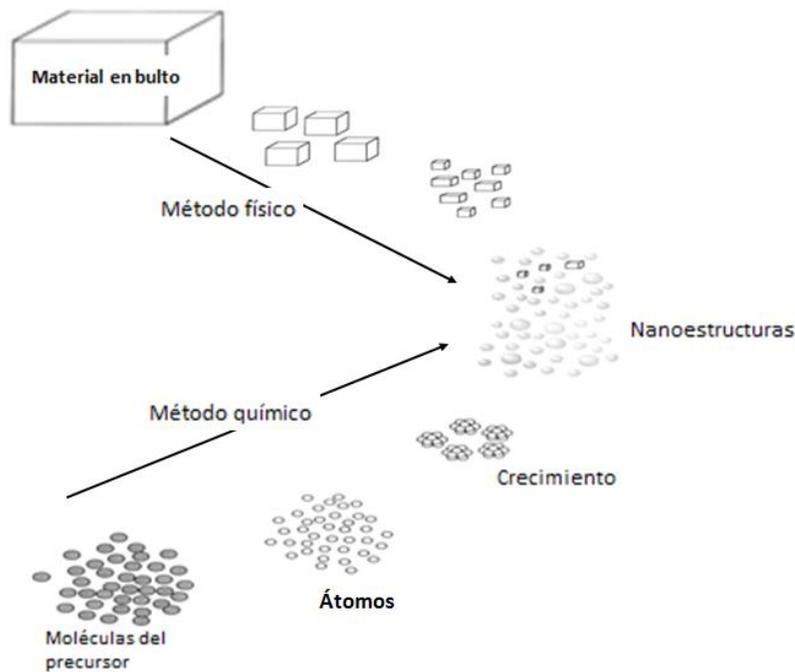


Figura 3. Métodos de preparación de las nanoestructuras.

Dentro de los métodos de “abajo hacia arriba” utilizados para la síntesis de nanoestructuras de ZnO, están el proceso de precipitación, método de sol-gel, método solvotermal e hidrotérmico, emulsión, microemulsión, entre otros [18].

El método hidrotérmico o hidrotérmico es uno de los métodos más utilizados para la síntesis de nanoestructuras de ZnO ya que no requiere el uso de disolventes orgánicos o procesamiento adicional del producto (molienda y calcinación), lo cual hace que sea una técnica sencilla y conservadora del medio ambiente. Es un método ampliamente usado para obtener materiales inorgánicos nanocristalinos. Este método aprovecha la gran solubilidad en agua de casi todas las sustancias inorgánicas a

elevadas temperaturas y presiones, y la subsecuente cristalización del material. El principio del proceso hidrotermal es la disolución, sobresaturación y la subsiguiente cristalización; se da en un proceso de equilibrio termodinámico. Como indica el nombre de este método, el agua a altas temperaturas juega un papel importante en la transformación del material precursor, ya que las propiedades de los reactantes, incluyendo la solubilidad y reactividad cambian a altas temperaturas. El método es generalmente conocido como “solvothermal”, indicando que también otros solventes pueden ser usados. También es común el uso de otros agentes (ácidos, bases, CO₂, etc.) para modificar el proceso disolución-cristalización. La temperatura, la presión y el tiempo de reacción son los tres principales parámetros que controlan los procesos de nucleación y crecimiento, así como la calidad cristalina y distribución de tamaño de las nanoestructuras. La temperatura juega un importante papel en la cinética de formación de las nanoestructuras; la presión gobierna la solubilidad; el tiempo de reacción es importante en la formación de las fases: a tiempos de reacción cortos se obtienen fases estables cinéticamente, a tiempos de reacción largos se obtienen fases termodinámicamente estables.

En el método hidrotermal, los experimentos se realizan bajo condiciones isotérmicas e isobáricas y sin agitación. Al inicio, el fluido hidrotermal solo contiene agua y los materiales precursores en fase sólida. Con el transcurso del tiempo los precursores se disuelven continuamente saturando el fluido hidrotermal y alcanzando un cierto nivel de saturación ocurre una cristalización espontánea de los productos. Este proceso tiene muchas ventajas, incluida la posibilidad de llevar a cabo la síntesis a relativamente bajas temperaturas, las diversas formas y dimensiones de los cristales resultantes en función de la composición de la mezcla de partida y la temperatura del proceso y la presión, el alto grado de cristalinidad del producto, y la alta pureza del material obtenido [41,42].

El uso del método hidrotermal o solvothermal ha permitido la síntesis de nanoestructuras de materiales como: TiO₂, ZrO₂, BaTiO₃, SrTiO₃, YSi₂O₇, Sb₂S₃, CrN, PbS, SnS, SiC, Ag, Cu, Ni, Co, Pt, Ge, Au, ZnS, CdS, GaAs, GaP, nanotubos de carbón y ZnO [43-48].

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Equipos

Los espectros de absorción UV-Visible de las nanoestructuras de ZnO fueron obtenidos en un espectrofotómetro UV-Vis, marca Perkin Elmer, modelo Lambda 2S. Las mediciones se llevaron a cabo en el rango de 800 nm a 300 nm a temperatura ambiente, usando celdas de cuarzo de 1 cm x 1 cm x 4.5 cm y agua como medio dispersante. Así mismo, los espectros de reflectancia difusa para las muestras en polvo, fueron obtenidos en un espectrofotómetro UV-Vis, marca Perkin Elmer, modelo Lambda 35.

Los patrones de difracción de rayos X de las nanoestructuras de ZnO fueron obtenidos en un difractómetro de rayos-X, marca INEL, modelo Equinox 2000. Las mediciones se realizaron sobre las muestras en polvo en un rango de 5° a 110° y un tiempo de adquisición de 10 minutos para cada muestra.

Los espectros de infrarrojo usados para determinar las bandas correspondientes a los modos vibracionales de los polímeros y de los compósitos ZnO/polímero fueron obtenidos en un espectrofotómetro FT-IR, marca Perkin Elmer, modelo Frontier MIR, en el rango de 400-4000 cm^{-1} . Las muestras en polvo se analizaron utilizando el método de reflectancia totalmente atenuada.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión utilizadas para analizar el tamaño, forma y distribución de las nanoestructuras de ZnO fueron tomadas con un microscopio electrónico de transmisión, marca JEOL, modelo JEM-2100, operado a un voltaje de aceleración de 200 KV.

La técnica de cátodoluminiscencia, utilizada para el análisis de la energía del borde de banda de los nanocompósitos semiconductores, se realizó en un microscopio de barrido, marca JEOL, modelo Jib-4500 Multi Beam System, en un rango espectral de 300 a 900 nm.

El análisis de la composición elemental relativa de las nanoestructuras de ZnO estabilizadas con los polímeros PVA, PVP, PEO, ácido Poli(*p*-AAFA) y ácido Poli(*o*-AAFA) se realizó por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, utilizando un sistema analítico Bruker, con una energía de haz de electrones de 10 keV. La cuantificación elemental fue calculada por Inca Software (Oxford Instruments) usando una secuencia basada en estándares.

Las mediciones por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X fueron realizadas en un sistema SPECS, equipado con un analizador PHOIBOS WAL usando un ánodo de aluminio.

4.2 Reactivos

A continuación, se mencionan las principales características de los reactivos utilizados para la síntesis de las nanoestructuras de ZnO estabilizadas con polímeros.

Acetato de Zinc dihidratado: $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, marca Sigma-Aldrich, pureza $\geq 98\%$, PM=219.5 g/mol, punto de fusión de 237 °C, densidad=1.84 g/cm³.

Hidróxido de sodio: NaOH, marca Sigma-Aldrich de 98% de pureza, PM=40 g/mol.

Poli(óxido de etileno) (PEO): marca Sigma-Aldrich, PM=100,000 g/mol.

Poli(vinilpirrolidona) (PVP): marca Sigma-Aldrich, PM=40,000 g/mol.

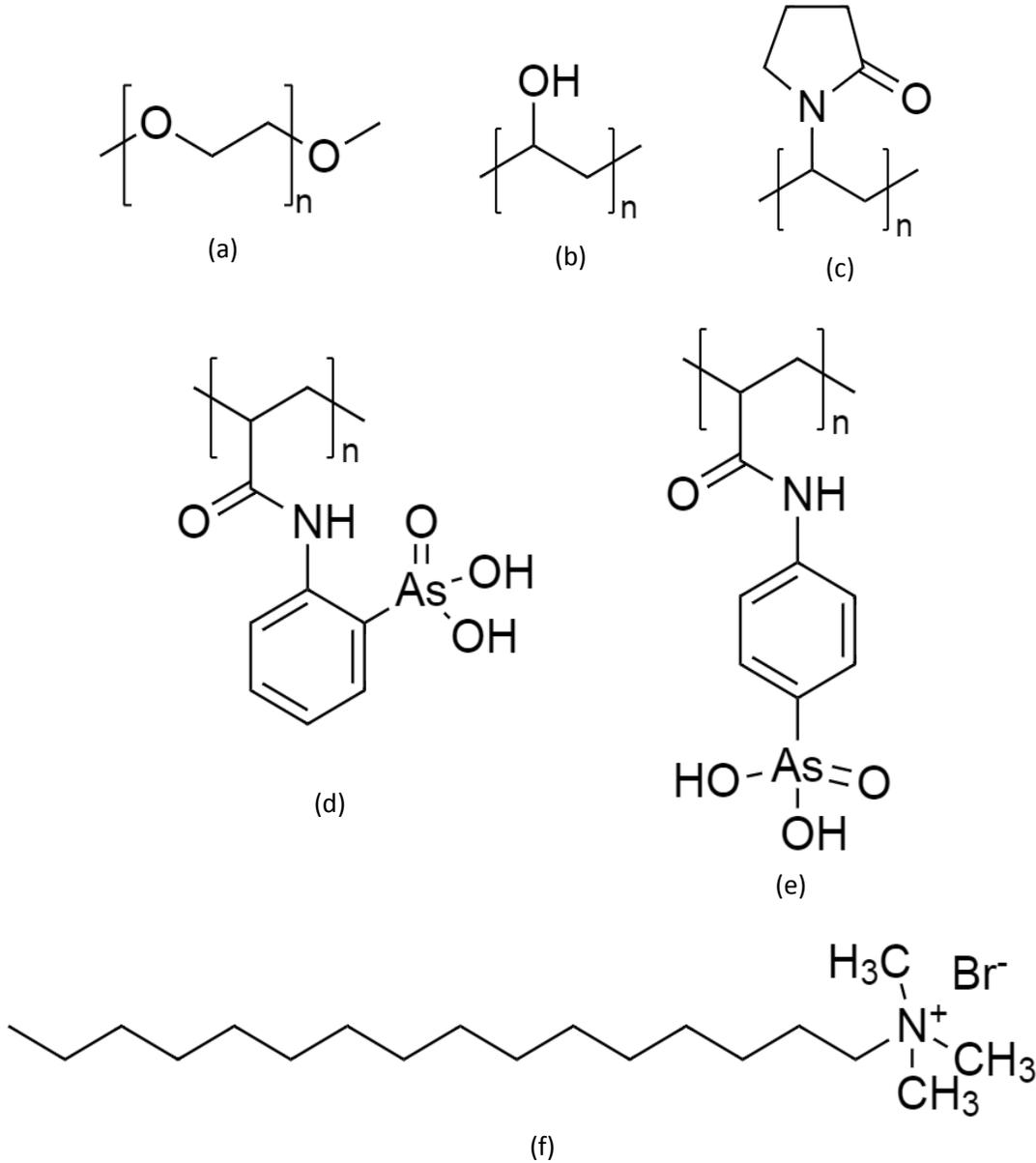
Poli(vinil alcohol) (PVA): marca Sigma-Aldrich, PM=31,000-50,000 g/mol.

Ácido Poli(*p*-acriloilaminofenilarsónico) (Poli(*p*-AAFA)): PM=31,347 g/mol.

Ácido Poli(*o*-acriloilaminofenilarsónico) (Poli(*o*-AAFA)): PM=37,800 g/mol.

Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB): ($C_{19}H_{42}NBr$), $PM=364.45$ g/mol.

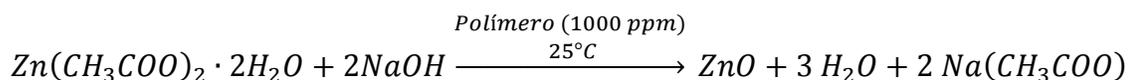
En el esquema 1 se presenta la estructura molecular de los polímeros y surfactante anteriormente mencionados.



Esquema 1. Estructura molecular de los polímeros y surfactante utilizados en la estabilización de las nanoestructuras de ZnO: (a) PEO, (b) PVA, (c) PVP, (d) Poli(*o*-AAFA), (e) Poli(*p*-AAFA) y (f) CTAB

4.3 Síntesis de nanoestructuras cero-dimensionales (0D) de ZnO

Las nanoestructuras cero-dimensionales o nanopartículas de ZnO fueron sintetizadas a través de una variante del método reportado por Ge y colaboradores [40]. En un vaso de precipitado, se disolvieron 0.88 g (0.004 moles) de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ en 80 mL de etanol, bajo agitación magnética y a temperatura ambiente. Al mismo tiempo, en otro vaso se disolvieron 0.42 g (0.010 moles) de NaOH en 80 mL de etanol, también bajo agitación magnética. Por otro lado, se prepararon soluciones de los polímeros PEO, PVP, PVA, Poli(*p*-AAFA) y Poli(*o*-AAFA), con una concentración de 1000 ppm. La solución de polímero (20 ml) se adicionó a la solución de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ bajo fuerte agitación magnética. En seguida la solución de NaOH se adicionó a esta mezcla en el lapso de un minuto y se puso en agitación vigorosa por 20 minutos. Luego, la mezcla se trató por vibración ultrasónica durante 10 minutos. Después de este proceso, se dejó reposar la solución, una vez precipitado el producto sólido fue separado de la solución. El producto se repartió en 6 tubos para centrifuga de 15 mL de capacidad y se lavó con acetona realizando 2 ciclos de centrifugación a aproximadamente 1600 rpm durante 10 minutos cada ciclo, después se realizaron lavados con etanol y agua repitiendo los ciclos de centrifugación. El sólido obtenido fue secado a vacío en una estufa a 90 °C durante dos horas. El mismo procedimiento de síntesis se realizó en ausencia de polímero, obteniendo para este caso un rendimiento del 78%. En el **Esquema 2** se presenta la reacción química general para la obtención de ZnO de acuerdo con nuestra metodología.



Esquema 2. Fórmula general de la síntesis de nanoestructuras de ZnO

4.4 Síntesis de nanoestructuras unidimensionales (1D) de ZnO

La síntesis de las nanoestructuras unidimensionales o nanorodillos de ZnO se llevó a cabo por el método solvotermal mediante el siguiente procedimiento: En un matraz de dos bocas de 250 mL de capacidad equipado con un agitador magnético, un termómetro y un condensador, 200 mg de las nanopartículas de ZnO-polímero obtenidas en el paso anterior se dispersaron en 200 mL de etanol. La mezcla de reacción se sometió a reflujo a una temperatura constante de 70 °C con agitación magnética vigorosa durante 48 h. Posteriormente, el sólido se purificó de la misma manera que las nanopartículas de ZnO. El rendimiento de los nanorodillos de ZnO sin polímero fue del 72 %, que se calculó de la siguiente forma: la cantidad de ZnO obtenida después del tiempo de reflujo se dividió por la cantidad inicial de ZnO en forma de nanopartículas, y el resultado se multiplicó por 100 %. Es importante mencionar que para algunas muestras, fue necesario utilizar tiempos de reacción de 96 o 144 horas para lograr la obtención de las nanoestructuras unidimensionales.

La **Figura 4** muestra el sistema de reacción utilizado para el crecimiento de las nanoestructuras 1D de ZnO.



Figura 4. Sistema de reacción utilizado para el crecimiento de las nanoestructuras de ZnO.

4.5 Síntesis de nanorodillos de ZnO estabilizadas con Poli(*o*-AAFA)-CTAB

En una segunda etapa del trabajo de investigación se sintetizaron nanorodillos de ZnO en presencia de una mezcla polímero-surfactante, la cual fue preparada con 40 ml de solución de Poli(*o*-AAFA) con una concentración de 1000 ppm y 35 ml de una solución de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) con una concentración de 0.057 molar. El procedimiento de síntesis fue el siguiente: En un vaso de precipitados, se disolvieron 0.88 g (0.004 moles) de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 80 mL de etanol. Al mismo tiempo, en otro vaso se disolvieron 0.42 g (0.010 moles) de NaOH en 80 mL de etanol. La solución de Poli(*o*-AAFA)-CTAB se adicionó a la solución de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bajo fuerte agitación magnética. En seguida la solución de NaOH se adicionó a esta mezcla en el lapso de un minuto y la solución resultante se dejó en agitación vigorosa por alrededor de 20 minutos. Luego, la mezcla se trató por vibración ultrasónica por 10 minutos. Finalmente, en un matraz de dos bocas de 250 mL de capacidad equipado con un agitador magnético, un termómetro y un condensador, la solución fue calentada hasta alcanzar el reflujo, aproximadamente a 75 °C, y mantenida a esa temperatura y agitación vigorosa durante 48 horas. Posteriormente, se detuvo el calentamiento y se dejó reposar la solución. Después, fue centrifugada dicha solución durante 10 minutos a 1600 rpm. El producto en forma de un sólido fino de color blanco fue separado del líquido restante y fue lavado con agua desionizada realizando dos ciclos de centrifugación de 10 minutos y 1600 rpm. El producto fue secado a 90 °C en una estufa de vacío, durante 2 horas. Se prepararon también muestras de ZnO-Poli(*o*-AAFA)-CTAB a tiempos de reflujo de 72 y 96 horas. Con el propósito de comparar resultados, se realizó el mismo experimento utilizando como agente estabilizador solamente el surfactante CTAB en las mismas concentraciones y los mismos tiempos de tratamiento solvotermal.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Formación de nanoestructuras 0D de ZnO

Como se mencionó en el desarrollo experimental, la síntesis de nanoestructuras 0D y 1D de ZnO se realizó en presencia de diferentes polímeros, sin embargo, también se realizó la síntesis en ausencia de estos o de algún otro agente de estabilización. Los resultados de ambos experimentos fueron comparados para determinar el efecto de los polímeros sobre las características morfológicas y estabilización de las nanoestructuras.

La **Figura 5** muestra una imagen de TEM de partículas de ZnO preparadas en ausencia de polímero. Se puede observar la presencia de partículas grandes, que se forman por la agregación de partículas más pequeñas. Este resultado muestra que sin agente estabilizante se obtienen nanopartículas de ZnO, las cuales debido a su alta energía superficial continúan interaccionando entre ellas formando agregados con formas irregulares y tamaños de varias decenas de nanómetros.

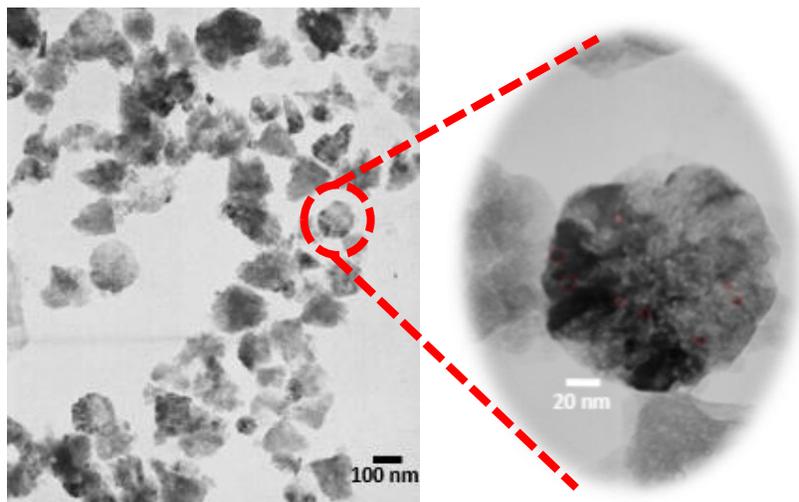


Figura 5. Agregados de nanopartículas de ZnO obtenidos en ausencia de polímero

Sin embargo, en la síntesis de ZnO en presencia de polímero, se encontró un cambio significativo en la morfología y tamaño de las partículas. Por ejemplo, en la **Figura 6** se presentan imágenes de TEM de las nanopartículas de ZnO obtenidas en presencia de PVP. Se puede observar que las nanopartículas formadas tienen un tamaño homogéneo (Figura 6(a)) y aunque están muy próximas unas de otras, no están agregadas (Figura 6(b)). El análisis de la distribución de tamaño indica que las partículas de ZnO obtenidas con el PVP tienen tamaños entre 11 y 17 nm, siendo el tamaño promedio de 14 nm. En cuanto a la forma de las partículas se aprecia que la mayoría son cuasi-esféricas. Lo anterior demuestra que el PVP es un polímero capaz de controlar el tamaño de las partículas, además de servir como estabilizante que evita que las nanopartículas se aglomeren y precipiten.

Siguiendo con el análisis de lo que ocurre con las nanoestructuras de ZnO en presencia de los polímeros, en la **Figura 7** se muestran las imágenes por TEM de las nanoestructuras 0D de ZnO en presencia de PVA. En las imágenes se distinguen nanopartículas de forma semi esférica cuyo tamaño promedio es de 9 nm.

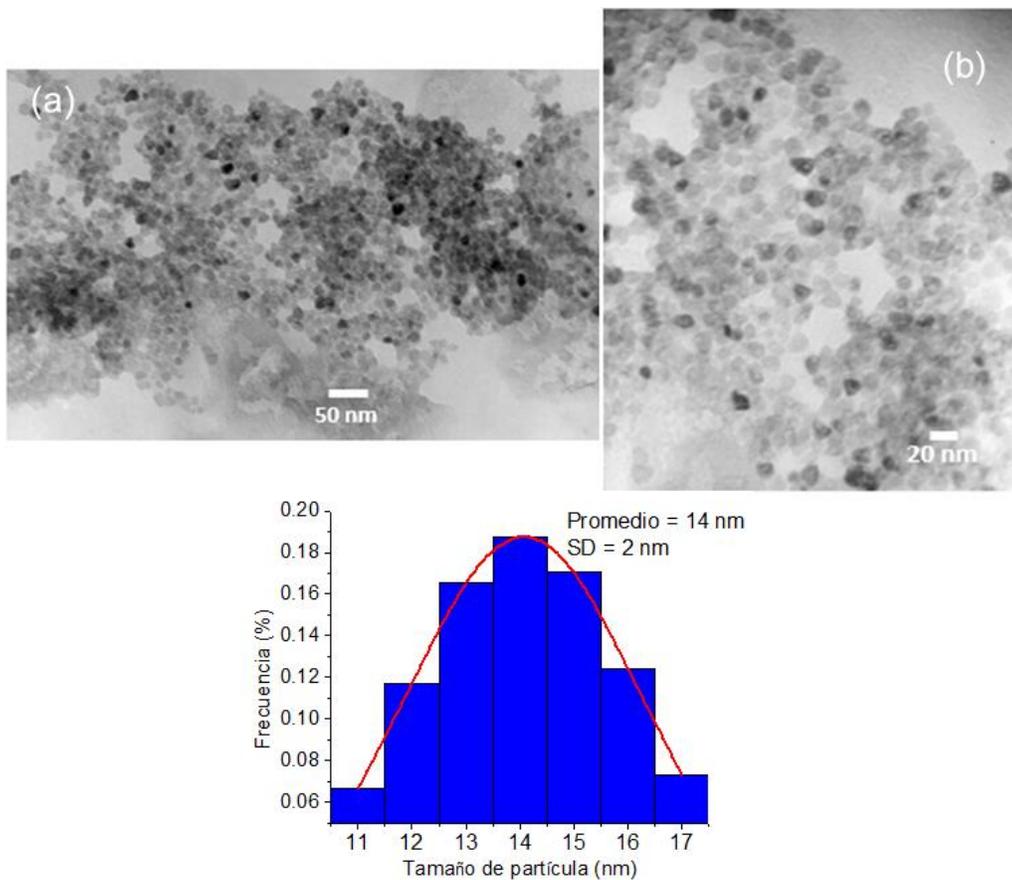


Figura 6. Imágenes de TEM de nanoestructuras 0D de ZnO en presencia de PVP y la distribución de tamaño

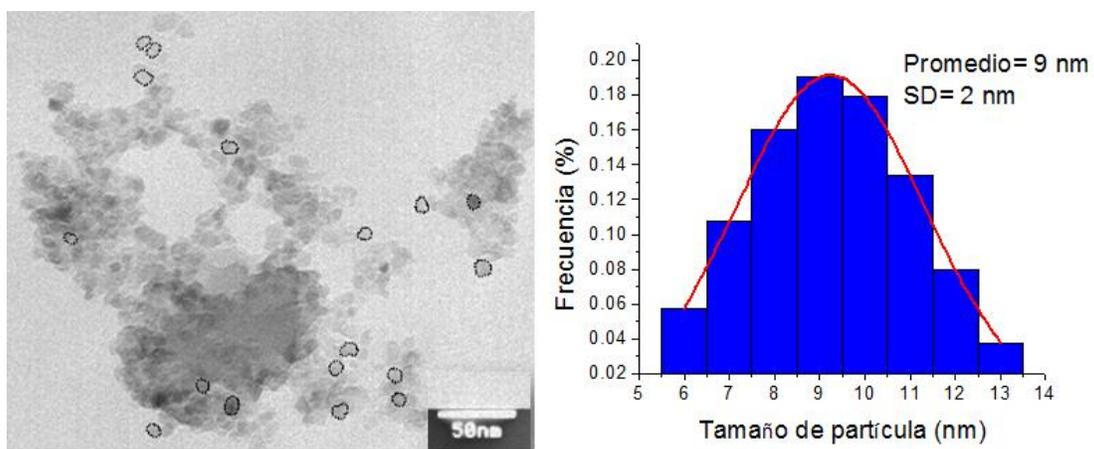


Figura 7. Imágenes de TEM de nanoestructuras 0D de ZnO sintetizadas con PVA y la distribución de tamaño

Se puede observar que al utilizar el polímero PVA, se obtiene un menor tamaño promedio de las nanoestructuras 0D, sin embargo, se aprecia un menor efecto estabilizador, ya que se logra distinguir que las nanopartículas tienden a la aglomeración.

Las nanoestructuras 0D de ZnO sintetizadas en presencia del polímero PEO se muestran en la **Figura 8**. Se puede observar que el tamaño de las nanopartículas es homogéneo (Figura 8(a)). En una ampliación de la imagen de TEM, (Figura 8(b)), se puede observar que la forma de las nanoestructuras es cuasiesférica y en la imagen de alta resolución (Figura 9(c)) es posible observar parte del arreglo cristalino de las nanopartículas. Para estas nanoestructuras se obtuvieron tamaños entre 9 y 16 nm, con un tamaño promedio de 12 nm. El PEO cumple también la función de controlar el tamaño y forma de las nanopartículas de ZnO.

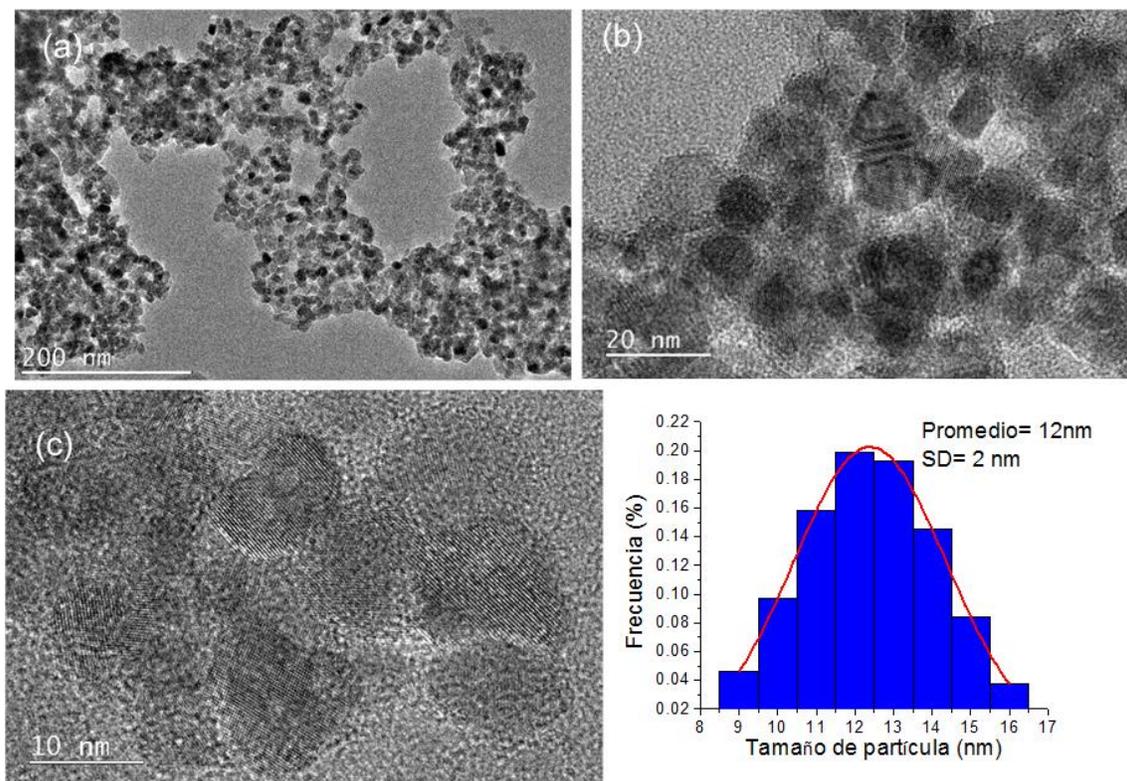


Figura 8. Imágenes de TEM de nanoestructuras 0D de ZnO estabilizadas con PEO y la distribución de tamaño

Las **Figuras 9** y **10** muestran las imágenes de TEM de las nanoestructuras 0D de ZnO en presencia de Poli(*o*-AAFA) y Poli(*p*-AAFA), respectivamente. La Figura 9(b) es una ampliación de la Figura 9(a). Se aprecian nanoestructuras de ZnO con tamaños que van entre los 10 y 24 nm, con un tamaño promedio de 17 nm. La Figura 10(b) a su vez, es una ampliación de la Figura 10(a) en donde se pueden apreciar nanoestructuras semiesféricas de ZnO, con tamaños que van de los 8 a los 20 nm, encontrándose un tamaño promedio de 13 nm.

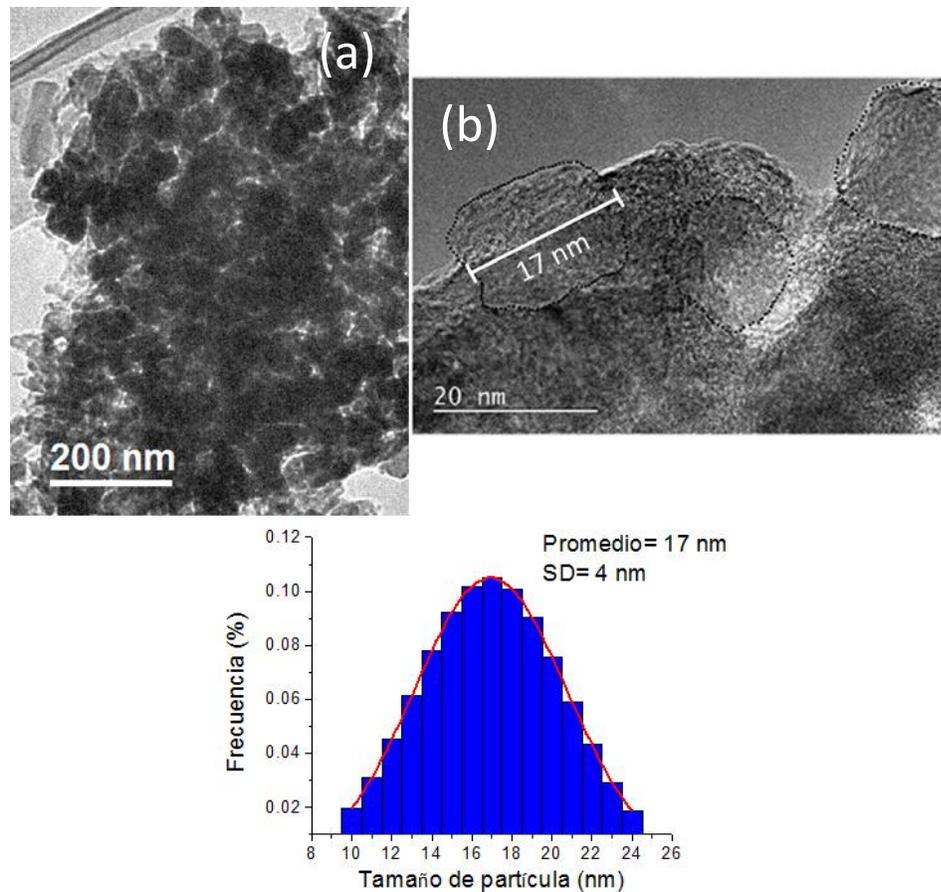


Figura 9. Imágenes de TEM de nanoestructuras 0D de ZnO con Poli(*o*-AAFA) y la distribución de tamaño

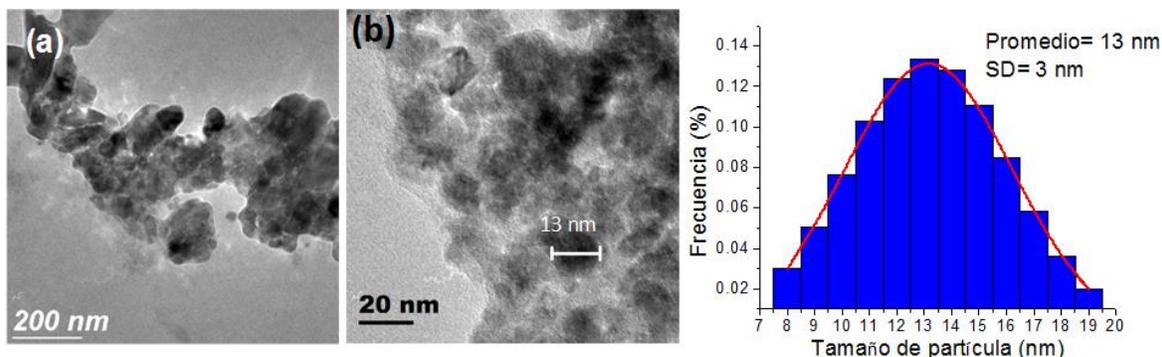


Figura 10. Imágenes de TEM de nanoestructuras 0D de ZnO estabilizadas con Poli(*p*-AAFA) y la distribución de tamaño

Los resultados de TEM muestran que el tamaño promedio de las nanopartículas estabilizadas con el polímero ácido Poli(*o*-AAFA), el cual tienen un peso molecular de 37,800 g/mol, es de 17 nm y disminuye a 14 nm para las nanopartículas estabilizadas con PVP, cuyo peso molecular es de 40,000 g/mol. El tamaño promedio de las nanopartículas que se estabilizaron con Poli(*p*-AAFA), PEO y PVA, fue aún más bajo, es decir de 13, 12 y 9 nm, respectivamente. Estos polímeros tienen pesos moleculares de 31,347, 100,000 y 31,000-50,000 g/mol, respectivamente. Lo anterior indica que la disminución en el tamaño de partícula no es directamente proporcional al aumento en el peso molecular del polímero, sino que también otros factores como la estructura química de los polímeros afecta al tamaño de la partícula. Estos resultados obtenidos para las nanoestructuras 0D de ZnO en presencia de los polímeros, demuestran que el PVP, PVA, PEO, Poli(*p*-AAFA) y Poli(*o*-AAFA) son buenos agentes estabilizadores de nanopartículas de ZnO y logran mantener el tamaño de partícula por debajo de los 20 nm. En cuanto a la forma de las partículas, con todos los polímeros, la forma predominante es cuasi-esférica.

5.2 Formación de nanoestructuras 1D de ZnO

Cuando se intento obtener nanorodillos de ZnO mediante el crecimiento preferencial de nanopartículas de ZnO sin polímero, se encontró que efectivamente ocurre un crecimiento de partículas. Pero este crecimiento no está controlado y se

obtienen partículas con forma hexagonal y de rodillo con tamaños de varios cientos de nanómetros, como se puede observar en las imágenes de TEM de las nanoestructuras de ZnO obtenidas por el tratamiento solvotérmico de partículas de ZnO sin agente estabilizador, mostradas en la **Figura 11**.

Uno de los objetivos de este trabajo fue sintetizar nanoestructuras unidimensionales de ZnO o, dicho en otras palabras, propiciar el crecimiento preferencial de las nanoestructuras de ZnO en presencia de los polímeros mediante el método solvotermal. El primer polímero con el que se observó crecimiento preferencia a las 48 horas de reflujo fue el PVP, por lo cual se decidió repetir el experimento a 96 y luego 144 horas para observar las variaciones en dichos tiempos.

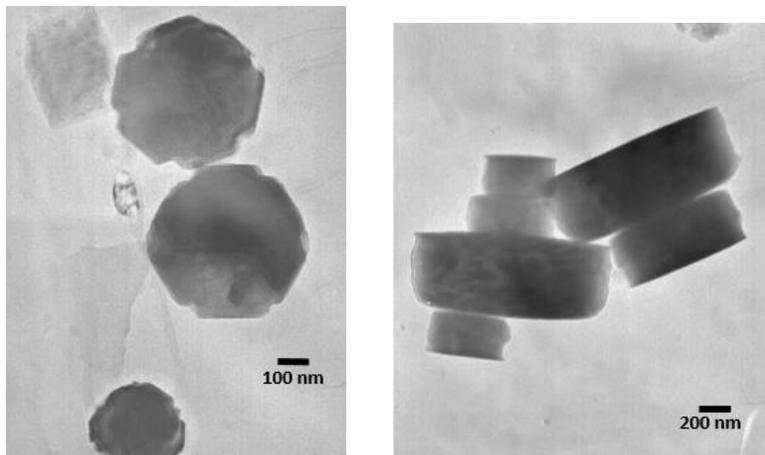


Figura 11. Partículas de ZnO con forma hexagonal y de rodillo obtenidas mediante el tratamiento solvotermal en ausencia de agente estabilizador.

La **Figura 12** muestra las imágenes de TEM de las nanoestructuras 1D de ZnO en presencia de PVP. La Figura 12(a) corresponde a nanoestructuras obtenidas a 48 horas de tratamiento solvotermal. Dichas nanoestructuras presentan forma de rodillo y tienen una longitud de aproximadamente 34.5 nm y un diámetro de 15 nm, lo que nos da una relación longitud/diámetro de 2.3. Las figuras 12(b) y 12(c) corresponden a nanoestructuras sometidas a 96 horas de tratamiento solvotérmico. Aquí también se

aprecia la formación de partículas alargadas con forma de rodillo. Al analizar estas imágenes se determinó una relación longitud/diámetro de 2.7 para los nanorodillos de ZnO a 96 horas de reflujo. La relación longitud/diámetro de estas nanoestructuras es mayor debido al incremento en el tiempo de tratamiento solvotermal. A 144 horas de reflujo, el crecimiento de los nanorodillos fue mayor, quedando sólo su diámetro en el rango nanométrico.

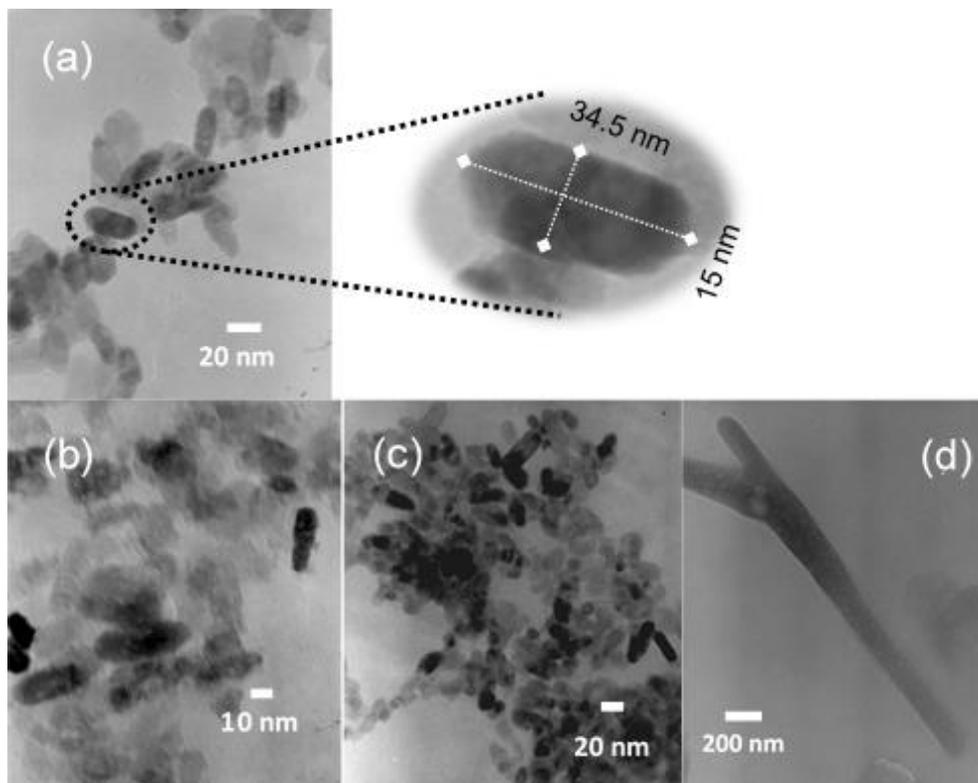


Figura 12. Imágenes de TEM de nanorodillos de ZnO en presencia de PVP a distintos tiempos de tratamiento solvotermal: (a) 48 h, (b) y (c) 96 h y (d) 144 h

La **Figura 13** muestra las imágenes por TEM de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas en presencia de PVA después de 48 horas (Figura 13(a) y (b)) y 96 horas (Figura 13(c)), de tratamiento solvotérmico. A pesar del tiempo de reflujo, no se aprecia ninguna formación de nanorodillos, aunque si hubo crecimiento de las nanoestructuras con respecto a las cero dimensionales, y se siguen observando nanoestructuras cuasi-esféricas. El diámetro de dichas nanoestructuras es aproximadamente de 23 nm. Un

efecto similar se observó para la muestra de ZnO en presencia de PEO, a pesar del tiempo de tratamiento solvotermal, no fue posible obtener nanoestructuras con crecimiento preferencial y las imágenes observadas en TEM carecieron de relevancia por lo cual no son mostradas en este documento.

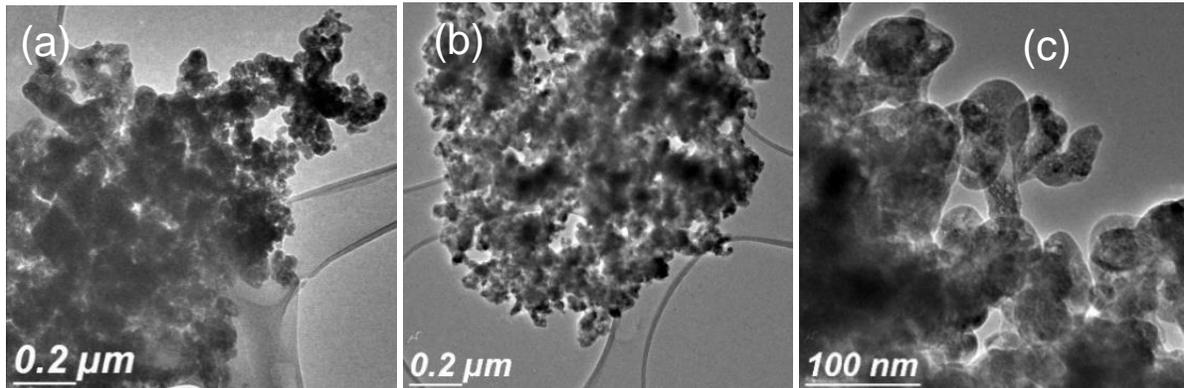


Figura 13. Nanoestructuras de ZnO a 48 (a) y 96 h (b y c) de reflujo en presencia de PVA

En cambio, las nanoestructuras de ZnO 1D a 48 horas de reflujo en presencia de Poli(*o*-AAFA) se muestran en la **Figura 14**. En una imagen de TEM de baja resolución (Figura 14(a)), se puede apreciar una gran cantidad de nanorodillos con un tamaño monodisperso. En la imagen de la Figura 14(b) se puede medir un diámetro aproximado de 37 nm para los nanorodillos de ZnO. Una imagen de alta resolución de TEM (Figura 14(c)) revela que los nanorodillos sintetizados en presencia de Poli(*o*-AAFA) a 48 horas de tratamiento solvotermal, terminan en sus extremos, con punta en forma curva, similar al caso de los nanorodillos sintetizados en presencia de PVP. En otra imagen de alta resolución (Figura 14(d)) se aprecia el arreglo de columnas atómicas, cuya distancia interplanar es de 0.26 nm que corresponde a la distancia que hay entre los planos con índices de Miller (002), lo que indica que el crecimiento de los nanorodillos se lleva a cabo en la dirección [001]. Esto se explica en la siguiente sección.

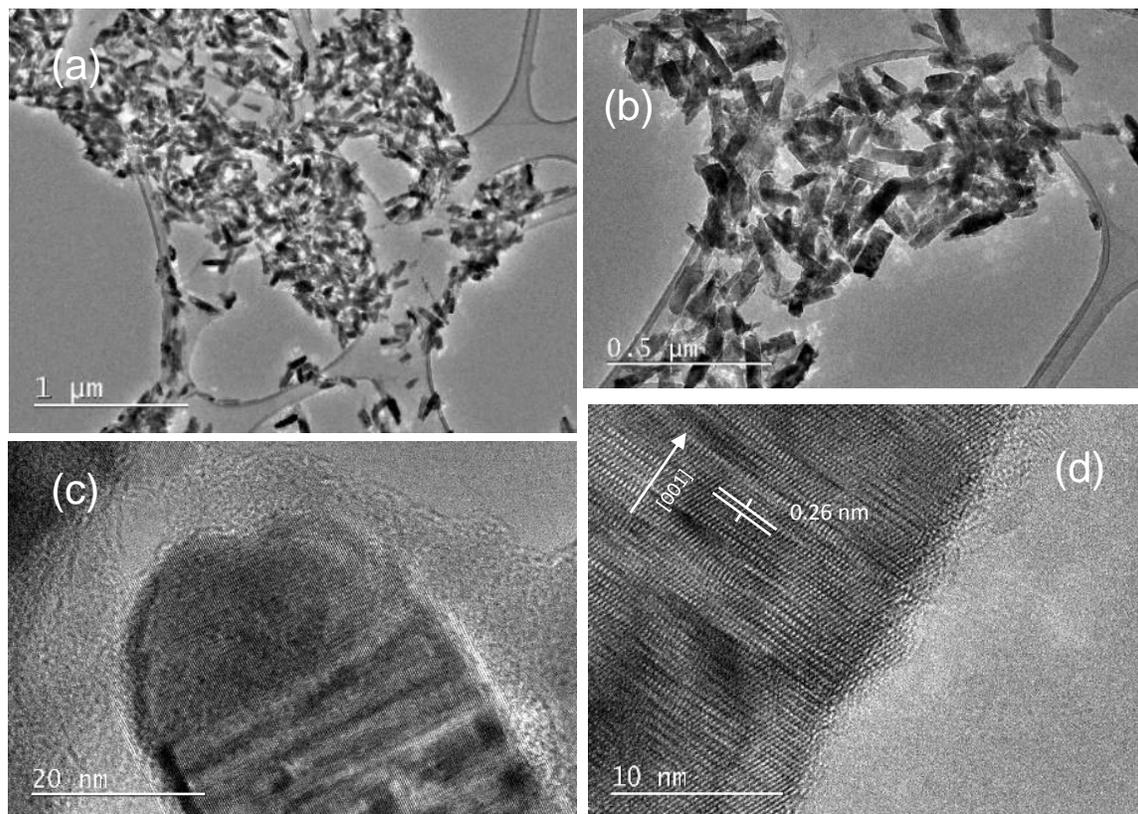


Figura 14. Imágenes de TEM de nanoestructuras 1D de ZnO a 48 h de reflujo en presencia de Poli(o-AAFA)

Las imágenes de TEM de la muestra de ZnO en presencia de Poli(*p*-AAFA) a 48 horas de tratamiento solvotermal se muestran en la **Figura 15**. En este caso, prevalece la presencia de nanopartículas (Figura 15(a)) con forma cuasi-esférica y sólo se aprecia la formación de algunos nanorodillos (Figura 15(b) y (c)). Sin embargo, a 96 horas de reflujo, la formación de una mayor cantidad de nanorodillos es evidente, desde las imágenes de TEM (ver **Figura 16**). El diámetro promedio para los nanorodillos a 96 horas de reflujo fue de 11.5 nm. Además, en la Figura 16(e), que es una imagen de TEM de alta resolución, se observan los planos atómicos de los nanorodillos, la distancia entre esos planos es de 2.6 Å y corresponde a los planos con índices de Miller (002). Lo anterior demuestra que el crecimiento de las nanoestructuras es preferencialmente a lo largo de la dirección [001]. Cabe destacar que a diferencia de los nanorodillos obtenidos en presencia de PVP y Poli(o-AAFA), utilizando Poli(*p*-AAFA),

dichos nanorodillos terminan en sus extremos en punta recta, o plana, lo cual es un cambio significativo en la morfología de las nanoestructuras de ZnO debido a la naturaleza de los polímeros utilizados.

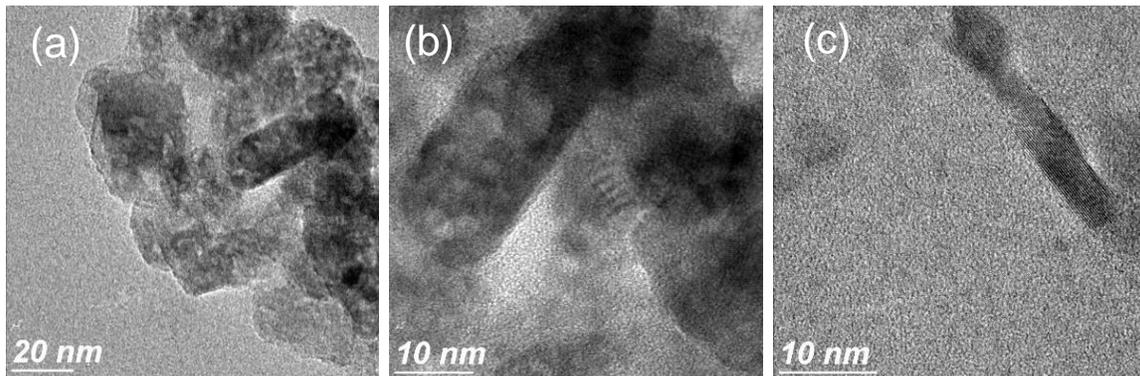


Figura 15. Nanoestructuras de ZnO a 48 h de reflujo en presencia de Poli(*p*-AAFA)

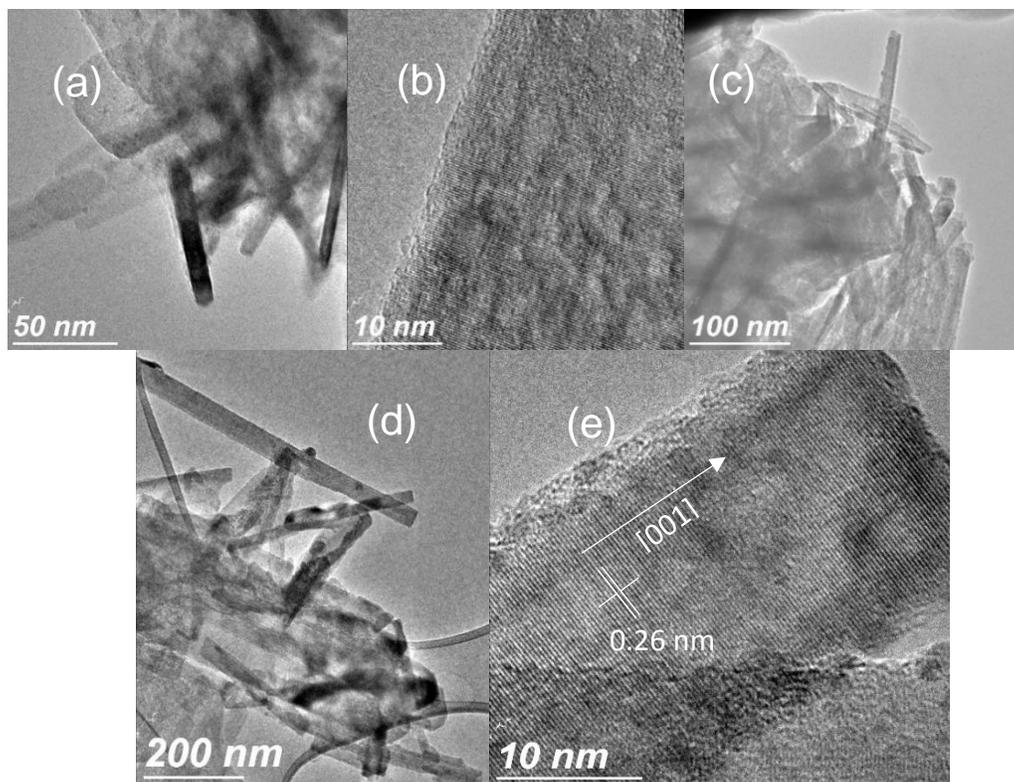


Figura 16. Nanoestructuras 1D de ZnO a 96 h de reflujo en presencia de Poli(*p*-AAFA)

Inicialmente se propuso en la metodología 48 horas de tratamiento solvotérmico, encontrándose buenos resultados al utilizar los polímeros PVP y Poli(*o*-AAFA). Sin

embargo, se observó que en algunos casos fue necesario invertir más tiempo de dicho tratamiento (96 horas) para lograr el objetivo de la formación de los nanorodillos, como fue el caso del polielectrolito ácido Poli(*p*-AAFA). Un cambio notorio que se observó en la morfología de los nanorodillos de ZnO, fue que al utilizar PVP y Poli(*o*-AAFA), los nanorodillos terminan con una forma curva, mientras que al utilizar Poli(*p*-AAFA), la terminación de dichos nanorodillos es de forma plana. Esto podría deberse a la estructura química de los polímeros y a cómo sus grupos funcionales están interaccionando en la superficie de las nanoestructuras. Por otro lado, se observó que al hacer uso de PVA y PEO, a pesar de realizar la síntesis a tiempo de tratamiento térmico de hasta 144 horas, no hubo crecimiento preferencial en las nanoestructuras. Los resultados de TEM revelan que los polímeros PVP, Poli(*o*-AAFA) y Poli(*p*-AAFA) conducen a un crecimiento preferencial de las nanoestructuras de ZnO para formar nanorodillos por el método solvotérmico y tiempos de reflujo de hasta 96 horas. Se encontró que con el Poli(*o*-AAFA) los nanorodillos tienen mayor homogeneidad en su forma y tamaño, además tienen un diámetro mayor (alrededor de 37 nm) que los obtenidos con PVP y Poli(*p*-AAFA) (diámetros no mayores a 20 nm). En cambio, con los polímeros PVA y PEO no se logra un crecimiento en forma de rodillos a ningún tiempo de tratamiento solvotérmico.

5.3 Estudio de la estructura cristalina de nanoestructuras de ZnO y ZnO/polímero

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés), es una herramienta muy eficiente para analizar y determinar la estructura cristalina de los materiales, así como hacer estimaciones del tamaño de cristal y los parámetros de red.

La **Figura 17** muestra el patrón de difracción de rayos X de las nanoestructuras 0D de ZnO sintetizadas sin polímero. El patrón de XRD muestra 12 líneas de difracción en el rango de 2θ de 35 a 85 grados. Mediante la comparación con el patrón de rayos X de la ficha JCPDS Card No. 96-900-4181 de ZnO en fase hexagonal wurtzita, se identificó e indexó el patrón de las nanoestructuras de ZnO. De manera que los picos

observados corresponden a las reflexiones de los planos cristalográficos con índices de Miller: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) y (104), todos pertenecientes a la estructura hexagonal tipo wurtzita de ZnO [49]. Es importante mencionar que el patrón de difracción no muestra picos de alguna otra fase, lo cual indica que el material tiene una alta pureza cristalina.

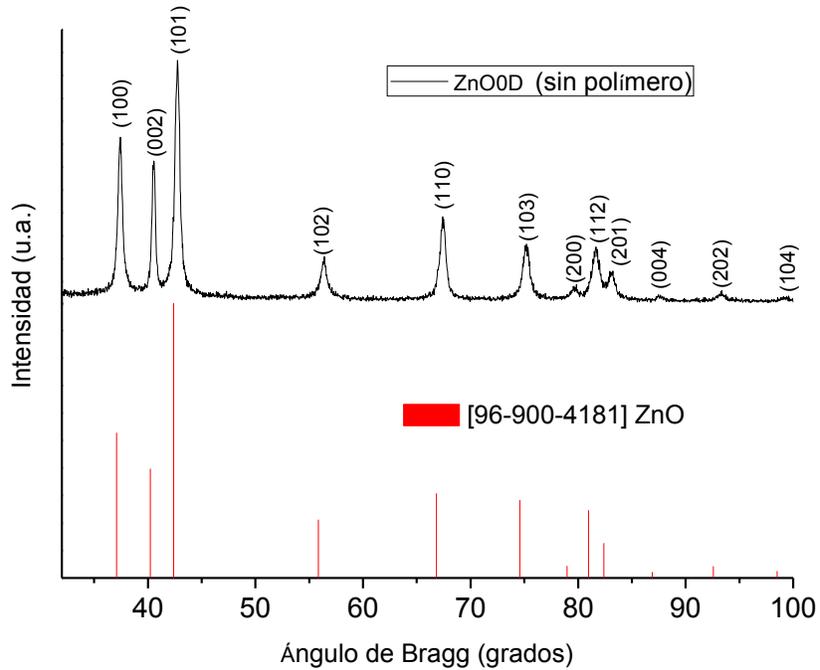


Figura 17. Patrón de difracción de rayos X de ZnO OD sin polímero

El patrón de XRD de las partículas de ZnO obtenidas mediante el método solvotérmico en ausencia de polímero es mostrado en la **Figura 18**. En dicho patrón se puede apreciar que todos los picos pertenecen a la fase hexagonal wurtzita del ZnO. En este caso, los picos están muy bien definidos y son muy agudos lo cual es característico de un material en bulto, lo que concuerda con los resultados observados en TEM, donde las partículas presentaron tamaños del orden de micras, semejándose a un material en bulto. Una característica importante en el patrón es la gran intensidad del pico correspondiente al plano (002), a su vez, también hubo un aumento en la intensidad relativa a los picos correspondientes a los planos con índices de Miller (102)

y (103), lo que revela un crecimiento en varias direcciones de las nanoestructuras de ZnO, de ahí que se hayan observado en TEM imágenes de nanoestructuras con forma hexagonal y de rodillo.

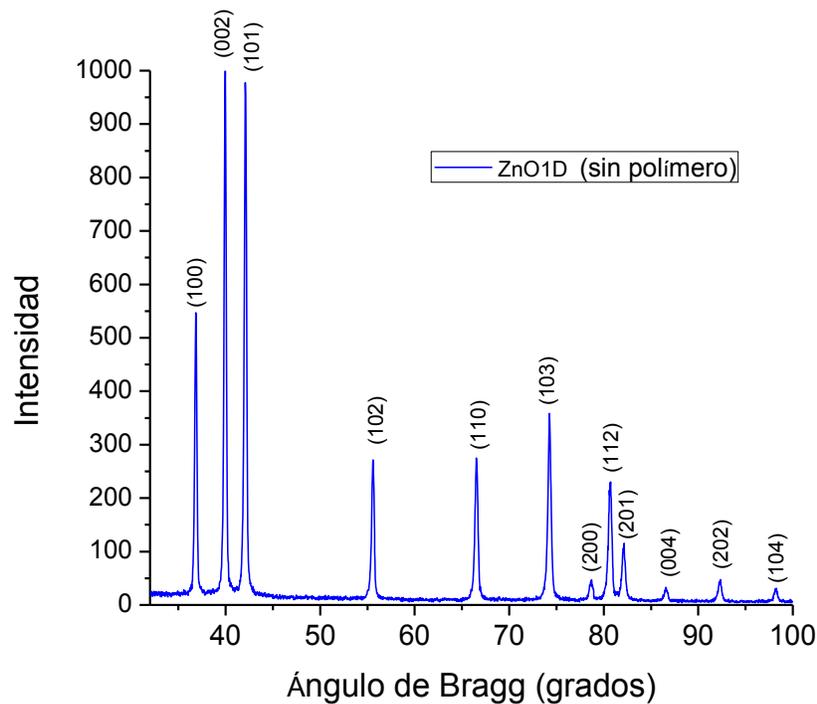


Figura 18. Patrón de difracción de rayos X de ZnO sin polímero después del tratamiento solvotermal

En la **Figura 19** se muestran los patrones de difracción de las nanoestructuras 0D de ZnO obtenidas por el método hidrotérmico en presencia de los polímeros PVP, PVA, PEO, Poli(*p*-AAFA) y poli(*o*-AAFA). En todos los patrones de difracción se puede apreciar un ensanchamiento de los picos, en comparación con los patrones obtenidos para el ZnO sin polímero. Se sabe que el ensanchamiento de los picos es característico de sistemas en tamaño nanométrico, en general, a menor tamaño de cristal mayor es el ensanchamiento de los picos de difracción [50]. Todos los patrones muestran las líneas de difracción de la fase hexagonal wurtzita de ZnO, correspondientes a las reflexiones de los planos anteriormente descritos. Todos los patrones presentan ensanchamiento en sus picos de difracción, aunque en diferente proporción. Este ensanchamiento es

una evidencia de que el ZnO obtenido presenta tamaño nanométrico, como ya se mostró en los resultados de TEM.

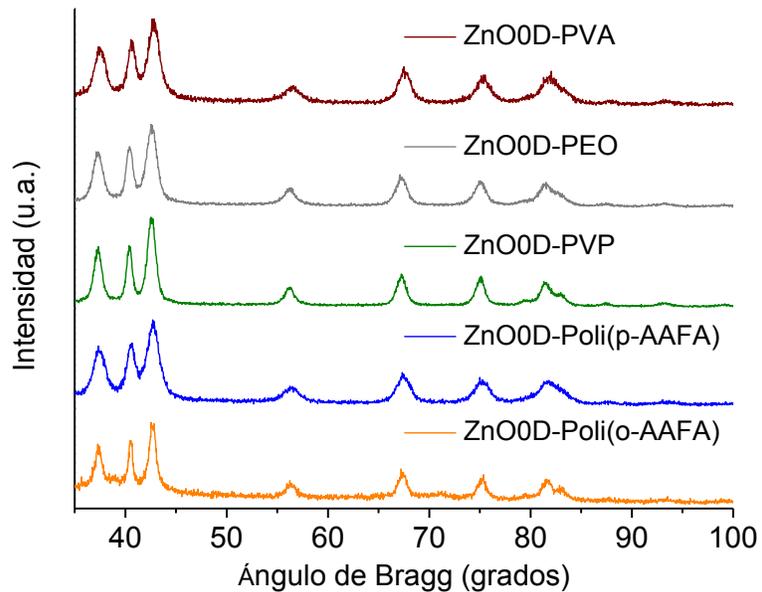


Figura 19. Patrones de XRD de nanoestructuras 0D de ZnO estabilizadas con diferentes polímeros.

Los patrones de difracción de las nanoestructuras 1D de ZnO obtenidas en presencia de PVP y con diferente tiempo de tratamiento solvotérmico se muestran en la **Figura 20**. Se observa que conforme aumenta el tiempo de tratamiento solvotérmico en las nanoestructuras 1D, los picos se van definiendo mejor, se reduce el ensanchamiento de los picos y se aprecia un crecimiento preferencial a lo largo del plano con índices de Miller (002). Estos resultados concuerdan muy bien con lo observado en microscopía electrónica de transmisión, donde se encontró que los nanorodillos de ZnO con PVP cada vez son más alargados, conforme aumenta el tiempo de reflujo.

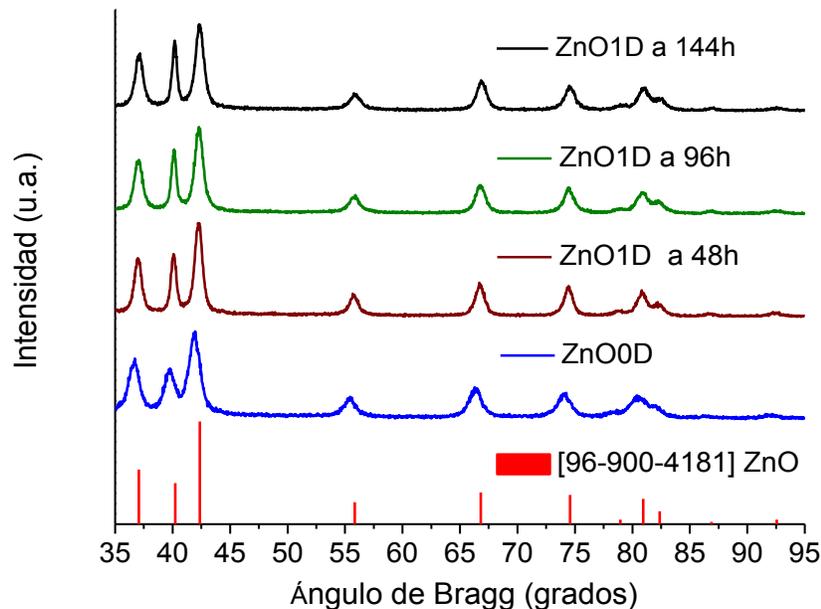


Figura 20. Patrones de XRD de nanoestructuras de ZnO 0D y ZnO 1D a tres tiempos de reflujo, sintetizadas en presencia de PVP. Se muestra también la ficha con la que se indexaron dichos patrones.

La **Figura 21** muestra los patrones de difracción de las nanoestructuras 1D de ZnO obtenidas con los diferentes polímeros después de 48 horas de tratamiento solvotérmico y la **Figura 22** muestra los patrones de difracción para las nanoestructuras sometidas a 96 horas de reflujo. Una vez más se puede apreciar que todas las líneas de difracción corresponden a la fase hexagonal wurtzita de ZnO. Los índices de Miller de los planos que provocaron las reflexiones son los mismos que se mencionaron en los patrones anteriores. Con todos los polímeros se obtuvieron patrones con un apreciable ensanchamiento en los picos de difracción, sin embargo, comparado con los patrones de ZnO 0D con polímero, los picos son más agudos y definidos. La intensidad relativa del pico correspondiente al plano con índices de Miller (002) aumentó para los casos en que se utilizó PVP, Poli(*o*-AAFA) y Poli(*p*-AAFA) al aumentar el tiempo de tratamiento solvotérmico. Para los casos en que se ocupó PVA y PEO dicha intensidad relativa no tuvo cambios significativos. Esto confirma el hecho de que no en

todas las muestras se obtuvo un crecimiento preferencial de las nanoestructuras en la dirección adecuada para formar nanorodillos.

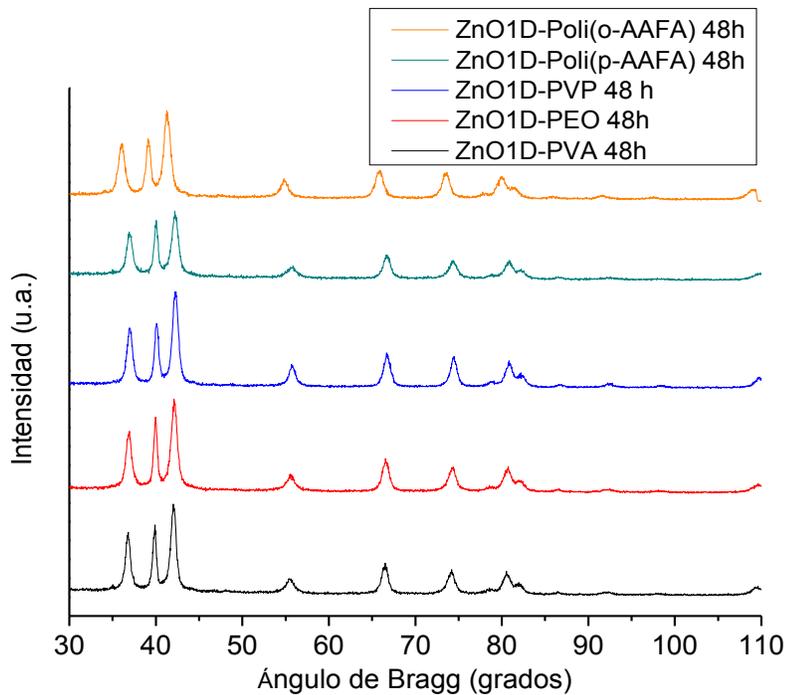


Figura 21. Patrones de XRD de nanoestructuras 1D de ZnO a 48 horas de tratamiento solvotermal en presencia de los diferentes polímeros.

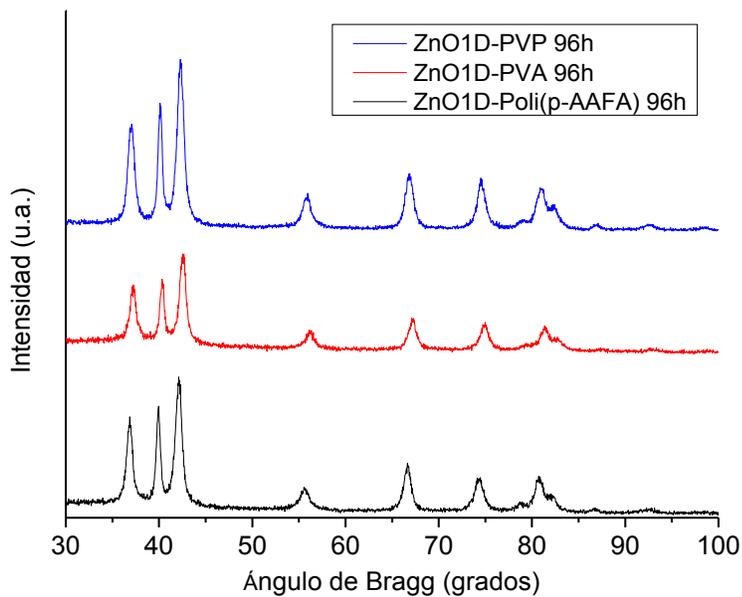


Figura 22. Patrones de XRD de nanoestructuras de ZnO a 96 horas de tratamiento solvotermal en presencia de diferentes polímeros.

5.3.1 Tamaño de cristal y cambios en los parámetros de red

Mediante los patrones de difracción de rayos X, es posible calcular el tamaño de cristal de las nanoestructuras. Para realizar dicho cálculo, se utilizó la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Donde k es la constante de proporcionalidad de Scherrer, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es el ancho medio del pico de difracción y θ es el ángulo de difracción [51]. Para los cálculos se utilizó el pico característico perteneciente al plano con índices (002), un valor de 0.94 para k y $\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$. Para las nanoestructuras 0D de ZnO se obtuvieron los siguientes valores de tamaño de cristal: 17.05, 7.98, 9.99, 10.69 y 9.45 nm, para las muestras en presencia de Poli(*o*-AAFA), Poli(*p*-AAFA), PVA, PEO y PVP respectivamente. Los valores del tamaño de cristal de todas las muestras se presentan en la **Tabla 1**.

De los patrones anteriormente presentados se puede apreciar que existen ciertos corrimientos en los valores de 2θ en donde se presenta la difracción, lo cual sugiere cambios en los parámetros de red. Utilizando las siguientes ecuaciones [52], se calculó el valor de los parámetros de red

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (2)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (3)$$

En estas ecuaciones λ es la longitud de onda de la radiación, para nuestro caso $\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$ (Co-K α 1). El parámetro a se calculó usando el ángulo θ correspondiente al plano con índices de Miller (100) y el parámetro c utilizando el ángulo θ del plano (002) [53], ambos tomados de los patrones de difracción experimentales. Para la muestra de ZnO0DPVP se obtuvieron los valores para a y c de 3.2776 \AA y 5.2479 \AA , respectivamente. Para las muestras 1D de ZnO en presencia de PVP se encontraron

los siguientes valores de a y c : 3.2790 Å y 5.2501 Å para la muestra a 48 horas de reflujo, 3.2454 Å y 5.2075 Å para las nanoestructuras sometidas a 96 horas de reflujo y 3.2428 Å y 5.2037 Å para las nanoestructuras a 144 horas de reflujo. Los valores de los parámetros a y c de todas las muestras se presentan en la **Tabla 2**.

Observando la posición de los picos de difracción de las nanoestructuras de ZnO en ausencia de polímero, se observa que las posiciones de los picos de difracción tienen prácticamente las mismas posiciones que la ficha con la que se indexó, con lo que se puede determinar que no hay modificaciones en los parámetros de red de las muestras cero dimensionales y unidimensionales de ZnO, ambas en ausencia de polímero. De acuerdo con los resultados y considerando que los parámetros de red para el ZnO en bulto son de 3.2494 Å y 5.2038 Å para a y c respectivamente [20], se puede determinar que existen tensiones y compresiones en la red de los nanocristales de ZnO cuando están en presencia de los polímeros. La tensión de la red es una medida de la distribución de las constantes de red, que surgen de las imperfecciones del cristal, como la dislocación de la red. Otras fuentes de tensión son la unión triple del límite de grano, las tensiones de contacto o de sinterización, las fallas de apilamiento, las tensiones de coherencia, etc [54]. Asumimos que los polímeros, al interactuar con la superficie de las nanoestructuras de ZnO, están ejerciendo fuerzas que provocan que la red se tense o se comprima.

Tabla 1. Valores de tamaño de cristal de las muestras de ZnO 0D y 1D en presencia de los polímeros

Muestra	Tamaño de Cristal (nm)
ZnO0DPVP	9.45
ZnO0DPoli(<i>p</i> -AAFA)	7.98
ZnO0DPoli(<i>o</i> -AAFA)	17.05
ZnO0DPVA	9.99
ZnO0DPEO	10.69
ZnO1DPVP 48h	14.60
ZnO1DPoli(<i>p</i> -AAFA) 48h	13.36
ZnO1DPoli(<i>o</i> -AAFA) 48h	16.06
ZnO1DPVA 48h	17.80
ZnO1DPEO 48h	14.61
ZnO1DPVP 96h	13.38
ZnO1DPoli(<i>p</i> -AAFA) 96h	14.57
ZnO1DPVA 96h	14.61
ZnO1DPVP 144h	13.36

Tabla 2. Valores de los parámetros de red de las muestras de ZnO 0D y 1D en presencia de los polímeros y en bulto

Muestra	Parámetros de red	
	a(Å)=3.2494	c(Å)=5.2038
ZnO0DPVP	3.2776	5.2479
ZnO0DPoli(<i>p</i> -AAFA)	3.2234	5.1460
ZnO0DPoli(<i>o</i> -AAFA)	3.2300	5.1597
ZnO0DPVA	3.2197	5.1525
ZnO0DPEO	3.2474	5.2111
ZnO1DPVP 48h	3.2790	5.2501
ZnO1DPoli(<i>p</i> -AAFA) 48h	3.2572	5.2211
ZnO1DPoli(<i>o</i> -AAFA) 48h	3.3338	5.3362
ZnO1DPVA 48h	3.2708	5.2399
ZnO1DPEO 48h	3.2597	5.2299
ZnO1DPVP 96h	3.2454	5.2075
ZnO1DPoli(<i>p</i> -AAFA) 96h	3.2631	5.2336
ZnO1DPVA 96h	3.2277	5.1827
ZnO1DPVP 144h	3.2428	5.2037

Al analizar el efecto de los polímeros Poli(*o*-AAFA) y Poli(*p*-AAFA) en los parámetros de red de las nanoestructuras de ZnO, es evidente que tales polímeros provocan una contracción de la red cristalina de las nanopartículas 0D de ZnO. Sin embargo, cuando las nanopartículas 0D de ZnO conteniendo los polímeros Poli(*o*-AAFA) y Poli(*p*-AAFA) se trata solvotérmicamente, para propiciar el crecimiento preferencial del ZnO, la red cristalina tiende a expandirse y a medida que el tiempo de tratamiento aumenta la expansión de la red también aumenta. Un efecto contrario se observa en las nanopartículas 0D de ZnO con PVP, ya que la presencia del polímero provoca que los parámetros *a* y *c* de la red cristalina del ZnO aumenten con respecto a ZnO sin polímero, pero a medida que aumenta el tiempo de tratamiento solvotérmico, la red de las nanoestructuras de ZnO con PVP tiende a contraerse. Al utilizar PVA, se observa que conforme aumenta el tiempo de reflujo, la red cristalina tiene un comportamiento irregular en sus parámetros de red, ya que las nanopartículas de ZnO con este polímero, comienzan con una compresión de red, a 48 horas de tratamiento solvotérmico esta red se expande, pero a las 96 horas, vuelve a presentarse una compresión en la red cristalina. Al usar PEO, se parte de una contracción en la red cristalina en el parámetro *a* y una expansión en el parámetro *c*, para las nanopartículas de ZnO y al aumentar el tiempo de tratamiento solvotermal, la red se expande. A partir de estos resultados, una posible explicación es que la estabilización de las nanopartículas de ZnO con los polielectrolitos Poli(*o*-AAFA) y Poli(*p*-AAFA) se produce a través de efectos electrostáticos y estéricos. La estabilización electrostática implica interacciones de la superficie de las nanopartículas con el grupo ácido arsónico, mientras que la estabilización estérica se debe a la absorción de las grandes cadenas de polielectrolitos en la superficie de las nanopartículas. Por esta razón, el alto número de grupos de ácido arsónico que interactúan con la superficie, produce una compresión en la red cristalina. Con el tratamiento solvotérmico, las cadenas poliméricas tienden a alargarse, y un número menor de grupos de ácido arsónico interactúa con las nanoestructuras de ZnO. Esto produce que la red cristalina tiende a expandirse durante el tratamiento solvotérmico. Por otro lado, el PVP solo realiza una estabilización estérica, como también sucede al hacer uso de los polímeros PVA y PEO. Este tipo de

tensiones o compresiones, consideramos que podrían estar afectando las propiedades ópticas de las nanoestructuras de ZnO, situación que se analiza a continuación.

5.4 Propiedades ópticas de nanoestructuras de ZnO y ZnO/polímero

5.4.1 Cálculo de la energía de la banda prohibida

La espectroscopía de absorción UV-Vis es una técnica usualmente utilizada para examinar las propiedades ópticas de materiales semiconductores con tamaño nanométrico. En nuestro caso, con la espectroscopía UV-Vis se obtuvo información muy útil para determinar la energía de la banda prohibida o el gap óptico de las nanoestructuras 0D y 1D de ZnO.

La **Figura 23** muestra los espectros de absorción UV-Visible de las nanoestructuras 0D y 1D de ZnO obtenidas en ausencia de polímero. Se observa que el espectro de absorción para las nanoestructuras 0D tiene un máximo de absorbancia en 366 nm y para la muestra de ZnO 1D, dicho máximo de absorción se presenta a 377 nm, muy cerca del valor de 380 nm reportado para ZnO en bulto [55]. Dicha absorción se debe a la transición electrónica que se llevan a cabo por la excitación de los electrones que se encuentran en la banda de valencia y son promovidos a la banda de conducción del semiconductor. El efecto hipsocrómico (desplazamiento hacia menores longitudes de onda) que se aprecia en el espectro de las nanoestructuras 0D con respecto al valor de ZnO en bulto, se debe a efectos de tamaño de las partículas, ya que, a pesar de que esta muestra se compone de aglomerados, dichos aglomerados se conforman de partículas más pequeñas de tamaño nanométrico. El efecto hipsocrómico es muy pequeño en el caso de las nanoestructuras 1D en ausencia de polímero, ya que en este caso las nanoestructuras crecieron bastante y por lo tanto prácticamente se obtiene el comportamiento de ZnO en bulto.

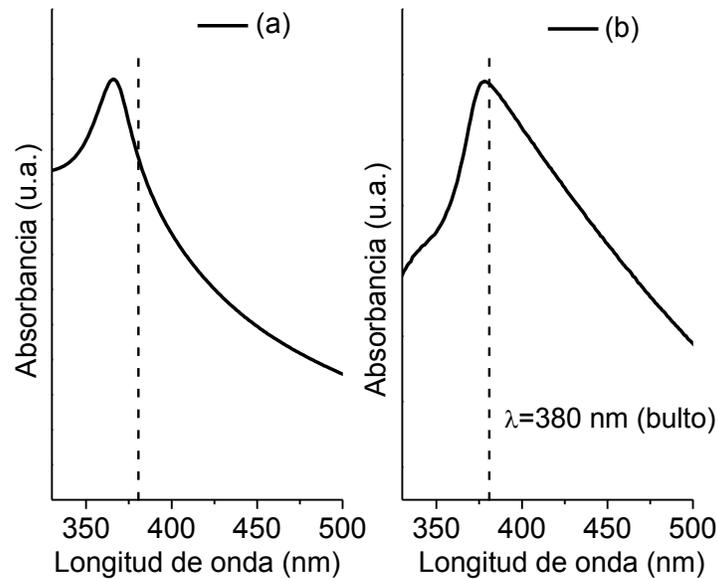


Figura 23. Espectros UV-Visible de nanoestructuras de ZnO en ausencia de polímero (a) y ZnO después del tratamiento solvotérmico también en ausencia de polímero (b)

Por otro lado, la **Figura 24** muestra los espectros de absorción UV-Visible de las nanoestructuras 0D y 1D de ZnO obtenidos con el PVP. Se pueden observar que el máximo de absorción se localiza en 339.9, 346.7, 349.2 y 352.3 nm, para los espectros de ZnO 0D y ZnO 1D a 48, 96 y 144 horas de reflujó, respectivamente. En este caso, es más evidente el efecto hipsocrómico en los espectros de absorción UV-Visible de las nanoestructuras, siendo mayor en el ZnO 0D. Dicho fenómeno se debe a efectos de confinamiento, como consecuencia de la reducción del tamaño de cristal [56]. Para las muestras de ZnO 1D, se observa que conforme incrementa el tiempo de reflujó, el tamaño de las nanoestructuras aumenta y el valor de la longitud de onda del máximo de absorción también va aumentando, debido a que el tamaño de los rodillos es cada vez mayor.

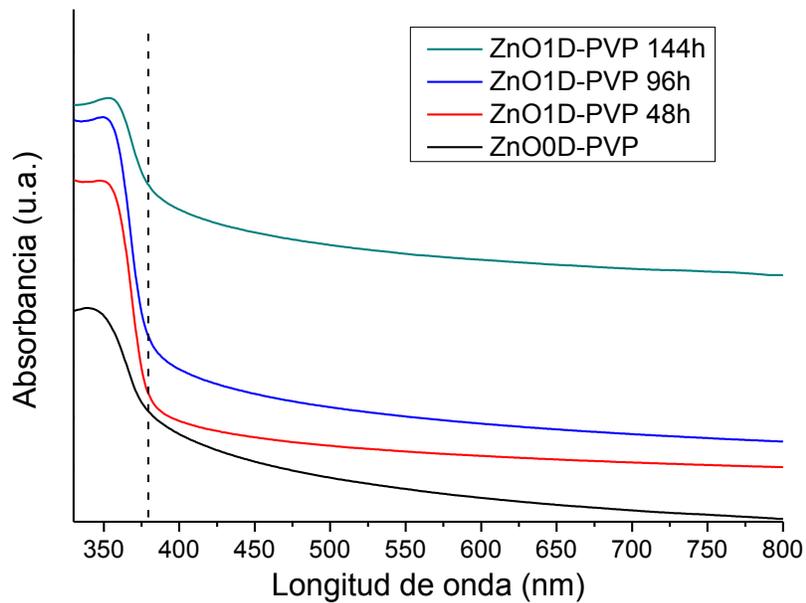


Figura 24. Espectros de absorción UV-Visible de las nanoestructuras 0D y 1D de ZnO estabilizadas con PVP

Las **Figuras 25 y 26** muestran los espectros UV-Visible de las nanoestructuras 0D y 1D de ZnO obtenidas con los diferentes polímeros. En los espectros de las nanoestructuras 0D se aprecian los máximos de absorción en 339.8, 344.8, 346.7, 349.3 y 356 nm para las nanoestructuras 0D en presencia de los polímeros PVP, PEO, PVA, Poli(*p*-AAFA) y Poli(*o*-AAFA), respectivamente. Así mismo se observa un valor máximo de absorción en 346.7, 349, 351.5, 350.9 y 350.1 nm correspondiendo a las nanoestructuras 1D de ZnO a 48 horas de reflujo en presencia de PVP, PEO, PVA, Poli(*p*-AAFA) y Poli(*o*-AAFA), respectivamente. Es claro, que el efecto hipsocrómico se sigue presentando en todos los espectros indicando con ello que los polímeros están ayudando a controlar el crecimiento de las nanoestructuras, manteniéndolas en un tamaño nanométrico. El hecho de que se aprecie una sola banda de absorción en la región visible indica que los polímeros son transparentes en el rango de 400-800 nm.

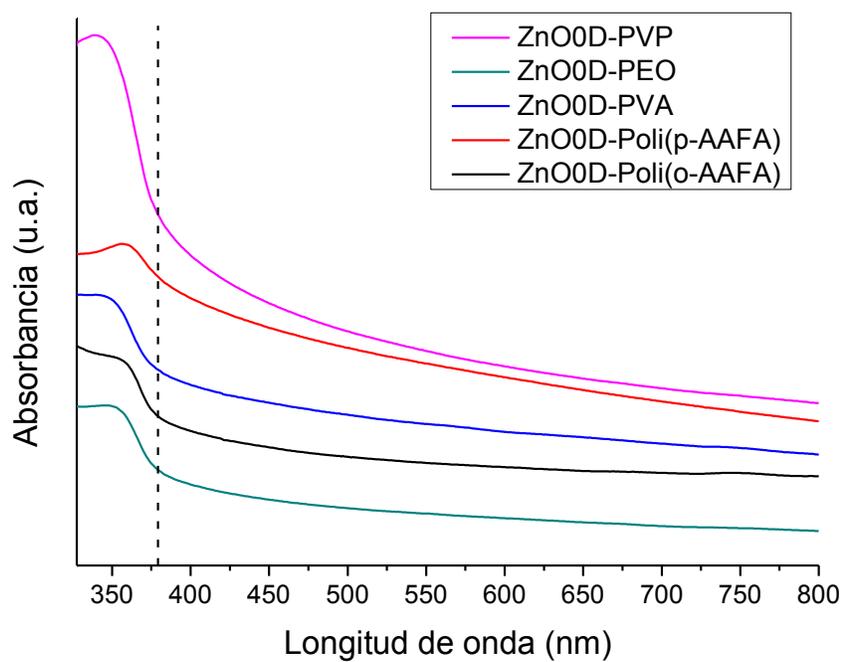


Figura 25. Espectros de absorción UV-Visible de las nanoestructuras 0D de ZnO estabilizadas con diferentes polímeros

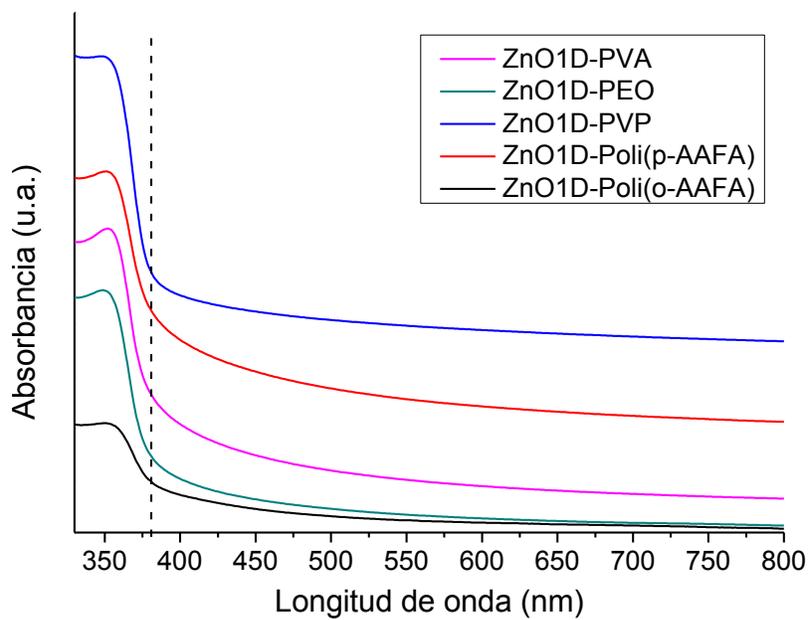


Figura 26. Espectros UV-Vis de nanoestructuras 1D de ZnO estabilizadas con diferentes polímeros, después del tratamiento solvotermal durante 48 h

Las transiciones ópticas en las nanoestructuras de ZnO pueden ser entendidas fácilmente determinando la energía del gap óptico mediante el gráfico de Tauc, utilizando la siguiente expresión:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (4)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, B es un parámetro que depende de la probabilidad de transición interna de bandas, $h\nu$ es la energía del fotón incidente, E_g es la energía de gap óptico y n es un índice que caracteriza la naturaleza de las transiciones electrónicas que causan la absorción óptica. n puede tomar valores de 1/2, 3/2, 2 y 3 para transiciones directas, directas prohibidas, indirectas e indirectas prohibidas, respectivamente [57]. Para este estudio se utilizó el valor de 1/2 para n , ya que en el ZnO ocurren transiciones directas entre las bandas de energía [58-60].

Haciendo uso de los datos obtenidos mediante la espectroscopía UV-Visible, se realiza un tratamiento numérico para obtener el gráfico de Tauc. La **Figura 27** muestra la relación entre $(\alpha h\nu)^2$ como una función de la energía del fotón incidente ($h\nu$) para las nanoestructuras de ZnO en presencia de PVP tanto 0D como 1D a los diferentes tiempos de reflujó. Al hacer una extensión de la curva hacia el valor $(\alpha h\nu)^2 = 0$, podemos encontrar el valor de la energía del gap óptico de los nanocompósitos.

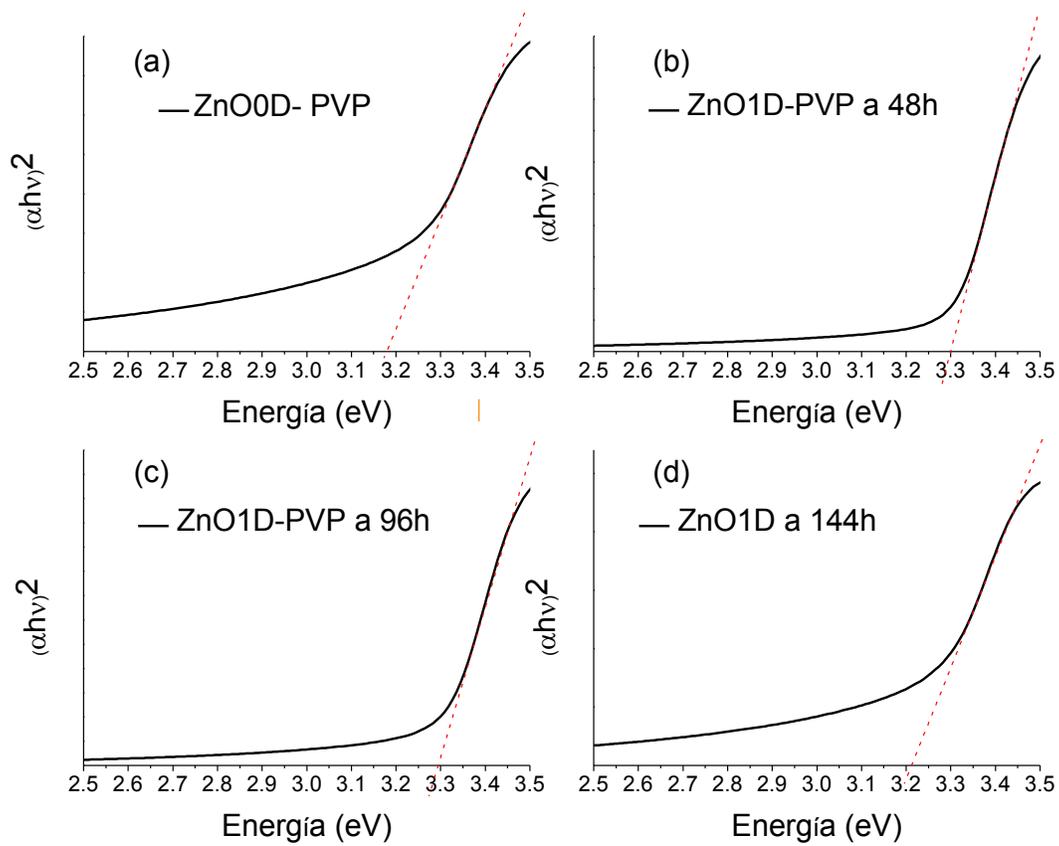


Figura 27. Gráfico de Tauc para nanoestructuras de ZnO en presencia de PVP: a) ZnO0D, b) ZnO1D a 48 h, c) ZnO1D a 96 h, d) ZnO1D a 144 h de tratamiento solvotermal.

Las **Figuras 28 - 30** muestran el gráfico de Tauc para las nanoestructuras de ZnO en presencia de los demás polímeros tanto 0D como 1D a los diferentes tiempos de tratamiento solvotérmico.

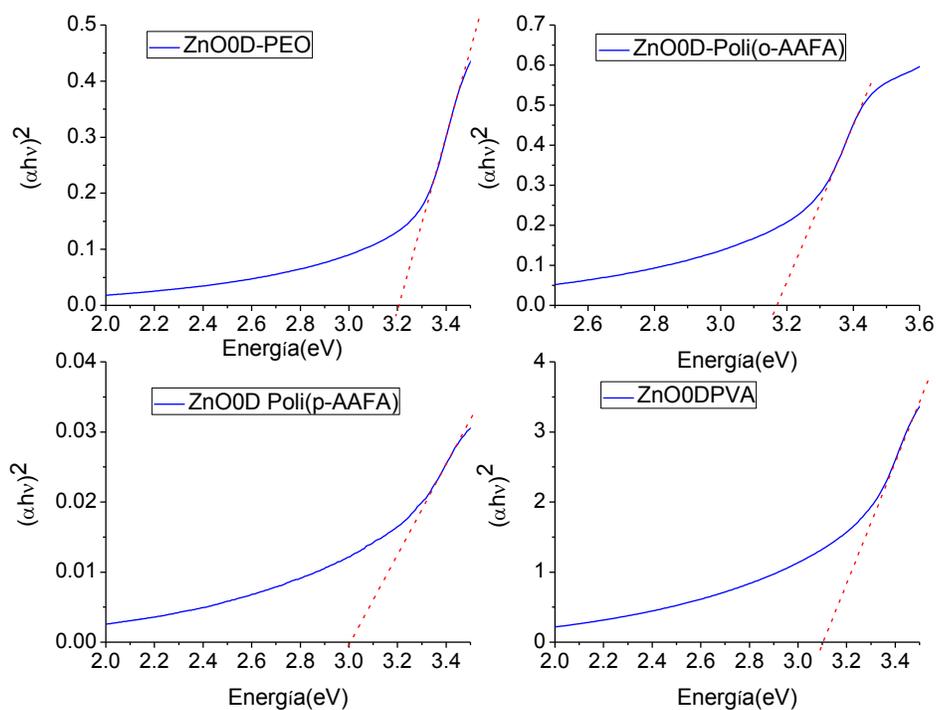


Figura 28. Gráfico de Tauc para nanoestructuras 0D de ZnO en presencia de PEO, Poli(o-AAFA), Poli(p-AAFA) y PVA.

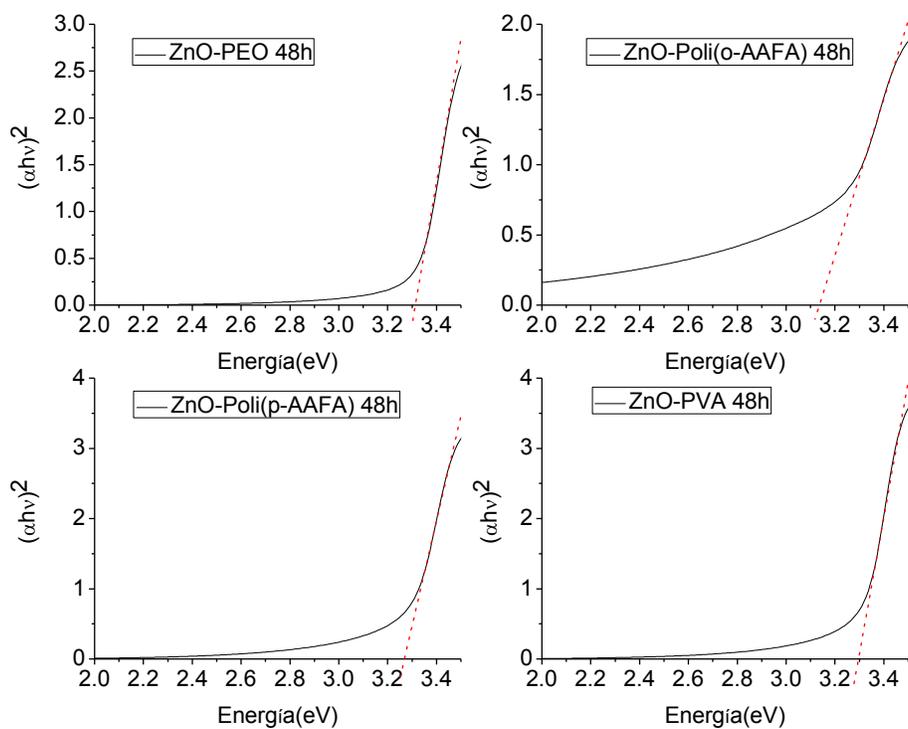


Figura 29. Gráfico de Tauc para nanoestructuras de ZnO en presencia de PEO, Poli(o-AAFA), Poli(p-AAFA) y PVA a 48 horas de tratamiento solvotermal.

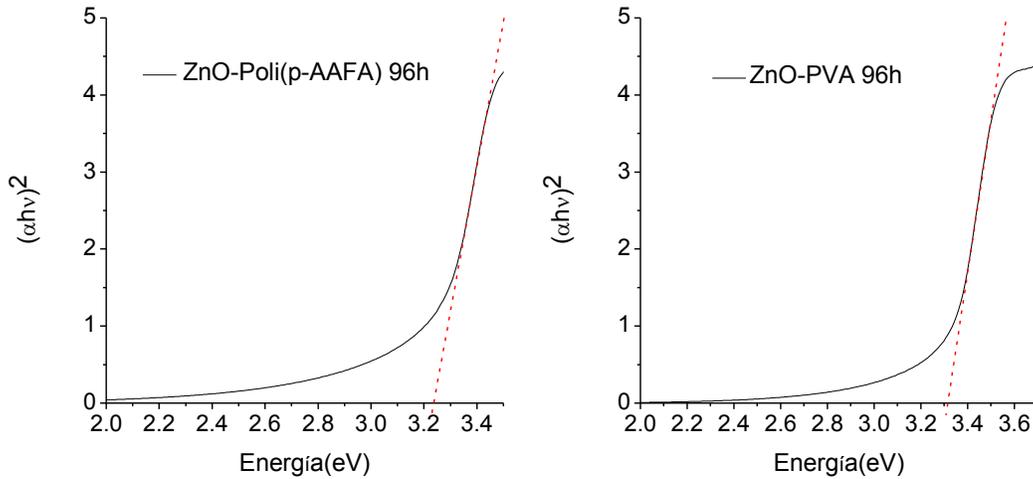


Figura 30. Gráfico de Tauc para nanoestructuras de ZnO en presencia de Poli(*p*-AAFA) y PVA a 96 horas de tratamiento solvotermal.

Después de realizar todas las mediciones, se obtuvo que las nanoestructuras 0D de ZnO en presencia de Poli(*p*-AAFA) tienen la menor energía de gap óptico con un valor de 3.00 eV mientras que las nanoestructuras 1D de ZnO en presencia de PVA a 96 horas de tratamiento por reflujos son las que presentan mayor energía de gap óptico, con un valor de 3.31 eV.

Así mismo, el cálculo de la energía de banda prohibida puede realizarse mediante la técnica de reflectancia difusa (RD) [61]. A los valores obtenidos de los espectros de RD, se les aplicó la función de remisión o función de Kubelka-Munk denotada por $F(R_\infty)$, definida de la siguiente manera

$$F(R_\infty) \equiv \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (5)$$

Donde $R_\infty = R_{muestra}/R_{estandar}$. Se realiza un tratamiento numérico muy similar al gráfico de Tauc para obtener el valor de la energía de banda prohibida, utilizando la siguiente expresión

$$[F(R_\infty hv)]^2 = C_1 (hv - E_g) \quad (6)$$

Donde C_1 es una constante de proporcionalidad, hv es la energía del fotón incidente y E_g es la energía de banda prohibida. La **Figura 31** muestra los espectros de

reflectancia bajo la transformación de Kubelka-Munk de las muestras de ZnO 0D en presencia de los polímeros. La **Figura 32** muestra los espectros de reflectancia bajo la transformación de Kubelka-Munk de las muestras de ZnO en presencia de los polímeros a 48 horas de tratamiento solvotérmico. En la **Figura 33** se muestran los espectros de reflectancia bajo la transformación de Kubelka-Munk de las muestras a 96 horas de reflujo y la muestra a 144 horas.

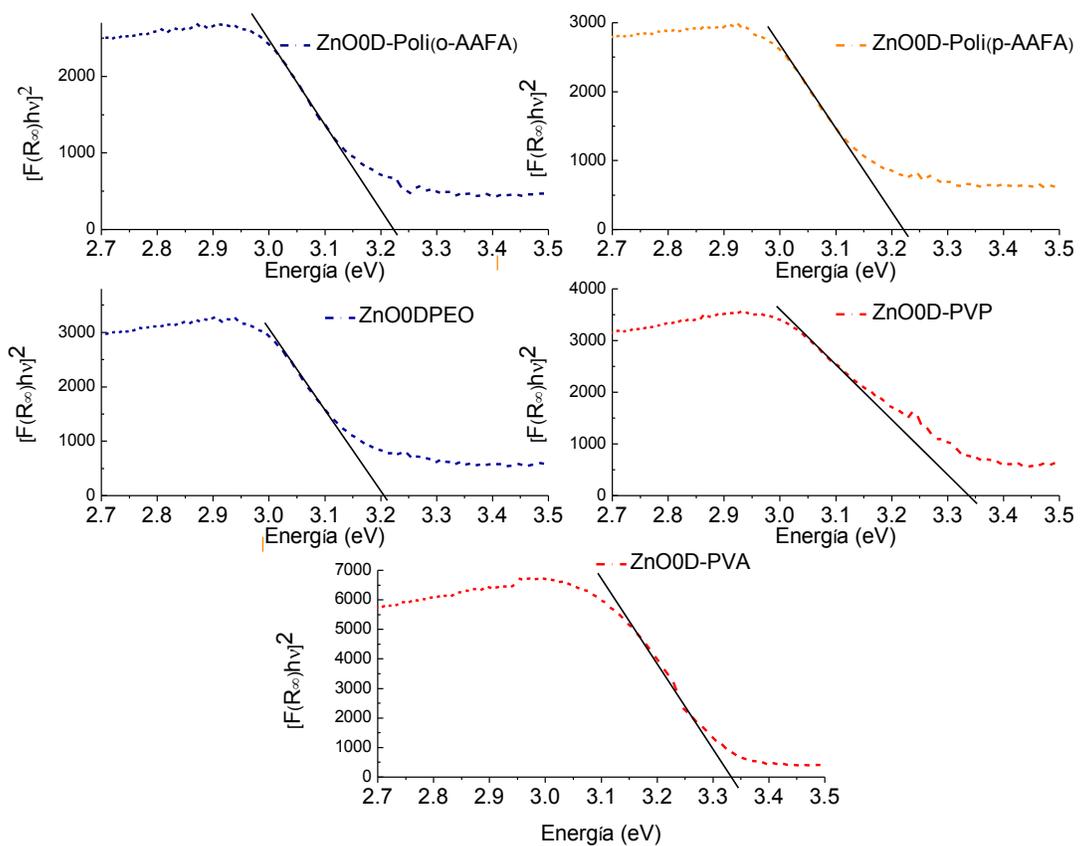


Figura 31. Espectros de reflectancia bajo la transformación de Kubelka-Munk de nanoestructuras de ZnO 0D en presencia de los polímeros.

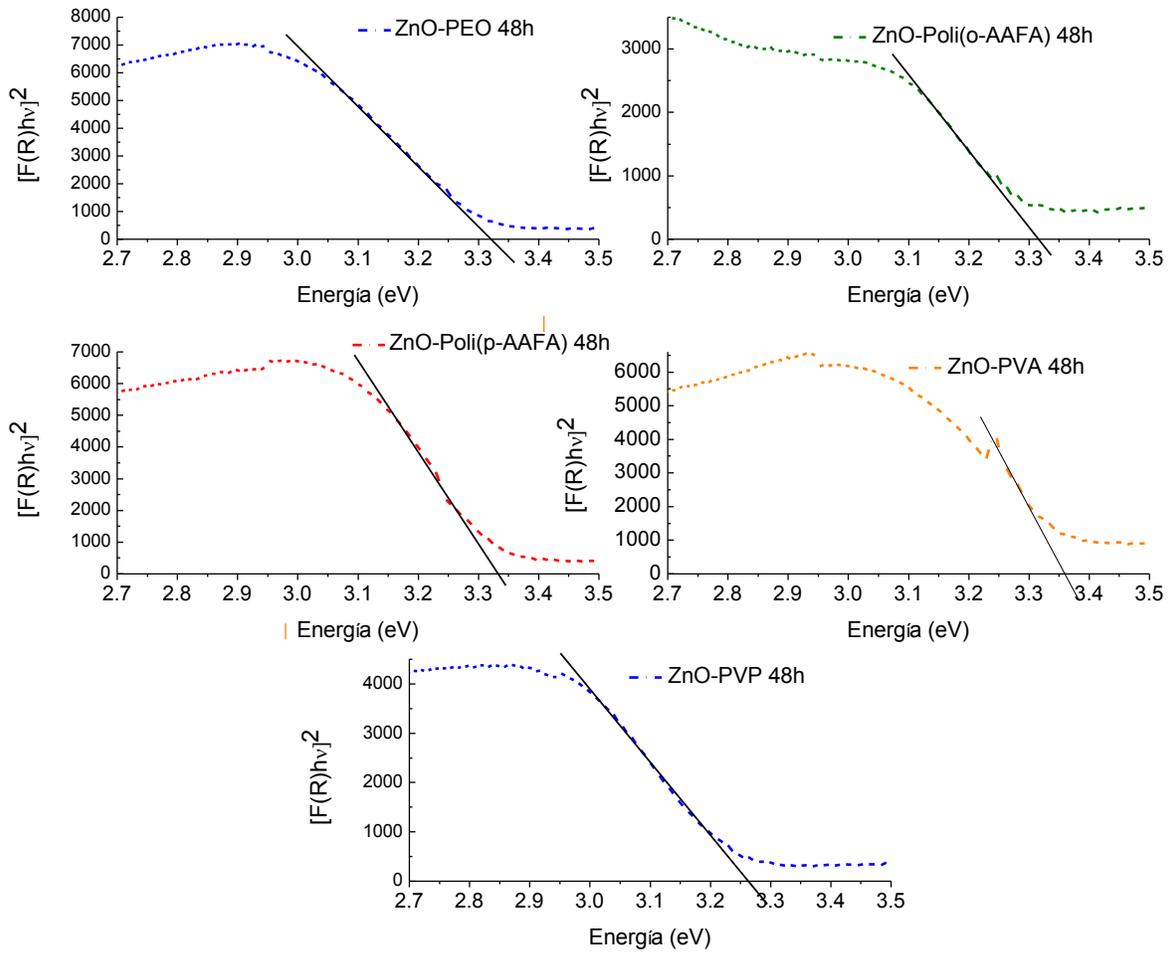


Figura 32. Espectros de reflectancia bajo la transformación de Kubelka-Munk de nanoestructuras de ZnO a 48 horas de tratamiento solvotermal en presencia de los polímeros.

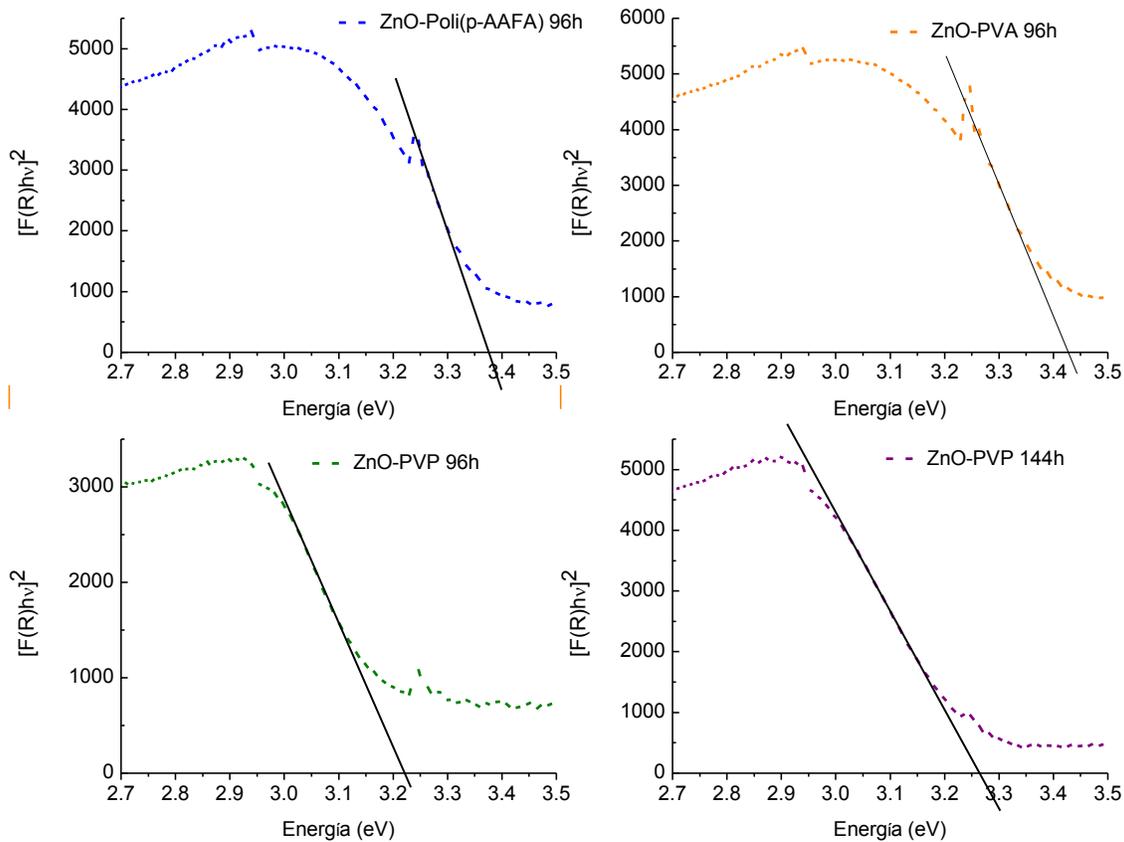


Figura 33. Espectros de reflectancia bajo la transformación de Kubelka-Munk de nanoestructuras de ZnO a 48 horas de tratamiento solvotermal en presencia de los polímeros.

De acuerdo con los resultados de TEM, el tamaño de partícula de las nanoestructuras obtenidas en el presente trabajo es más grande que el radio de Bohr para el ZnO, el cuál es de 2.34 nm [62], por lo que el fenómeno de confinamiento cuántico fuerte no se está llevando a cabo. Sin embargo, existen otros factores que pueden afectar el valor de la energía de la banda prohibida aparte de los efectos de tamaño, como por ejemplo la temperatura, el tipo y concentración de dopantes, los defectos, las tensiones de la red cristalina o la funcionalización de la superficie de las nanoestructuras con surfactantes orgánicos. En este sentido, Muşat y colaboradores [63], sintetizaron puntos cuánticos de ZnO en presencia de 3-(trimetoxisililo) propilmetacrilato (MPS) (surfactante), encontrando que, al incrementar la concentración del surfactante, disminuye el tamaño de partícula y la energía de banda prohibida. Tales

efectos fueron asociados al uso del surfactante orgánico MPS, el cual contiene átomos de oxígeno que están interviniendo en las bandas del ZnO. En nuestro trabajo, consideramos que, debido a la presencia de los polímeros, se está llevando a cabo una combinación de efectos, como lo son las tensiones de la red cristalina (de acuerdo con los resultados de XRD) y que las cadenas de polímero absorbidas sobre las nanoestructuras modifican su superficie, ya que contienen en su estructura molecular átomos de oxígeno o en algunos casos de nitrógeno, que contienen electrones libres. Los valores obtenidos, mediante ambos métodos, del gap óptico para todas las muestras, se encuentran tabulados en la **Tabla 3**. Se observó un aumento continuo de la energía de banda prohibida de las nanoestructuras de ZnO en presencia de PVA, PEO, Poli(*o*-AAFA) y Poli(*p*-AAFA), al aumentar el tiempo de tratamiento solvotérmico. Mientras que un efecto opuesto se presenta para las muestras de ZnO con PVP. Estos resultados indican que el tratamiento solvotérmico modifica la interacción entre los átomos de oxígeno y nitrógeno de los polielectrolitos (Poli(*o*-AAFA) y Poli(*p*-AAFA)) con la superficie de las nanopartículas de ZnO. El mismo tratamiento solvotérmico favorece la interacción PVP-ZnO, mientras que disminuye la interacción de las nanopartículas de ZnO con los polímeros PVA, PEO, Poli(*o*-AAFA) y Poli(*p*-AAFA).

Como se mostró anteriormente, hay tensiones y compresiones en los nanocristales de ZnO. Estas tensiones y compresiones podrían atribuirse a la presencia de polímeros y su interacción con la superficie de las nanoestructuras de ZnO mediante la cual logra estabilizar a las partículas. Se considera que estas tensiones y compresiones podrían afectar las propiedades ópticas de las nanoestructuras de ZnO, como ya se había mencionado. Por ejemplo, para la muestra de nanopartículas de ZnO en presencia de Poli(*p*-AAFA), se encontró un valor de energía de banda prohibida de 3.22 eV. Se observa que a medida que el valor del parámetro *c* se expande, también aumenta el valor de la energía, primero a 3,33 eV y luego a 3,37 eV. La misma situación ocurre en las muestras de ZnO en presencia de Poli(*o*-AAFA): cuando el parámetro *c* tiene la compresión máxima, la energía de banda prohibida es de 3.22 eV. Usando este polímero, a 48 horas de tratamiento solvotérmico, el parámetro *c* se expande y la energía de banda es de 3.31 eV. Por otro lado, en el caso de ZnO en

presencia de PVP, las nanopartículas presentan una expansión del parámetro c y la energía de banda prohibida es de 3.33 eV. Después del tiempo de tratamiento solvotérmico, el parámetro c tiende a comprimirse y el intervalo de banda alcanza un valor de 3,22 eV. Variaciones similares también se pueden observar en las muestras de ZnO en presencia de PVA y PEO. Un comportamiento similar fue mostrado por Wei y colaboradores [64], quienes llegaron a la conclusión de que la energía del intervalo de banda depende de las tensiones y compresiones del parámetro c en la red de nanoalambres de ZnO. La mayoría de los valores de energía de banda prohibida de las muestras de ZnO en presencia de los polímeros están por debajo del valor de energía reportado para el ZnO en bulto. Varios autores reportan valores por debajo de los 3.37 eV para la energía de gap óptico de nanoestructuras de ZnO [65-67].

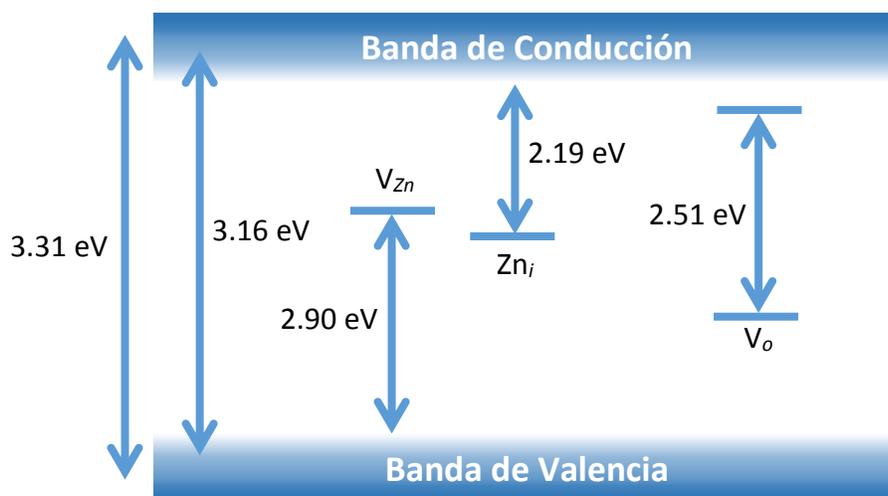
Tabla 3. Valores de energía de gap óptico obtenidos mediante la relación de Tauc y con la transformación de Kubelka-Munk de los espectros de reflectancia difusa

Muestra	E_g (eV) (Tauc)	E_g (eV) (RD)
ZnO0D-Poli(<i>o</i> -AAFA)	3.16	3.22
ZnO0D-Poli(<i>p</i> -AAFA)	3.00	3.22
ZnO0D-PVA	3.10	3.33
ZnO0D-PEO	3.20	3.20
ZnO0D-PVP	3.18	3.33
ZnO1D-Poli(<i>o</i> -AAFA) 48h	3.18	3.31
ZnO1D-Poli(<i>p</i> -AAFA) 48h	3.27	3.33
ZnO1D-PVA 48h	3.29	3.35
ZnO1D-PEO 48h	3.31	3.32
ZnO1D-PVP 48h	3.30	3.26
ZnO1D-PVP 96h	3.29	3.22
ZnO1D-Poli(<i>p</i> -AAFA) 96h	3.23	3.37
ZnO1D-PVA 96h	3.31	3.42
ZnO1D-PVP 144h	3.21	3.26

5.4.2 Análisis del borde de banda

La catódoluminiscencia (CL) es una técnica de caracterización de materiales que permite analizar el borde de banda de materiales semiconductores. En nuestro caso se utilizó para analizar el borde de banda de las nanoestructuras de ZnO tanto 0D como 1D. A parte de ello, se obtuvo información sobre la presencia de defectos en las muestras de ZnO en tamaño nanométrico.

La **Figura 34** muestra los espectros de CL de las muestras de ZnO 0D y ZnO 1D a los distintos tiempos de tratamiento solvotérmico en presencia de PVP. Dichos espectros se procesaron, mediante deconvoluciones, a un total de 6 señales. Estas señales están centradas en 2.19, 2.21, 2.51, 2.90, 3.16 y 3.31 eV. La señal correspondiente al verde (2.51 eV) comúnmente se asigna a la presencia de vacancias de oxígeno [68]. El origen de la señal que aparece en aproximadamente 2.19 eV aún es discutido, sin embargo, se propone que pudiera deberse a Zinc intersticial [69]. La pequeña banda con centro en 2.21 eV es atribuida a la presencia del polímero en las nanoestructuras. Según lo reportado por Fu y colaboradores [70] las bandas en 2.90, 3.16 y 3.31 son atribuidas a vacancias de zinc, transiciones electrónicas entre niveles profundos de nanoestructuras de ZnO, al borde de banda del ZnO en bulto, respectivamente (ver **Esquema 3**).



Esquema 3. Diagrama de las transiciones interbanda presentes en el ZnO

Se puede ver como conforme aumenta el tiempo de tratamiento solvotérmico, se propicia una disminución en la calidad cristalina, ya que la intensidad relativa de la señal debida a defectos va aumentando.

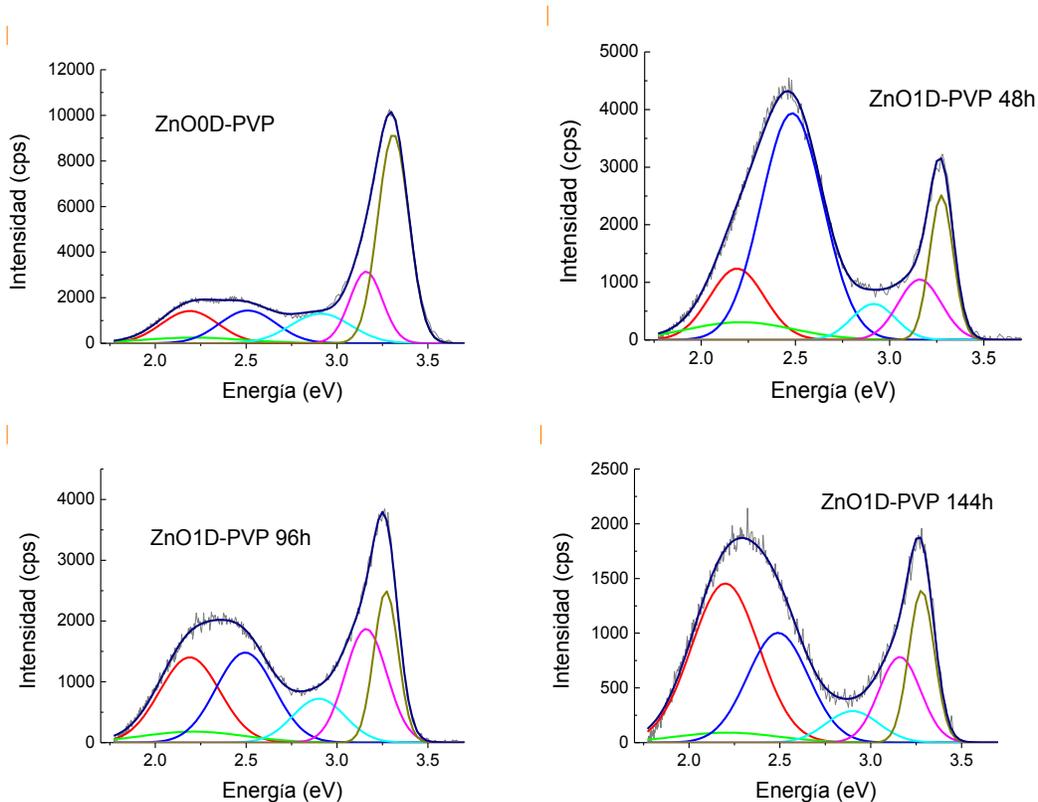


Figura 34. Espectros de CL de nanoestructuras 0D y 1D de ZnO en presencia de PVP

La **Figura 35** muestra los espectros de CL de las nanoestructuras de ZnO estabilizadas con el Poli(*p*-AAFA). Estos espectros también se procesaron a un total de 6 señales. A diferencia de las nanoestructuras en presencia de PVP, la banda correspondiente al polímero se encuentra ubicada en 2.14 eV. Las demás señales se ubican en una posición muy similar salvo la del borde de banda del semiconductor en tamaño nanométrico. Se puede observar que después del tiempo de reflujó, la calidad cristalina va mejorando, ya que la intensidad relativa de la señal de defectos disminuye conforme mayor es el tiempo de tratamiento solvotérmico.

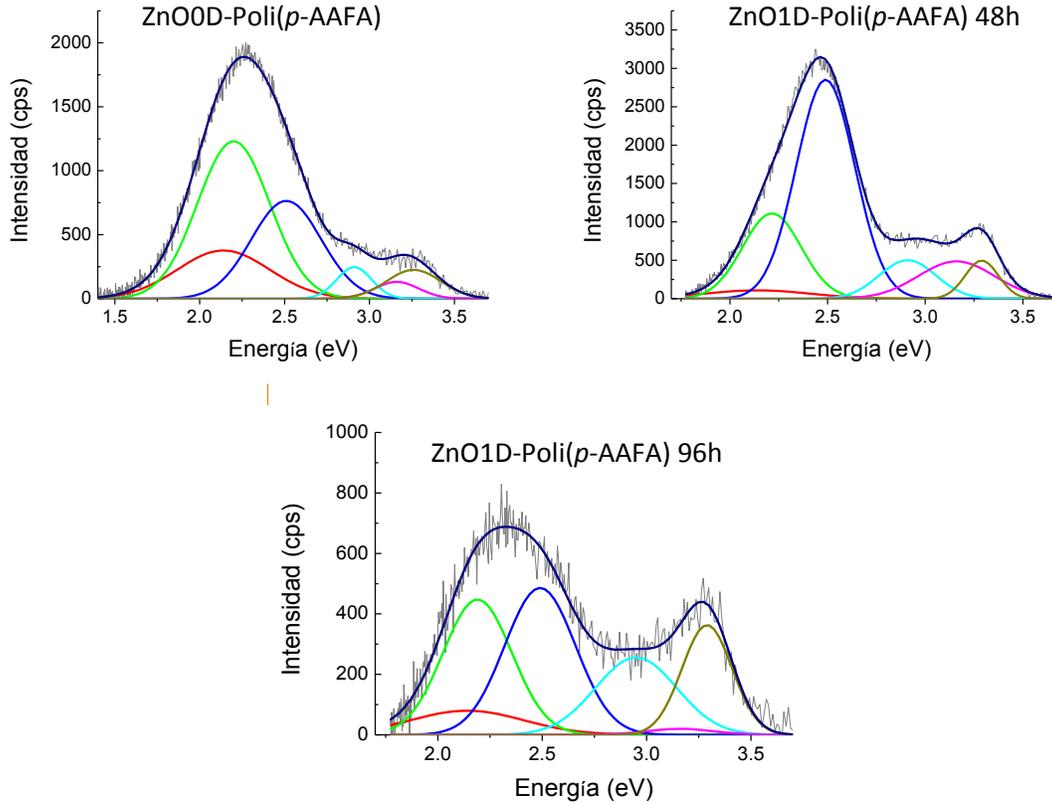


Figura 35. Espectros de CL de nanoestructuras 0D y 1D de ZnO en presencia de Poli(*p*-AAFA)

La **Figura 36** muestra los espectros de CL de las nanoestructuras de ZnO en presencia de PVA. Una vez más todos los espectros fueron procesados a 6 señales. La señal perteneciente al polímero se encuentra en 2.34 eV. Vemos como el polímero a mayor tiempo de reflujó ayuda a mejorar la calidad cristalina. Esto por la disminución en la intensidad relativa de las señales emitidas por defectos.

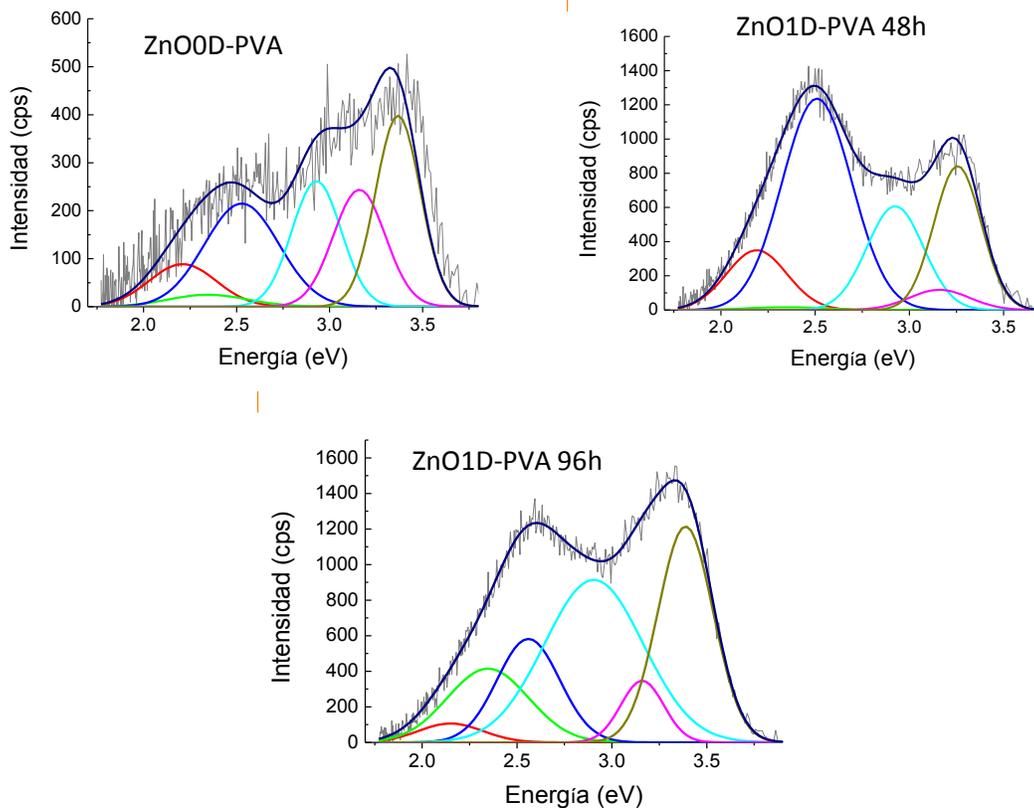


Figura 36. Espectros de CL de nanoestructuras 0D y 1D de ZnO en presencia de PVA

Los espectros de CL de las nanoestructuras de ZnO en presencia de Poli(o-AAFA) se muestran en la **Figura 37**. Cada espectro se procesó a 6 señales. La señal que se le atribuye al polímero se localiza en 2.02 eV. La calidad cristalina de estas nanoestructuras mejora con el tiempo de tratamiento solvotérmico, ya que disminuye la intensidad relativa de la señal emitida relacionada con los defectos.

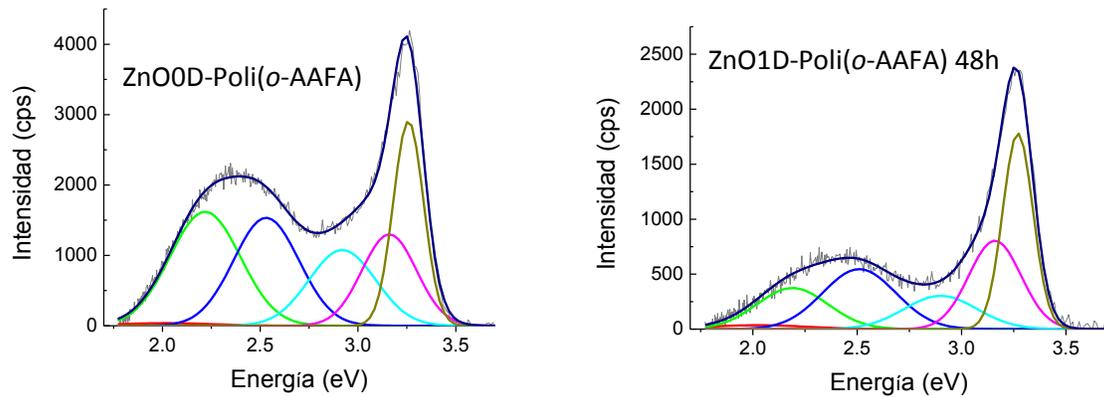


Figura 37. Espectros de CL de nanoestructuras 0D y 1D de ZnO en presencia de Poli(o-AAFA)

La **Figura 38** muestra los espectros de CL de las nanoestructuras de ZnO en presencia de PEO. También estos espectros se procesaron a 6 señales. La señal del polímero se ubica en 2.3 eV. Se aprecia que la calidad cristalina de las nanoestructuras de ZnO en presencia de PEO disminuye después del tratamiento de reflujo, ya que aumenta de la intensidad relativa correspondiente a la señal emitida por defectos.

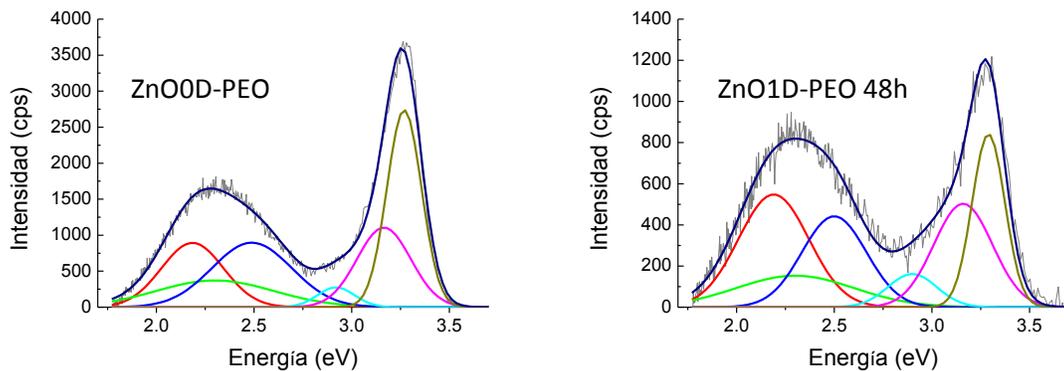


Figura 38. Espectros de CL de nanoestructuras 0D y 1D de ZnO en presencia de PEO

Al hacer el análisis sobre todas las muestras, podemos observar que, en diferentes intensidades, todas presentan las mismas bandas de acuerdo con lo

anteriormente descrito, con la diferencia de la banda correspondiente al polímero, la cual es distinta en cada caso. La información obtenida se resume en la **Tabla 4**.

La energía de borde de banda es un promedio de todas las transiciones electrónicas que se están llevando a cabo entre la banda de valencia, la banda de conducción y los niveles intermedios del diagrama de niveles de energía de un semiconductor, como el ZnO.

Tabla 4. Asignación de las bandas obtenidas después de hacer las deconvoluciones a los espectros de CL. Las unidades están dadas en eV

Muestra	Zn Intersticial	Vacancias de Oxígeno	Polímero	Transiciones en niveles profundos	Borde de Banda
ZnO0D-PVP	2.19	2.51	2.21	2.91	3.31
ZnO0D-Poli(<i>p</i> -AAFA)	2.20	2.51	2.14	2.91	3.26
ZnO0D-Poli(<i>o</i> -AAFA)	2.18	2.53	2.02	2.92	3.25
ZnO0D-PVA	2.21	2.52	2.34	2.93	3.36
ZnO0D-PEO	2.18	2.48	2.30	2.92	3.26
ZnO1D-PVP 48h	2.19	2.48	2.21	2.91	3.27
ZnO1D-Poli(<i>p</i> -AAFA) 48h	2.21	2.49	2.14	2.91	3.29
ZnO1D-Poli(<i>o</i> -AAFA) 48h	2.19	2.51	2.02	2.90	3.27
ZnO1D-PVA 48h	2.19	2.51	2.34	2.92	3.25
ZnO1D-PEO 48h	2.19	2.50	2.30	2.90	3.29
ZnO1D-PVP 96h	2.19	2.49	2.21	2.90	3.27
ZnO1D-Poli(<i>p</i> -AAFA) 96h	2.19	2.49	2.14	2.95	3.29
ZnO1D-PVA 96h	2.15	2.56	2.34	2.90	3.38
ZnO1D-PVP 144h	2.20	2.49	2.21	2.90	3.28

5.5 Análisis de Composición Elemental

5.5.1 Análisis por espectroscopía de energía dispersiva

La **Tabla 5** muestra la cuantificación de los principales elementos calculada a partir de los espectros EDS de los cinco polímeros y de las nanoestructuras de ZnO sin y con polímero. Para la muestra de ZnO sin polímero, el resultado revela una relación atómica de Zn:O de 1:1.02, indicando que el compuesto ZnO no tiene una perfecta estequiometría de 1 a 1 como se esperaría de acuerdo con la fórmula química, esa pequeña cantidad de oxígeno extra, podría estar asociada con la presencia de grupos hidroxilo que comúnmente quedan enlazados a la superficie de las partículas de ZnO. Para las muestras de ZnO con polímero se debe considerar que los polímeros contienen una cierta cantidad de oxígeno, de modo que la lectura de la concentración de oxígeno en las muestras provendría tanto del polímero como del ZnO, por esta razón la cantidad atómica de O es mayor que la de Zn, en todos los casos. Por otro lado, en el caso de muestras que contienen Poli(*o*-AAFA) y Poli(*p*-AAFA), la presencia de arsénico es evidente lo que confirma la presencia del grupo funcional que lo contiene, es decir, el grupo ácido arsónico.

Tabla 5. Composición elemental de las muestras de ZnO y de los polímeros, obtenida por EDS

Muestra	O (at.%)	Zn (at.%)	As (at.%)
ZnO	50.49	49.51	
PVP	13.61		
ZnO0D-PVP	47.59	40.69	
ZnO1D-PVP 48h	40.77	23.15	
ZnO1D-PVP 96h	44.05	37.4	
Poli(<i>p</i> -AAFA)	25.07		5.45
ZnO0D-Poli(<i>p</i> -AAFA)	45.24	28.75	1.32
ZnO1D-Poli(<i>p</i> -AAFA) 48h	43.36	32.07	2.22
ZnO1D-Poli(<i>p</i> -AAFA) 96h	55.96	26.26	0.33
Poli(<i>o</i> -AAFA)	25.08		6.01
ZnO0D-Poli(<i>o</i> -AAFA)	43.14	30.37	0.45
ZnO1D-Poli(<i>o</i> -AAFA) 48h	50.79	27.73	0.83
PEO	32.78		
ZnO0D-PEO	47.59	31.29	
ZnO1D-PEO 48h	51.52	37.64	
PVA	18.43		
ZnO0D-PVA	39.75	29.55	
ZnO1D-PVA 48h	39.54	19.02	
ZnO1D-PVA 96h	49.56	17.78	

5.6 Estudio de la interacción ZnO/polímero

5.6.1 Análisis por espectroscopía infrarroja

La espectroscopia infrarroja (IR) es una de las técnicas más poderosas para el estudio de polímeros y sistemas de múltiples componentes como los nanocompuestos semiconductor/polímero. En el caso de compósitos ZnO/polímero la técnica proporciona información de ambas fases, así como de la interfase ZnO-polímero. En nuestro caso la técnica de IR fue utilizada para estudiar la interacción entre la estructura molecular de los polímeros y la superficie de las nanoestructuras de ZnO.

En la **Figura 39** se presentan los espectros IR del polímero PVP, del ZnO y del compósito formado por nanopartículas 0D de ZnO y el PVP. En el espectro del PVP se

observan varias bandas de absorción que son debidas a los modos de vibración de los diferentes grupos funcionales presentes en el polímero. La banda ancha localizada alrededor de 3447 cm^{-1} , corresponde al modo de vibración de elongación del grupo hidroxilo (OH) [71]. La banda alrededor de 2950 cm^{-1} es debida al modo de vibración de estiramiento asimétrico de los grupos metilenos (CH_2) [72]. La banda observada en 1655 cm^{-1} corresponde a la elongación del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) [73]. Mientras que las bandas observadas en 1460 , 1421 y 1284 cm^{-1} son ocasionadas por los modos de vibración de elongación del enlace C-N y la vibración de flexión asimétrica y simétrica de los grupos CH_2 del anillo pirrol del PVP [74, 75]. Por otro lado, el espectro de las nanopartículas 0D de ZnO sin polímero, muestra dos bandas de absorción, una muy intensa localizada por debajo de los 500 cm^{-1} y otra ancha y de baja intensidad alrededor de 3500 cm^{-1} . La primera banda corresponde al modo E_2 característico de ZnO en fase hexagonal, tal modo es reportado como activo en espectroscopía Raman [76]. Mientras que la segunda es asignada al modo de vibración de elongación de los grupos OH presentes en la superficie del ZnO, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por EDS, en donde se veía que hay un poco más del 50% de oxígeno, que se puede explicar por la presencia de grupos OH en la superficie del ZnO, lo cual es normal por el método de síntesis utilizado. Con respecto al espectro del compuesto ZnO/polímero, se observa que presenta pocas bandas de absorción, la más intensa se localiza entre los 400 y 500 cm^{-1} y corresponde al modo E_2 de ZnO. Además, tiene dos bandas de mediana intensidad localizadas en 1572 y 1409 cm^{-1} que son asignadas a los modos de elongación $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}-\text{N}$ del grupo amida del PVP, una banda ancha y de baja intensidad en 3432 cm^{-1} que es debida a la elongación del grupo O-H y varias bandas de baja intensidad localizadas en el rango entre 1100 y 600 cm^{-1} . Comparando el espectro del compuesto con los de PVP y ZnO, se puede apreciar que las bandas debidas al $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}-\text{N}$ del grupo amida del PVP, se encuentran considerablemente desplazada con respecto a los valores de 1655 y 1460 cm^{-1} del espectro de PVP. Tales desplazamientos sugieren que el grupo amida está interaccionando fuertemente con la superficie de las nanoestructuras de ZnO, con respecto a esto, Gutul y colaboradores [77] reportaron un desplazamiento de la banda del $\text{C}=\text{O}$ desde 1645 (en PVP) hasta

1560 en ZnO/PVP y lo asociaron a la interacción del oxígeno del grupo carbonilo con el ion de zinc del ZnO.

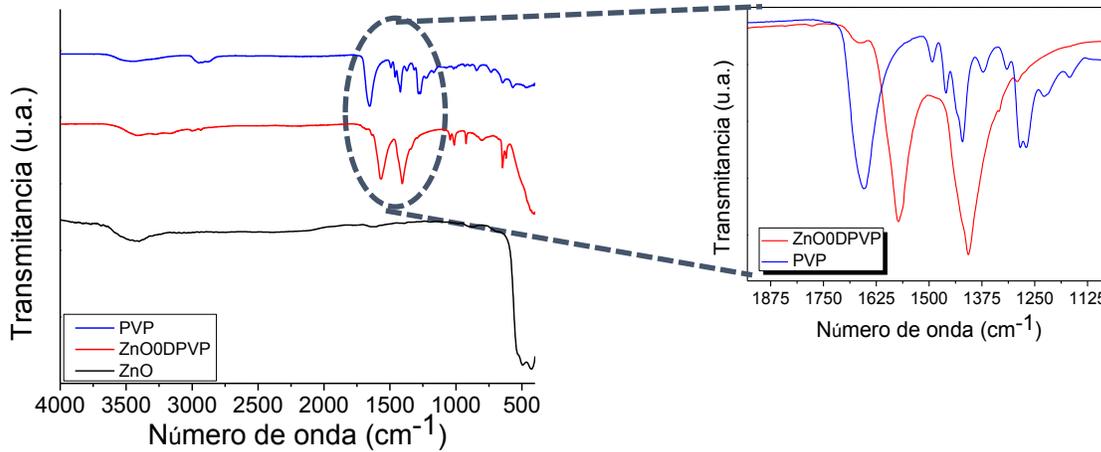


Figura 39. Espectros IR del polímero PVP, nanoestructuras 0D de ZnO sin y con PVP

Por lo tanto, de nuestro estudio de la interacción ZnO-PVP mediante IR, se determina que se produce una fuerte interacción del PVP con el ZnO, a través de los átomos del grupo amida del polímero y los átomos de Zn de la superficie de las nanopartículas de ZnO. Tal interacción es responsable de la capacidad estabilizadora del PVP, quien logra estabilizar a las partículas de ZnO mediante un efecto estérico.

En el caso de las nanoestructuras 1D (nanorodillos) de ZnO estabilizadas con PVP, se observó el mismo tipo de interacción entre el PVP y ZnO, es decir, los átomos del polímero involucrados en la interacción con la superficie de los nanorodillos de ZnO son los átomos de O, C y N del grupo amida, lo cual es confirmado por los espectros de IR mostrados en la **Figura 40**. Ya que en el espectro de los nanorodillos de ZnO obtenidos después de 48 horas de tratamiento solvotermal en presencia del PVP, se aprecian dos bandas en aproximadamente 1570 y 1411 cm^{-1} debidas a los modos de vibración de elongación C=O y C-N del grupo amida, las cuales se encuentran desplazadas de su posición en PVP puro.

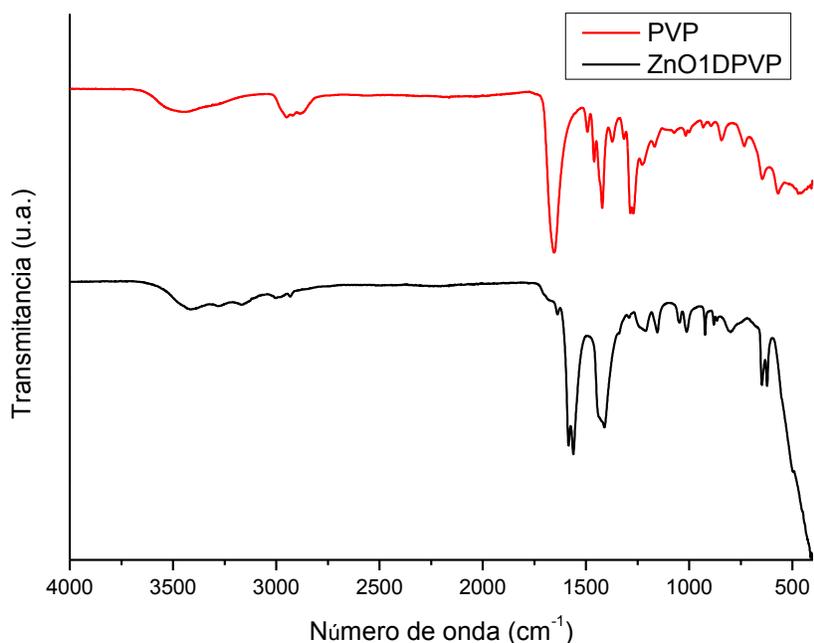


Figura 40. Espectros IR del polímero PVP y de las nanoestructuras 1D de ZnO estabilizadas con PVP después de 48 horas de tratamiento solvotermal.

Con respecto al estudio de la interacción entre el polímero Poli(*o*-AAFA) en la **Figura 41** se muestran los espectros IR del Poli(*o*-AAFA) y de las nanoestructuras 0D de ZnO en presencia del Poli(*o*-AAFA). En el espectro del polímero, las principales bandas de absorción son: la banda centrada alrededor de 3433 cm^{-1} que se debe al modo vibracional de elongación del grupo OH del ácido arsónico. Las bandas alrededor de 1668 , 1585 y 1527 cm^{-1} son asignadas al estiramiento del C=O, C=C del anillo aromático y al modo vibracional de flexión del N-H, respectivamente [78]. Las bandas observadas en 1287 , 1066 , 898 y 758 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales de elongación de los grupos C-N, As=O, N-H y As-O, respectivamente [79]. Mientras que el espectro de ZnO0D con Poli(*o*-AAFA) se encuentra la banda característica del modo fonónico E1 (TO) del ZnO [80], la cual se localiza en 463 cm^{-1} . En la región de 4500 - 2000 cm^{-1} el espectro de ZnO 0D con Poli(*o*-AAFA) muestra una banda muy ancha e intensa que es debida a la elongación O-H del polímero y en la región de 1800 - 1000 cm^{-1} se observan bandas anchas e intensas, que seguramente son producto del traslape de

las bandas de absorción correspondientes a algunos de los modos de vibración de los grupos amida y fenilo, la presencia de tales bandas anchas dificulta la obtención de mayor información referente a la interacción de los grupos antes mencionados con la superficie de las nanoestructuras de ZnO. Sin embargo, resulta interesante el hecho de que en la región de $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, se observa una banda con un máximo alrededor de 842 cm^{-1} , que puede ser atribuida a la interacción del polímero Poli(*o*-AAFA) con el ZnO, en donde participan el grupo $\text{AsO}(\text{OH})_2$ ya que en esa misma región el polímero Poli(*o*-AAFA) presenta las bandas debidas a los modos de vibración As-O. Por otro lado, en las nanoestructuras 1D de ZnO en presencia de Poli(*o*-AAFA) a diferentes horas de tratamiento solvotérmico se observó prácticamente los mismos resultados de IR que los obtenidos en ZnO0D con Poli(*o*-AAFA).

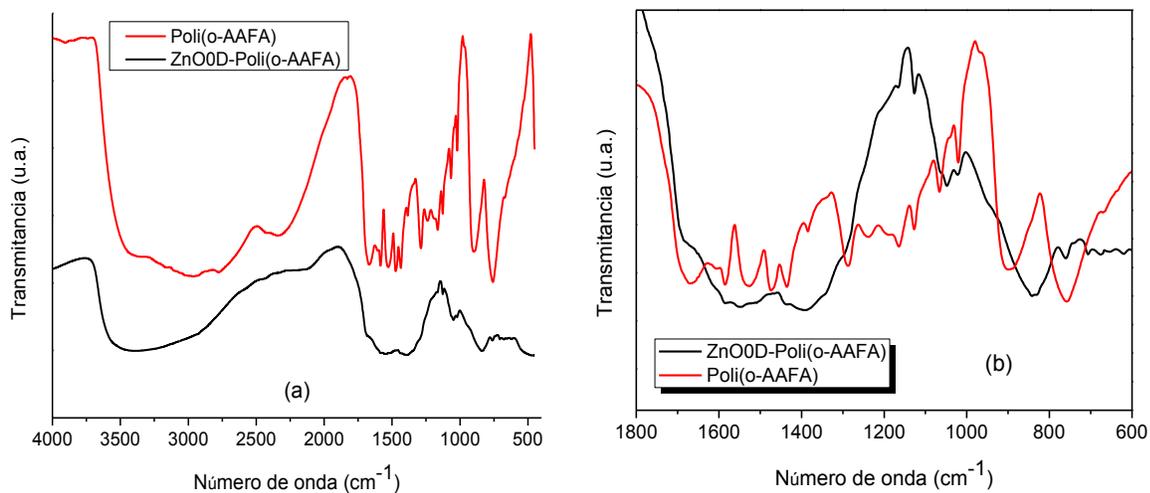


Figura 41. (a) Espectros IR del polímero Poli(*o*-AAFA) y de las nanoestructuras 0D de ZnO con Poli(*o*-AAFA) y (b) ampliación de la región de $1800\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$

Una situación similar se presenta en el espectro de ZnO0D con el polímero Poli(*p*-AAFA), ya que como se puede observar en los espectros mostrados en la **Figura 42**, el espectro de ZnO0D-Poli(*p*-AAFA) tiene bandas anchas e intensas en los rangos de $4500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ y $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Igual que en el caso de las nanoestructuras de ZnO en presencia de Poli(*o*-AAFA), se observa una sola banda con máximo alrededor de 838 cm^{-1} que no se encuentra en el espectro del polímero Poli(*p*-AAFA). Lo que

indica que nuevamente los grupos funcionales que participan en la interacción con las nanoestructuras de ZnO son el grupo amida y el grupo $\text{AsO}(\text{OH})_2$. La banda observada en 670 cm^{-1} en el espectro de ZnO0D-Poli(*p*-AAFA) es asignada al modo vibracional de elongación del enlace Zn-O.

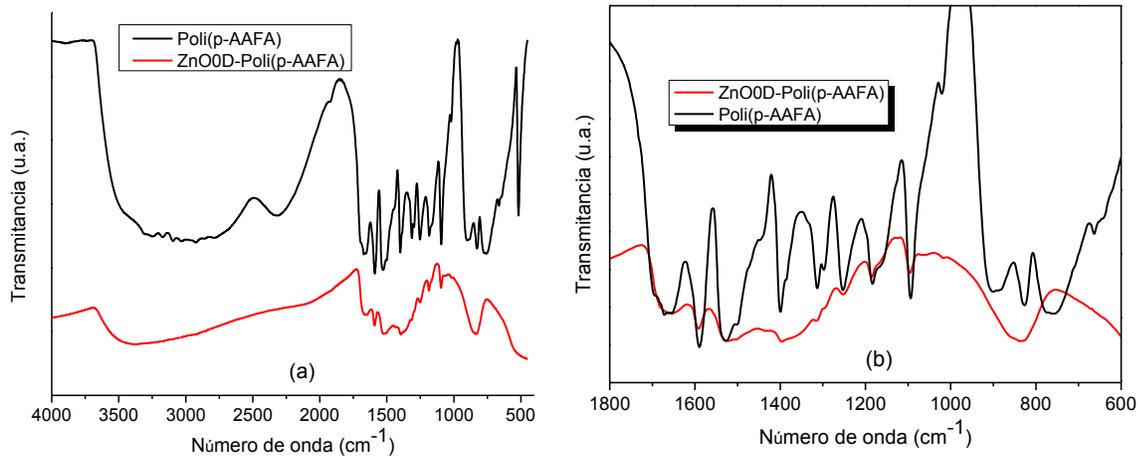


Figura 42. (a) Espectro IR del polímero Poli(*p*-AAFA) y de nanoestructuras 0D de ZnO con Poli(*p*-AAFA) y (b) ampliación de la región de 1800 a 1000 cm^{-1}

La **Figura 43** muestra los espectros IR del nanocompósito de ZnO0D-PVA y del polímero PVA puro. En el espectro del PVA, la banda en 3278 cm^{-1} corresponde al modo vibracional de elongación del grupo O-H. La banda en 2908 cm^{-1} se asigna a la vibración de elongación del grupo CH_2 en su forma asimétrica. La banda presente en 1418 cm^{-1} se asigna a la vibración de flexión del grupo CH_2 . El modo de vibración de elongación del grupo C-H se asigna a la banda presente en 1324 cm^{-1} . Las bandas presentes en 1085 y 828 cm^{-1} se asignan a los modos vibracionales de elongación de los grupos C-O y C-C respectivamente [81]. Mientras que, el espectro de ZnO 0D con PVA revela la presencia de una banda que se encuentra por debajo de los 500 cm^{-1} , la cual corresponde al modo fonónico E_2 del ZnO. En el mismo espectro se puede apreciar que la banda debida a los grupos OH del PVA, se encuentra en una posición de 3382 cm^{-1} , es decir presenta un desplazamiento de 104 cm^{-1} , indicando que los grupos alcohol del polímero están interaccionando con el ZnO durante la estabilización de las nanoestructuras. Varias de las bandas debidas al polímero muestran ligeros

desplazamientos con respecto a su posición en el espectro de PVA puro, lo cual es causado por la débil interacción de la cadena del polímero con las partículas de ZnO, establecida durante la estabilización estérica que ejerce el PVA sobre las nanopartículas.

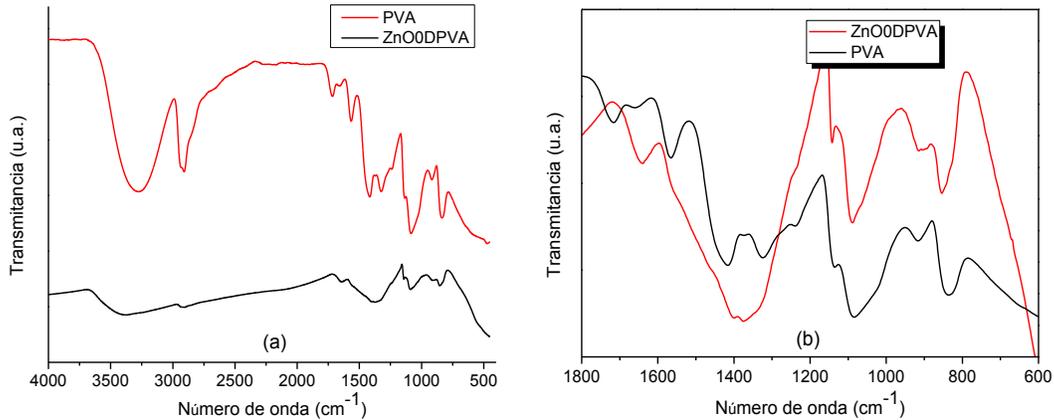


Figura 43. (a) Espectro IR del PVA y de las nanoestructuras 0D de ZnO con PVA y (b) ampliación del espectro en la región de 1800 a 600 cm^{-1} .

La **Figura 44** muestra los espectros de IR del polímero PEO puro y de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas en presencia de PEO. Del espectro de ZnO0DPEO se hizo la siguiente asignación de bandas. Las bandas presentes en 2927, 1481, 1379 y 903 cm^{-1} se asignan a los modos vibracionales de elongación asimétrica, flexión asimétrica, deformación simétrica fuera del plano y deformación simétrica en el plano, respectivamente, todos del grupo CH_2 [82]. La banda presente en 1103 cm^{-1} corresponde al modo vibracional de elongación del grupo C-O-C que se encuentra en el polímero [83]. En el rango de 1200-750 cm^{-1} , se pueden apreciar bandas alrededor de 1043, 1012, 923 y 879 cm^{-1} , de las cuales las dos primeras representan la vibración de tensión del C-O atribuido al acetato de Zinc que no reaccionó durante la síntesis. Así mismo, las otras dos bandas mencionadas, se atribuyen al modo vibracional de flexión del carbonato [84]. La banda presente en 647 cm^{-1} se le asigna a la vibración de tensión del enlace Zn-O. Podemos establecer que el grupo funcional que está interactuando con el ZnO es el C-O.

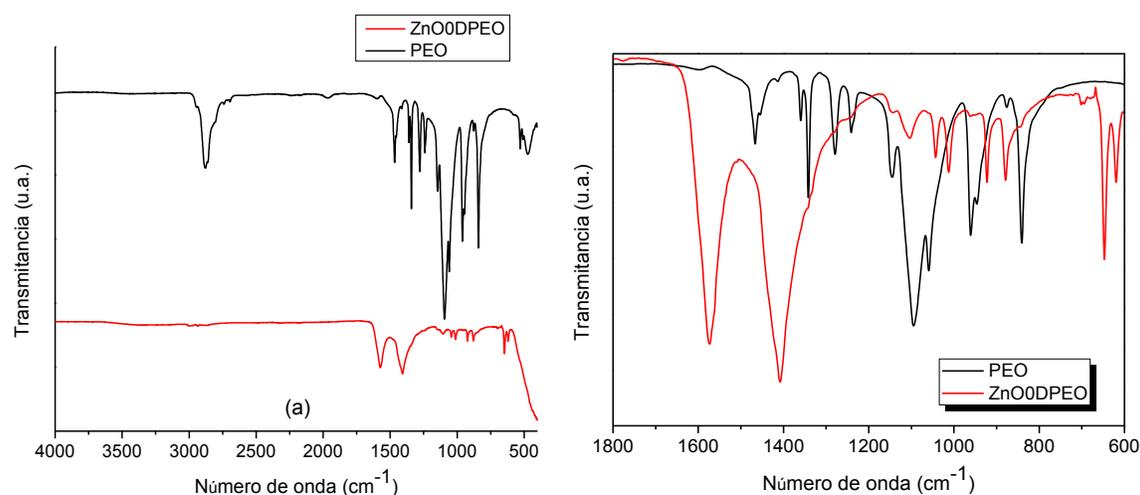


Figura 44. (a) Espectros IR del polímero PEO y de las nanoestructuras 0D de ZnO con PEO y (b) ampliación del espectro en la región de 1800 a 60 cm^{-1} .

5.6.2 Análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica muy útil para determinar los elementos presentes en la superficie de un material. En nuestro caso fue utilizada para determinar los grupos funcionales de los polímeros, que están interactuando directamente con la superficie de las nanoestructuras de ZnO.

La **Figura 45** muestra los espectros de XPS de las nanoestructuras de ZnO 0D en presencia de los cinco polímeros usados como estabilizadores. En todos los espectros se detectaron los picos correspondientes al Zn, O y C. Es importante mencionar que el carbono detectado está relacionado con el carbono adsorbido sobre la superficie durante la exposición de la muestra a la atmósfera del ambiente. Todas las energías de enlace (BE) se corrigieron usando el pico 1s de carbono gráfico cuya BE es de 284.76 eV de acuerdo con lo reportado en la bibliografía [85].

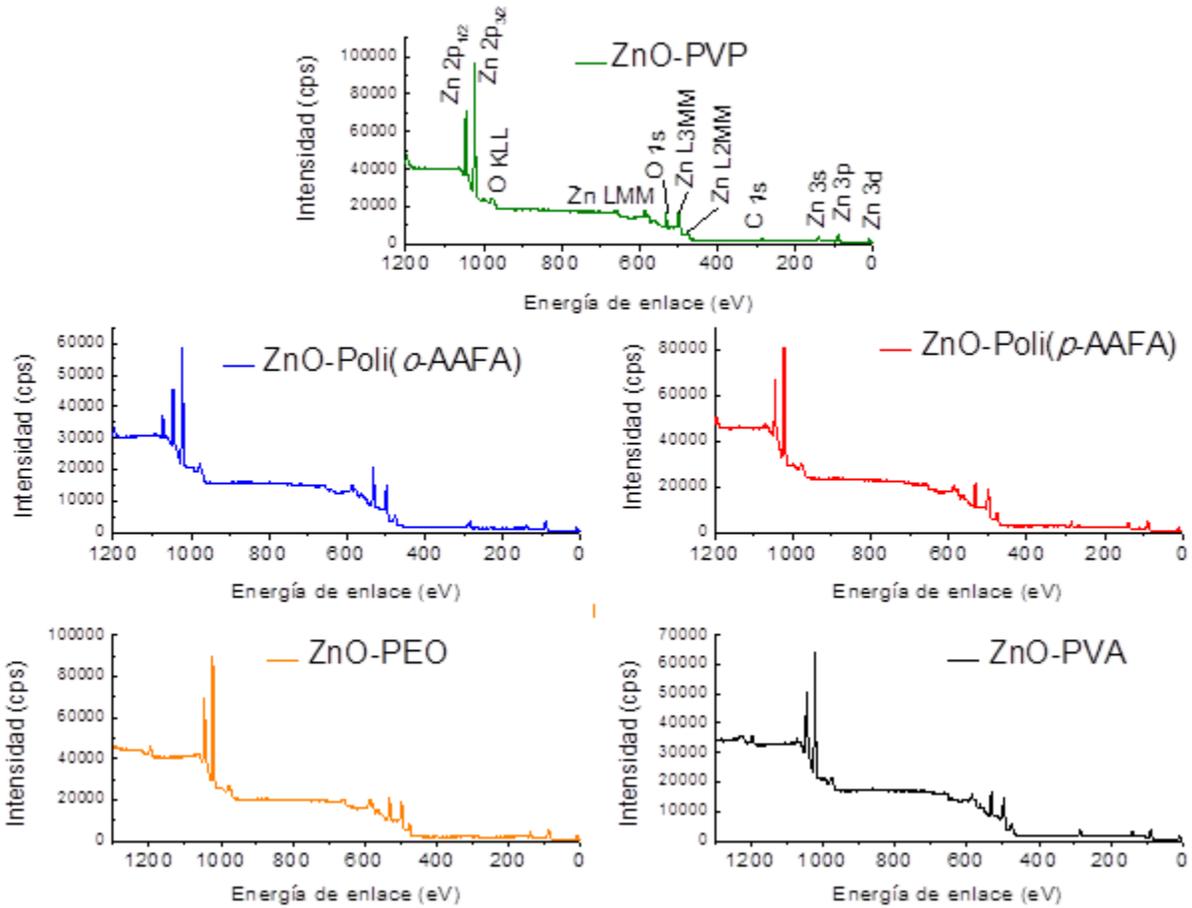


Figura 45. Espectros de XPS de nanoestructuras 0D de ZnO en presencia de los polímeros.

Para una mejor visualización y estudio de las señales de los espectros de XPS, éstos se dividieron en diferentes regiones. De la **Figura 46**, podemos observar que para la muestra de nanoestructuras 0D de ZnO-PVP el nivel 2p del Zn presenta dos picos en 1044.96 y 1021.85 eV, atribuidos al Zn 2p_{1/2} y Zn 2p_{3/2}, respectivamente. En el ZnO-PEO se encontraron los valores de 1044.70 y 1021.45 eV, igualmente atribuidos al Zn 2p_{1/2} y Zn 2p_{3/2}, respectivamente. En la muestra de ZnO-PVA los valores encontrados para las señales de Zn 2p_{1/2} y Zn 2p_{3/2}, fueron de 1044.22 y 1021.15 eV, respectivamente. Para la muestra de ZnO-Poli(o-AAFA) el nivel 2p del Zn tiene dos picos situados alrededor de 1044.72 y 1021.63 eV atribuidos al Zn 2p_{1/2} y Zn 2p_{3/2}, respectivamente. Del mismo modo, los dos picos de ajuste situados en 1044.51 y

1021.41 eV se atribuyen al Zn 2p_{1/2} y Zn 2p_{3/2} del ZnO-Poli(*p*-AAFA), respectivamente [86,87]. La diferencia entre la energía de enlace Zn 2p_{1/2} y Zn 2p_{3/2} es de 23 eV para todas las muestras de ZnO en presencia de los polímeros.

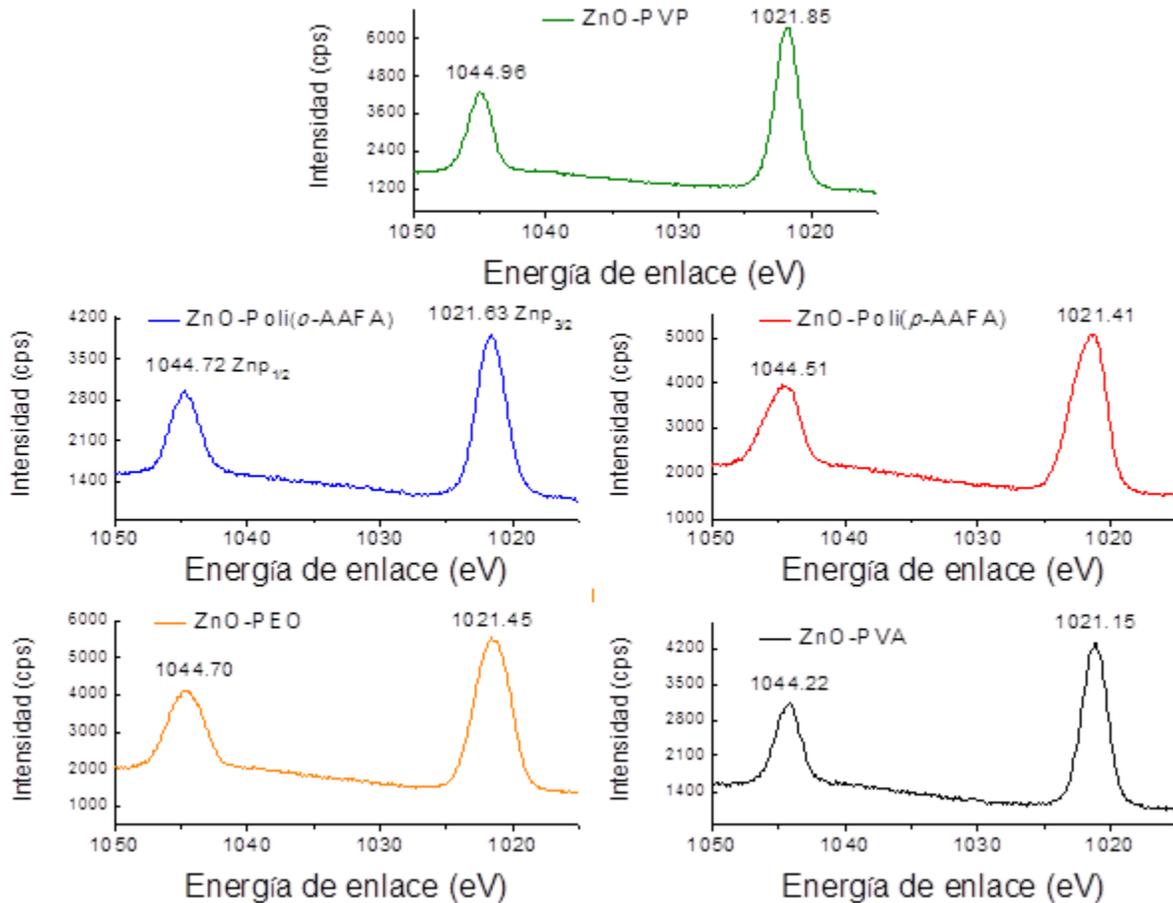


Figura 46. Espectros de XPS del Zn 2p para las nanoestructuras 0D de ZnO en presencia de los polímeros.

En la **Figura 47** se muestran los espectros de XPS de la región correspondiente al O 1s de las muestras de ZnO 0D en presencia de los polímeros. Para la muestra de ZnO-PVP, después de hacer las correspondientes deconvoluciones, encontramos dos señales centradas en 530.39 y 531.60 eV, la primera de ellas se asigna a los iones O²⁻ en el enlace Zn-O de la estructura wurtzita del ZnO y la segunda señal se le atribuye al

oxígeno del grupo OH adsorbido en la superficie de las nanopartículas en presencia de PVP. En la muestra de ZnO-PEO, se encontraron dos señales centradas en 529 y 531.26 eV, la primera de ellas se asigna a los iones O^{2-} en el enlace Zn-O de la estructura wurtzita del ZnO y la segunda señal se le atribuye al oxígeno del grupo OH adsorbido en la superficie de las nanoestructuras. Así mismo en la muestra de ZnO-PVA se encontraron dos valores en 529.52 y 531.41 eV que son asignados a los átomos de oxígeno de ZnO y OH adsorbidos en la superficie de las nanoestructuras, respectivamente. Para el caso de la muestra de ZnO-Poli(*o*-AAFA), la curva obtenida se puede ajustar a una sola deconvolución, de este modo, podemos observar que la señal está centrada en 531.33 eV. Dicha señal se puede asignar a los grupos OH adsorbidos en la superficie de las nanoestructuras de ZnO. Para la muestra de ZnO-Poli(*p*-AAFA), haciendo las correspondientes deconvoluciones, encontramos dos señales centradas en 529.96 y 531.45 eV, la primera de ellas se asigna a los iones O^{2-} en el enlace Zn-O de la estructura wurtzita del ZnO y la segunda señal se le atribuye oxígeno del grupo OH adsorbido en la superficie de las nanopartículas en presencia de Poli(*p*-AAFA) [88].

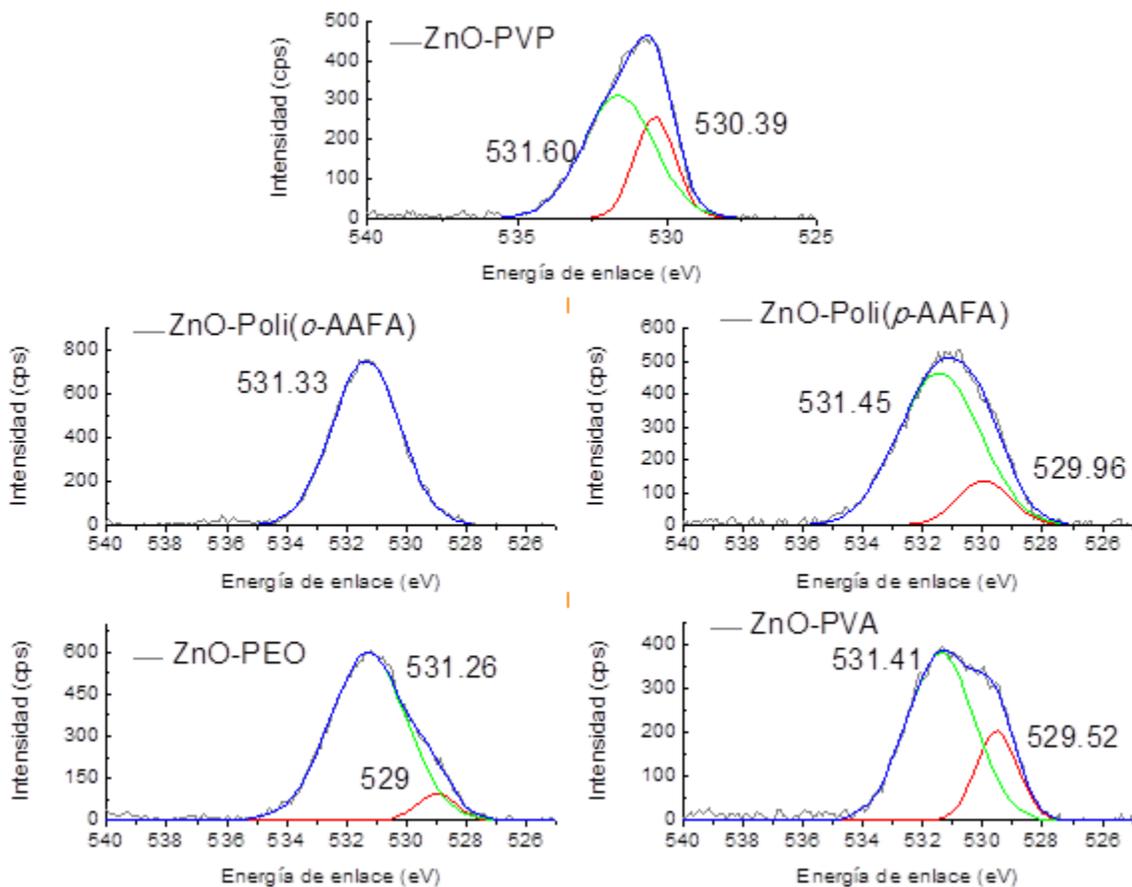


Figura 47. Espectros de XPS del O 1s para las nanoestructuras 0D de ZnO en presencia de los polímeros.

Por último, en la **Figura 48** se muestran los espectros de XPS de la región correspondiente al C 1s de las muestras de ZnO 0D en presencia de los polímeros. Para el caso de la muestra de ZnO-PVP, el espectro obtenido se puede procesar a tres curvas de deconvolución. El pico centrado en 284.76 eV, corresponde al ajuste de la señal del C 1s. Las otras dos señales, una centrada en 288.79 eV y la otra en 285.76 eV, se asignan al carbono del grupo carbonilo (C=O) y al carbono del grupo C-N del polímero, respectivamente [89]. Para el caso de la muestra de ZnO-Poli(o-AAFA), el espectro obtenido se puede procesar a dos curvas de deconvolución. El pico centrado en 284.76 eV, corresponde al ajuste de la señal del C 1s. La otra señal, centrada en 289.62 eV, se asigna al enlace del grupo carbonilo (C=O) perteneciente al polímero con

las nanoestructuras de ZnO, de acuerdo con la referencia [90]. En la muestra de ZnO-Poli(*p*-AAFA), encontramos dos señales similares, la correspondiente al ajuste de C 1s en 284.76 eV y otra centrada en 288.52 eV que también estaría asignada al enlace del grupo carbonilo del polímero con las nanoestructuras de ZnO. En el caso de la muestra de ZnO-PEO, se encuentran dos señales centradas en 289.5 y 284.76 eV. La primera de ellas nuevamente asignada a la unión de carbono con oxígeno y la segunda corresponde al ajuste de C 1s.

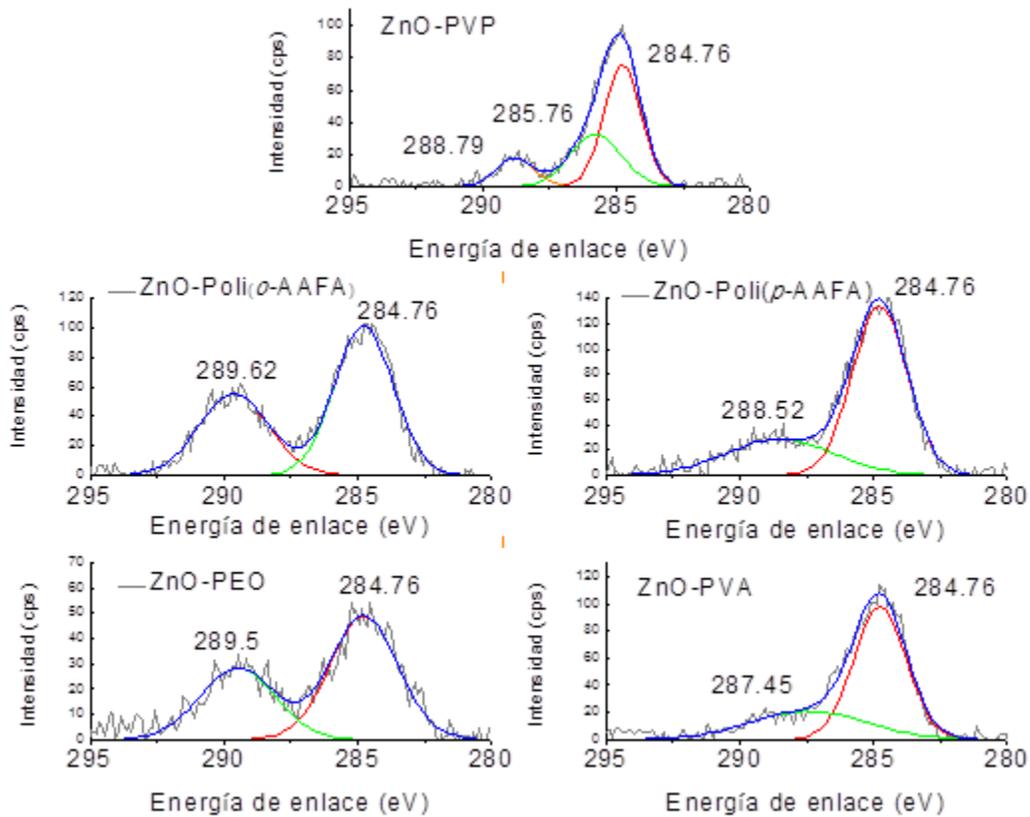


Figura 48. Espectros de XPS del C 1s para las nanoestructuras 0D de ZnO en presencia de los polímeros.

Con esta información podemos confirmar que para el caso del ZnO en presencia de PVP, el grupo carbonilo del polímero es quien está interactuando directamente con la superficie de las nanoestructuras de ZnO llevándose a cabo una estabilización electrostática a través de este grupo funcional. También se presenta una señal debida a la interacción del C-N del grupo amida interactuando en la superficie de las nanoestructuras de ZnO, lo cual confirma los resultados de IR en donde se observa un

solapamiento de las bandas correspondientes a las vibraciones este grupo funcional. El resto de la cadena polimérica, estaría llevando a cabo una estabilización estérica. Para el caso del ZnO en presencia de Poli(*o*-AAFA), el grupo carbonilo también es quien directamente está interaccionando en la superficie de las nanoestructuras, sin embargo, en el caso del ZnO con Poli(*p*-AAFA), tanto el grupo carbonilo, como los grupos OH que se encuentran al final de las ramificaciones del polímero, son los grupos funcionales que están teniendo interacción directa con la superficie de las nanoestructuras de ZnO. El ZnO en presencia de PVA, se determinó que el grupo funcional OH está interaccionando directamente con la superficie de las nanoestructuras de ZnO, mientras que en el caso de ZnO con PEO, el grupo C-O es quien interacciona con la superficie y estabiliza a las nanoestructuras electrostáticamente. Con esta información, fue posible realizar un esquema de interacción de las nanoestructuras de ZnO en presencia de los diferentes polímeros. A continuación, en la **Figura 49** se presenta el esquema de interacción de superficie de las nanopartículas de ZnO con los diferentes polímeros.

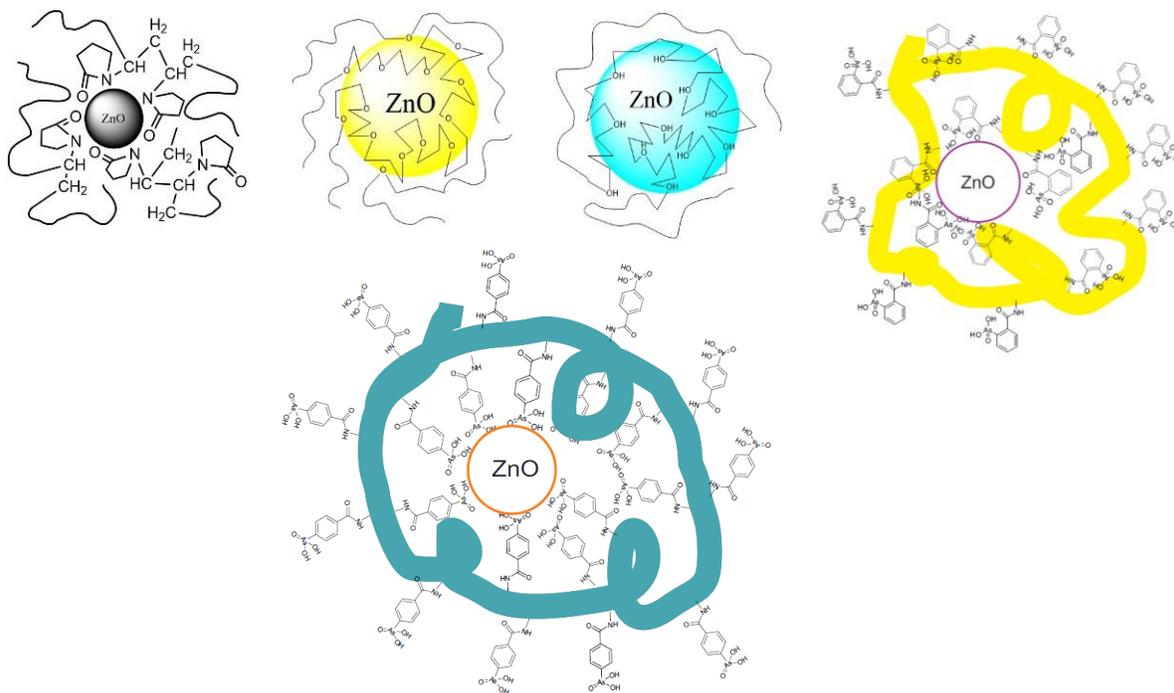


Figura 49. Esquema de interacción de las nanopartículas de ZnO en presencia de los polímeros

5.7. Efecto del sistema polielectrolito-surfactante en la síntesis de nanoestructuras de ZnO

Como una continuación del trabajo de investigación, se sintetizaron nanoestructuras de ZnO estabilizadas con un sistema constituido por el polielectrolito Poli(*o*-AAFA) y el surfactante bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y se estudiaron las propiedades ópticas y estructurales de dichas nanoestructuras, así como la interacción entre las nanoestructuras de ZnO y el sistema Poli(*o*-AAFA)-CTAB. Como se puede observar en el esquema 1, el surfactante CTAB es del tipo catiónico, es decir, al ionizarse, el grupo hidrófobo de la molécula queda cargado positivamente. Dicho surfactante es utilizado también como agente estabilizador y como agente de control de forma en nanoestructuras metálicas así como semiconductoras [91,92]. Por otro lado, como ya se ha mencionado, el Poli(*o*-AAFA) es un polímero aniónico, el cual contiene en su estructura átomos de oxígeno y nitrógeno, los cuales poseen electrones libres. Al proponer el sistema de estabilización, conjuntando el surfactante con el polímero, se espera obtener una interacción de tipo electrostático entre ambos agentes químicos. Al estabilizar a las nanoestructuras de ZnO con este sistema, se investigó si hay diferencias en la morfología de las nanoestructuras, así como cambios en sus propiedades ópticas o alguna modificación en estructura cristalina al llevarse a cabo el crecimiento de las nanoestructuras.

5.7.1 Efecto del sistema Poli(*o*-AAFA)-CTAB sobre la morfología de nanoestructuras de ZnO.

La **Figura 50** muestra una imagen de TEM de nanoestructuras 0D de ZnO en presencia del sistema Poli(*o*-AAFA)-CTAB. Se pueden observar nanoestructuras con forma semiesférica y tamaños menores a los 20 nm. En la **Figura 51** se muestran las imágenes de TEM (a y b) y microscopía electrónica de barrido (c y d) de los nanorodillos de ZnO obtenidos en presencia del sistema Poli(*o*-AAFA)-CTAB y sólo Poli(*o*-AAFA), respectivamente, a 48 horas de tratamiento solvotérmico.

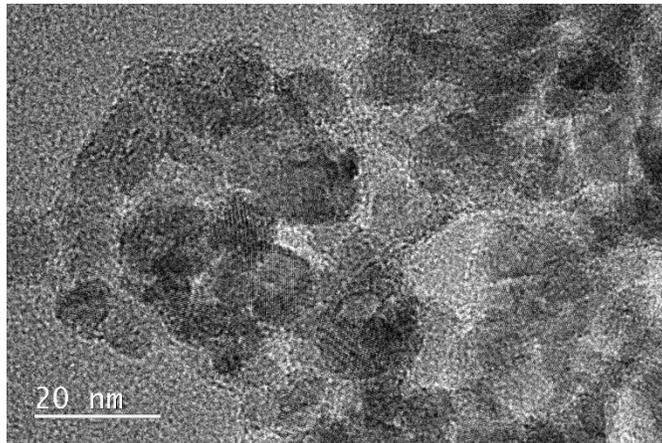


Figura 50. Nanopartículas de ZnO en presencia de Poli(o-AAFA)-CTAB.

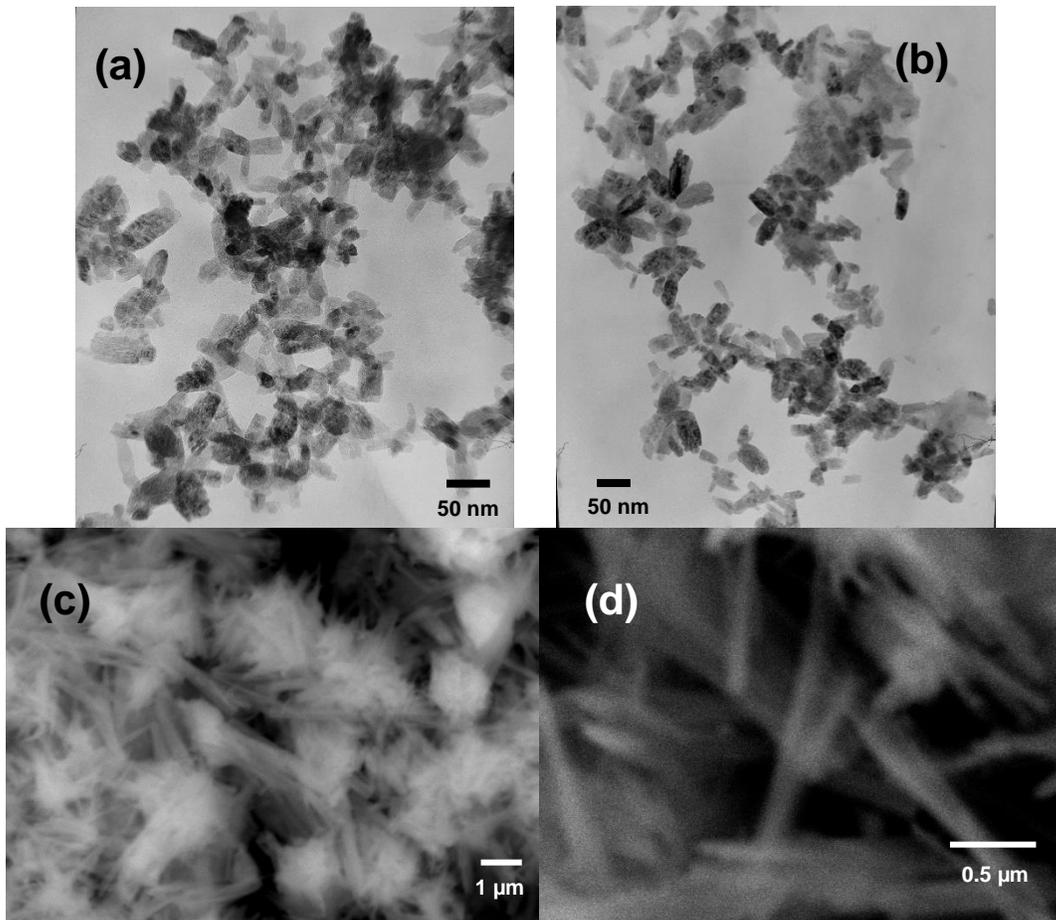


Figura 51. Nanorodillos de ZnO en presencia de Poli(o-AAFA)-CTAB (a) y (b), y sólo Poli(o-AAFA) (c) y (d), a 48 horas de tratamiento solvotermal.

Es posible observar que existe una disminución significativa en el tamaño de los nanorodillos. Anteriormente, al usar únicamente Poli(*o*-AAFA), el diámetro promedio de los nanorodillos fue de 37 nm, mientras que al usar el sistema Poli(*o*-AAFA)-CTAB, podemos observar que la longitud de los nanorodillos no supera los 50 nm, y su diámetro está por debajo de los 25 nm. Esta diferencia en el tamaño indica que la presencia del surfactante permite una mejor estabilización y control en el tamaño de las nanoestructuras unidimensionales de ZnO.

5.7.2 Propiedades ópticas de las nanoestructuras de ZnO.

La **Figura 52** muestra los espectros de absorción UV-Visible de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas en presencia de la mezcla de Poli(*o*-AAFA)-CTAB. El espectro de las nanoestructuras de ZnO cero dimensionales reveló una banda de absorción en 339 nm, mientras que el ZnO obtenido después de 48, 72 y 96 horas de tratamiento solvotérmico presentó máximos de absorción localizados en 337, 338 y 359 nm, respectivamente. Como se mencionó en la sección 5.4, la longitud de onda de los máximos de absorción para las muestras de ZnO cero dimensionales y a 48 horas de tratamiento solvotérmico, en presencia de sólo Poli(*o*-AAFA), fueron localizados en 356 y 350 nm, respectivamente (ver figuras 25 y 26). Así mismo, se obtuvieron máximos de absorción en 349 y 347 nm, para los espectros UV-Visible de las nanoestructuras de ZnO en presencia de solamente Poli(*o*-AAFA), a 72 y 96 horas de tratamiento solvotérmico, respectivamente. Con propósitos de comparación se obtuvieron los espectros de absorción UV-Visible de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas sólo con el surfactante CTAB, los cuales se muestran en la **Figura 53**. Se pueden observar máximos de absorción localizados en 339, 349, 348 y 345 nm, para los espectros de nanoestructuras de ZnO cero dimensionales y a 48, 72 y 96 horas de tratamiento solvotermal, respectivamente. El efecto hipsocrómico (desplazamiento hacia menores longitudes de onda) que se aprecia en los espectros se debe a efectos de tamaño de las partículas y a los efectos de confinamiento cuántico débil, como ya se había mencionado anteriormente. Se puede ver que, cuando las nanoestructuras de ZnO se

encuentran en presencia de la mezcla Poli(*o*-AAFA)-CTAB, conforme incrementa el tiempo de tratamiento solvotérmico, el valor de la longitud de onda del máximo de absorción también va aumentando. Sin embargo, cuando las nanoestructuras de ZnO se encuentran sólo en presencia de alguno de los dos agentes de estabilización, es decir sólo Poli(*o*-AAFA) o sólo CTAB, conforme aumenta el tiempo de tratamiento solvotérmico se aprecia que el máximo de absorción va disminuyendo.

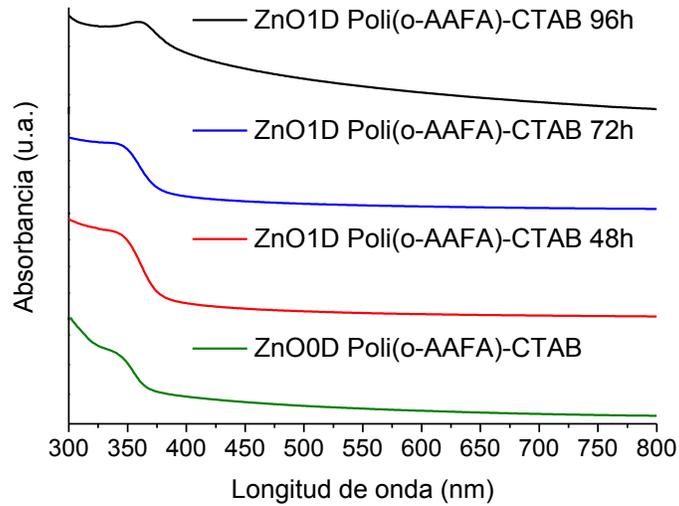


Figura 52. Espectros de absorción UV-Visible de las nanoestructuras 0D y 1D de ZnO en presencia de Poli(*o*-AAFA)-CTAB a tres tiempos de tratamiento solvotermal.

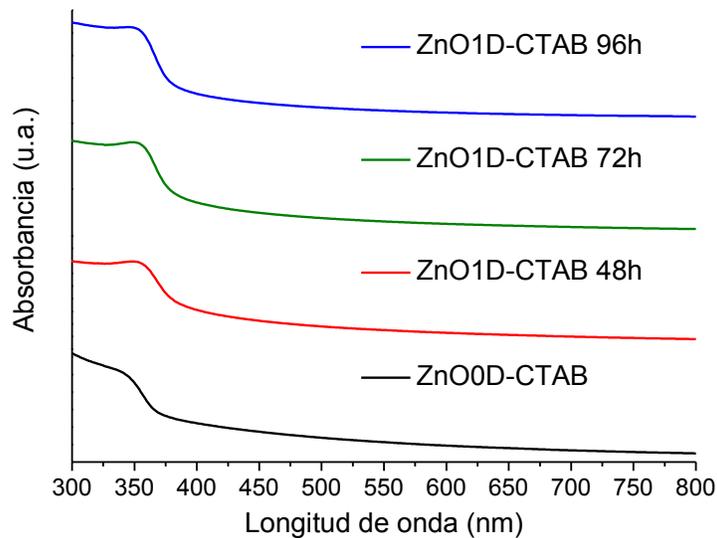


Figura 53. Espectros de absorción UV-Visible de las nanoestructuras 0D y 1D de ZnO en presencia únicamente de CTAB a tres tiempos de tratamiento solvotermal.

Las transiciones ópticas en las nanoestructuras de ZnO se analizaron determinando la energía del gap óptico mediante el gráfico de Tauc, procedimiento que fue descrito en la sección 5.3.1 y que de manera general consiste en realizar un tratamiento numérico a los datos del espectro UV-Visible, para obtener el gráfico de Tauc. La **Figura 54** muestra la relación entre $(\alpha h\nu)^2$ como una función de la energía del fotón incidente ($h\nu$) para las nanoestructuras de ZnO sintetizadas en presencia de la mezcla Poli(o-AAFA)-CTAB. Al hacer una extensión de la curva hacia el valor $(\alpha h\nu)^2 = 0$, podemos encontrar el valor de la energía del gap óptico de los nanocompuestos.

La **Figura 55** muestra los gráficos de Tauc para las nanoestructuras de ZnO cero y unidimensionales sintetizadas en presencia de sólo CTAB.

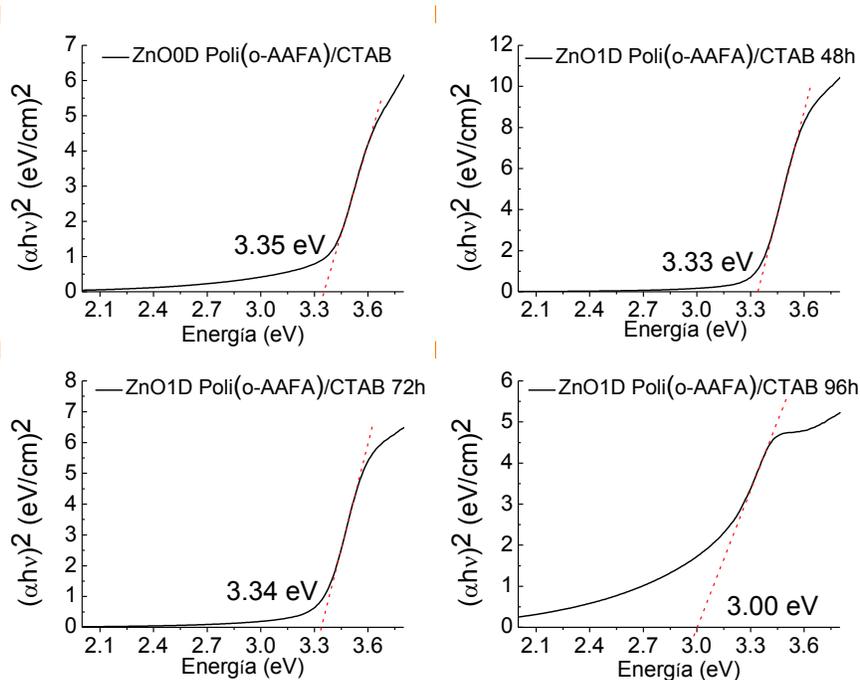


Figura 54. Gráfico de Tauc para nanoestructuras de ZnO obtenidas con la mezcla Poli(o-AAFA)-CTAB.

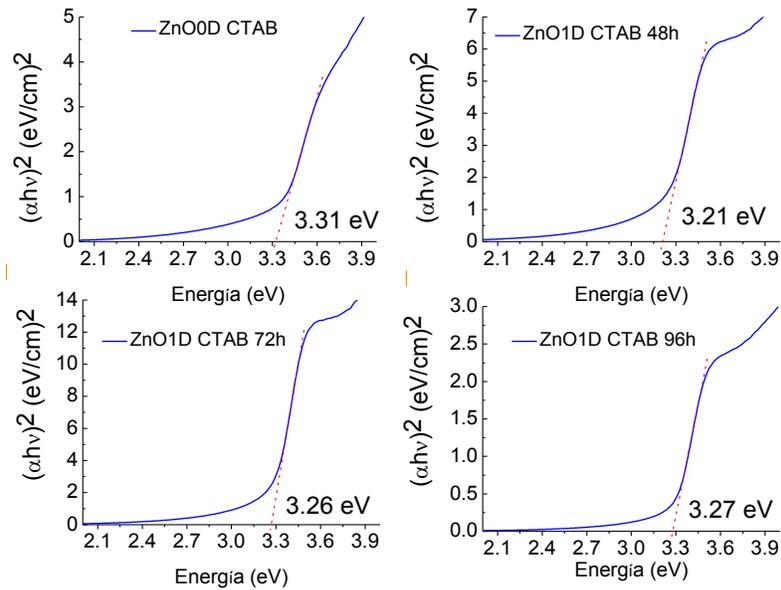


Figura 55. Gráfico de Tauc para nanoestructuras de ZnO en presencia de CTAB

Los resultados del gráfico de Tauc revelaron que las nanoestructuras de ZnO en presencia de Poli(*o*-AAFA)-CTAB a 96 horas de tratamiento solvotérmico, tienen la menor energía de gap óptico con un valor de 3.00 eV mientras que las nanoestructuras de ZnO cero dimensionales en presencia de Poli(*o*-AAFA)-CTAB son las que presentan mayor energía de gap óptico, con un valor de 3.35 eV. Para las nanoestructuras de ZnO en presencia de sólo Poli(*o*-AAFA) a 96 horas de tratamiento solvotérmico, se obtuvo un valor de gap óptico de 3.25 eV y 3.16 eV para las nanoestructuras de ZnO cero dimensionales en presencia de sólo Poli(*o*-AAFA) (ver figuras 28 y 29). A su vez, las nanoestructuras cero dimensionales en presencia de sólo CTAB tuvieron un valor de gap óptico de 3.31 eV y con sólo CTAB a 96 horas de tratamiento solvotérmico, un valor de 3.27 eV. La diferencia que se presenta entre los valores encontrados en las muestras con polímero-surfactante y sólo polímero, o sólo surfactante, sugiere que puede ser atribuida justo a la presencia de los estabilizadores, ya que se trata de un surfactante catiónico y un polímero aniónico, que al momento de llevar a cabo la estabilización, se presentan interacciones electrostáticas con las nanoestructuras de ZnO alterando las propiedades ópticas y estructurales.

5.7.3 Estudio de la estructura cristalina de las nanoestructuras de ZnO

La **Figura 56** muestra los patrones de difracción de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas en presencia de la mezcla Poli(*o*-AAFA)-CTAB, en los cuales se observan 9 líneas de difracción bien definidas en el rango de 2θ de 35 a 85 grados. Mientras que los patrones de difracción de las nanoestructuras de ZnO en presencia de sólo Poli(*o*-AAFA) son mostrados en las figuras 19 y 20. A su vez, la **Figura 57** muestra los patrones de difracción de las nanoestructuras de ZnO en presencia de sólo CTAB donde se observan las mismas líneas de difracción. Mediante la comparación con el patrón de rayos X de la ficha JCPDS Card No. 96-900-4181 de ZnO en fase hexagonal wurtzita, se identificaron e indexaron los patrones de las nanoestructuras de ZnO. Los picos observados corresponden a las reflexiones de los planos cristalográficos con índices de Miller: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), todos pertenecientes a la estructura hexagonal tipo wurtzita de ZnO [49]. Es importante mencionar que los patrones de difracción no muestran picos de alguna otra fase. En todos los patrones de difracción se puede apreciar un ensanchamiento de los picos. Se sabe que el ensanchamiento de los picos es característico de sistemas en tamaño nanométrico [50]. Sin embargo, se observa que conforme aumenta el tiempo de tratamiento solvotérmico de las nanoestructuras de ZnO, los picos de difracción se definen mejor, se reduce el ensanchamiento de dichos picos y se aprecia variación en la intensidad relativa de algunos de ellos.

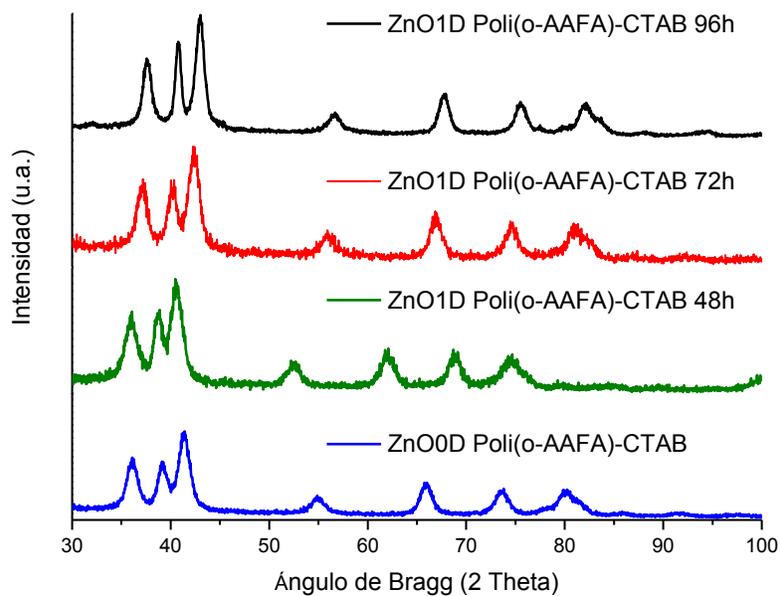


Figura 56. Patrones de XRD de nanoestructuras de ZnO 0D y 1D a tres tiempos de reflujo, sintetizadas en presencia de Poli(o-AAFA)-CTAB.

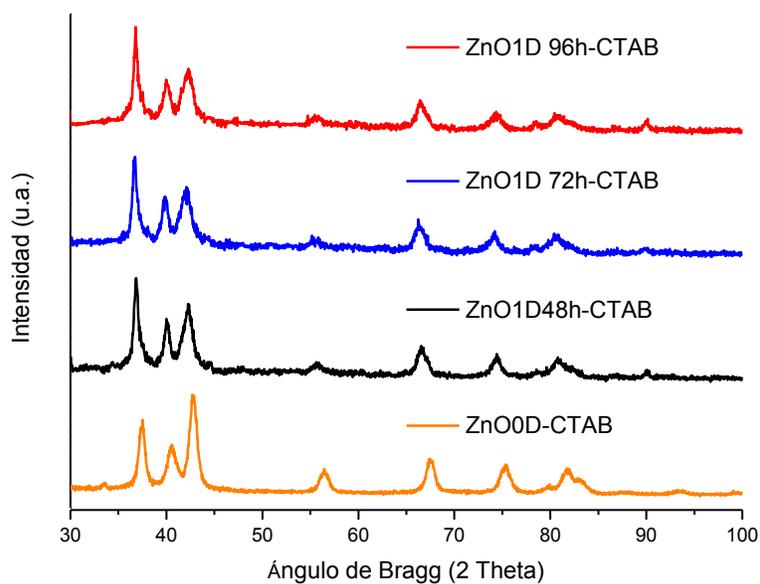


Figura 57. Patrones de XRD de nanoestructuras de ZnO 0D y 1D a tres tiempos de reflujo, sintetizadas en presencia de sólo CTAB.

La variación de la intensidad relativa del pico correspondiente a la reflexión del plano (002) sugiere que hay cambio en la longitud y dirección de crecimiento de las nanoestructuras de ZnO en presencia de Poli(*o*-AAFA)-CTAB y sólo Poli(*o*-AAFA) a lo largo de dicho plano. Para el caso de las nanoestructuras de ZnO en presencia de sólo CTAB, se puede observar que existe variación en la intensidad relativa del pico correspondiente a la reflexión del plano (100). Esta variación sugiere que las nanoestructuras de ZnO, cuando están en presencia de sólo CTAB, crecen a lo largo de una dirección distinta a las anteriormente observadas. Esto podría significar un cambio notable en la morfología, tamaño y propiedades de dichas nanoestructuras. Para analizar tales efectos, en un primer análisis, se calculó el tamaño de cristal con el método anteriormente presentado (ecuación de Scherrer). En la **Tabla 6** se presentan los tamaños de cristal obtenidos para todas las muestras.

Tabla 6. Valores de tamaño de cristal de las muestras de ZnO 0D y 1D en presencia de Poli(*o*-AAFA)-CTAB, sólo Poli(*o*-AAFA) y sólo CTAB.

Muestra	Tamaño de Cristal (nm)
ZnO0D-Poli(<i>o</i> -AAFA)-CTAB	5.72
ZnO1D-Poli(<i>o</i> -AAFA)-CTAB 48h	7.95
ZnO1D-Poli(<i>o</i> -AAFA)-CTAB 72h	8.39
ZnO1D-Poli(<i>o</i> -AAFA)-CTAB 96h	10.32
ZnO0D-Poli(<i>o</i> -AAFA)	17.05
ZnO1D-Poli(<i>o</i> -AAFA) 48h	16.06
ZnO1D-Poli(<i>o</i> -AAFA) 72h	15.89
ZnO1D-Poli(<i>o</i> -AAFA) 96h	26.52
ZnO0D-CTAB	17.85
ZnO1D-CTAB 48h	18.97
ZnO1D-CTAB 72h	29.96
ZnO1D-CTAB 96h	29.98

Comparando los resultados, podemos observar que cuando el sistema Poli(*o*-AAFA)-CTAB actúa sobre las nanoestructuras de ZnO, propicia una disminución en el tamaño de cristal. Cuando las nanoestructuras se encuentran en presencia de sólo Poli(*o*-AAFA), el tamaño de cristal oscila entre los 16 y 26.5 nm. Cuando las nanoestructuras están en presencia de sólo CTAB, en general se obtienen los mayores valores de tamaño de cristal ya que el tamaño está entre los 17.85 y 30 nm.

De los patrones anteriormente presentados se puede apreciar que existen ciertos corrimientos en los valores de 2θ en donde se presenta la difracción, lo cual repercute en cambios en los parámetros de red. Como anteriormente se hizo, se utilizaron las ecuaciones (2) y (3) para calcular el valor de dichos parámetros. Para las muestras 1D de ZnO en presencia de Poli(*o*-AAFA)-CTAB se encontraron los siguientes valores de a y c respectivamente: 3.3219 Å y 5.3436 Å para la muestra de nanopartículas, 3.2577 Å y 5.2332 Å a 48 horas de tratamiento solvotermal, 3.2399 Å y 5.1798 Å para las nanoestructuras sometidas a 72 horas de tratamiento solvotérmico y 3.2058 Å y 5.1287 Å para las nanoestructuras a 96 horas del mismo tratamiento. Los valores de los parámetros a y c de todas las muestras se presentan en la **Tabla 7**.

De acuerdo a los resultados y considerando que los parámetros de red para el ZnO en bulto son de 3.2494 Å y 5.2038 Å para a y c respectivamente [20], se determinó que existen tensiones y compresiones en la red de los nanocristales, al igual que en el caso donde sólo había presencia de los polímeros. Asumimos que la mezcla del polímero con el surfactante al igual que el polímero sólo y sólo el surfactante, al interactuar con la superficie de las nanoestructuras de ZnO, está ejerciendo fuerzas que provocan que la red se tense o se comprima.

Cuando las nanoestructuras de ZnO están en presencia de Poli(*o*-AAFA)-CTAB, partiendo de las nanopartículas, la red cristalina presenta una expansión en los parámetros de red. Conforme se va incrementando el tiempo del tratamiento solvotérmico, la red tiende a contraerse. Sin embargo, se observa que en el caso de las nanoestructuras de ZnO en presencia de sólo Poli(*o*-AAFA), no se sigue un comportamiento uniforme en las expansiones o contracciones de la red cristalina al

aumentar el tratamiento solvotermal. Las nanoestructuras en presencia de sólo CTAB, también presentan variaciones en los parámetros de red, sin embargo, dichos cambios son menores, comparados con las nanoestructuras en presencia de sólo polímero y el sistema polímero-surfactante. Se sugiere, al igual que en el caso de la sola presencia de polímeros, que este tipo de tensiones o compresiones, están afectando las propiedades ópticas de las nanoestructuras de ZnO.

Tabla 7. Valores de los parámetros de red de las muestras de ZnO 1D en presencia de Poli(*o*-AAFA)-CTAB, sólo Poli(*o*-AAFA) y sólo CTAB

Muestra	Parámetros de red	
	a(Å)=3.2494	c(Å)=5.2038
ZnO0D Poli(<i>o</i> -AAFA)-CTAB	3.3219	5.3436
ZnO1D Poli(<i>o</i> -AAFA)-CTAB 48h	3.2577	5.2332
ZnO1D Poli(<i>o</i> -AAFA)-CTAB 72h	3.2399	5.1798
ZnO1D Poli(<i>o</i> -AAFA)-CTAB 96h	3.2058	5.1287
ZnO0D Poli(<i>o</i> -AAFA)	3.2300	5.1597
ZnO1D Poli(<i>o</i> -AAFA) 48h	3.3338	5.3362
ZnO1D Poli(<i>o</i> -AAFA) 72h	3.2834	5.2571
ZnO1D Poli(<i>o</i> -AAFA) 96h	3.2182	5.1590
ZnO0D CTAB	3.2387	5.1958
ZnO1D CTAB 48h	3.2654	5.2119
ZnO1D CTAB 72h	3.2782	5.2395
ZnO1D CTAB 96h	3.2705	5.2269

Podemos encontrar entonces que, al hacer uso del sistema polielectrolito-surfactante sobre las nanoestructuras de ZnO, es posible disminuir el tamaño de los cristales y obtener valores más grandes de gap óptico al menos a las 72 horas de tratamiento solvotermal. A continuación se describe el análisis de la interacción de las nanoestructuras de ZnO con el sistema polielectrolito-surfactante.

5.7.4 Estudio de la interacción nanoestructuras de ZnO/Poli(*o*-AAFA)-CTAB

5.7.4.1 Análisis por espectroscopía infrarroja

En la **Figura 58** se muestra el espectro IR de las nanoestructuras de ZnO en presencia del Poli(*o*-AAFA) y CTAB. En el espectro de ZnO con Poli(*o*-AAFA)-CTAB se aprecia una banda de gran intensidad que es característica del modo fonónico E1 (TO) del ZnO [80], la cual se localiza alrededor de 412 cm^{-1} . En la región de $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ del mismo espectro se observa una banda muy ancha que es debida a la presencia de grupos OH. Para analizar el resto del espectro, éste se dividió en dos regiones: una entre $3200\text{ y }2500\text{ cm}^{-1}$ y otra entre $1800\text{ y }600\text{ cm}^{-1}$, y se comparó con las bandas del espectro de IR del CTAB puro y del Poli(*o*-AAFA). En la primera región, mostrada en la **Figura 59**, en el espectro correspondiente a las nanoestructuras de ZnO en presencia de Poli(*o*-AAFA)-CTAB, se pueden apreciar dos bandas bien definidas en $2922\text{ y }2853\text{ cm}^{-1}$, que corresponden a los modos vibracionales de elongación asimétrica y simétrica del grupo C-H, respectivamente, que son debidas a la presencia del CTAB [91]. En el espectro del Poli(*o*-AAFA), que se presenta en la **Figura 60** en la región de $1800\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$, las principales bandas de absorción son las que se encuentran en $1668, 1585\text{ y }1527\text{ cm}^{-1}$ asignadas al estiramiento del C=O del grupo amida, C=C del anillo aromático y al modo vibracional de flexión del N-H del grupo amida, respectivamente [78]. Las bandas observadas en $1287, 1066, 898\text{ y }758\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los modos vibracionales de elongación de los grupos C-N, As=O, N-H y As-O, respectivamente [79]. En la región de $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, en el espectro correspondiente a las nanoestructuras de ZnO en presencia de Poli(*o*-AAFA)-CTAB, se observan prácticamente las mismas señales que provienen del polímero, asegurando la presencia de éste en la superficie de las nanoestructuras. En la región de $1400\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ se aprecia una banda que puede ser asignada a la interacción N-O, esto como resultado de la combinación electrostática entre el polímero y surfactante. Sin embargo, resulta interesante el hecho de que en la región de $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, se observa una banda con un máximo alrededor de 829 cm^{-1} , que puede ser atribuida a la interacción del

polímero Poli(*o*-AAFA) con el ZnO, en donde participan el grupo $\text{AsO}(\text{OH})_2$ ya que en esa misma región el polímero Poli(*o*-AAFA) presenta las bandas debidas a los modos de vibración As-O. Por otro lado, analizando la **Figura 61**, se pueden observar tres señales localizadas en 1487 , 1473 y 1462 cm^{-1} , las cuales difieren con las señales que proceden de la presencia del polímero. Dichas señales pertenecen al modo vibracional simétrico de tijera del grupo C-H perteneciente al $\text{CH}_3\text{-N}^+$ del CTAB, al modo vibracional asimétrico y simétrico de tijera del grupo CH_2 , también del CTAB, respectivamente [91]. En todas las muestras de ZnO en presencia de Poli(*o*-AAFA)-CTAB, a diferentes horas de tratamiento solvotermal, se observaron prácticamente los mismos resultados de IR.

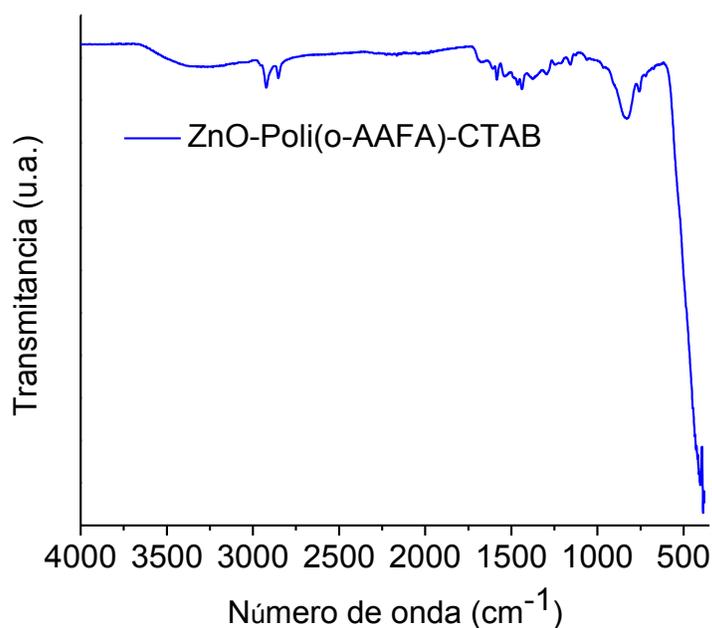


Figura 58. Espectro IR de las nanoestructuras de ZnO en presencia de Poli(*o*-AAFA)-CTAB.

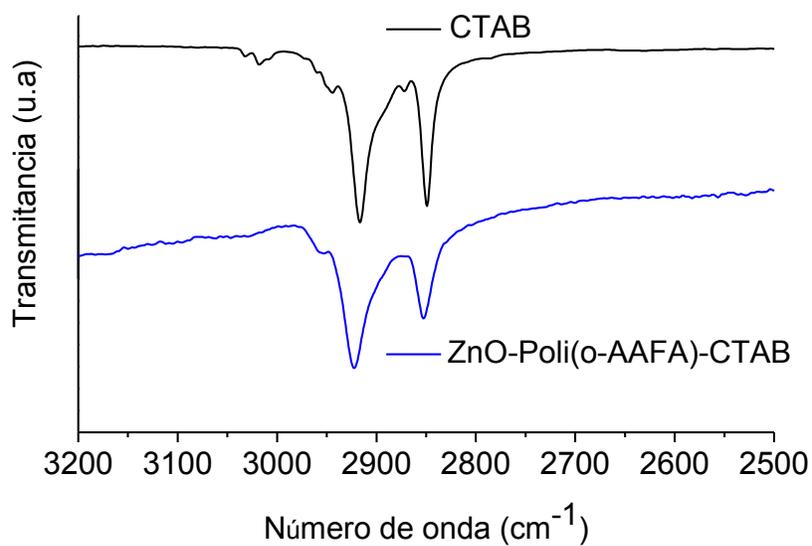


Figura 59. Espectros IR del surfactante CTAB y de las nanoestructuras de ZnO en presencia de Poli(o-AAFA)-CTAB con una ampliación de la región de 3200 a 2500 cm^{-1} .

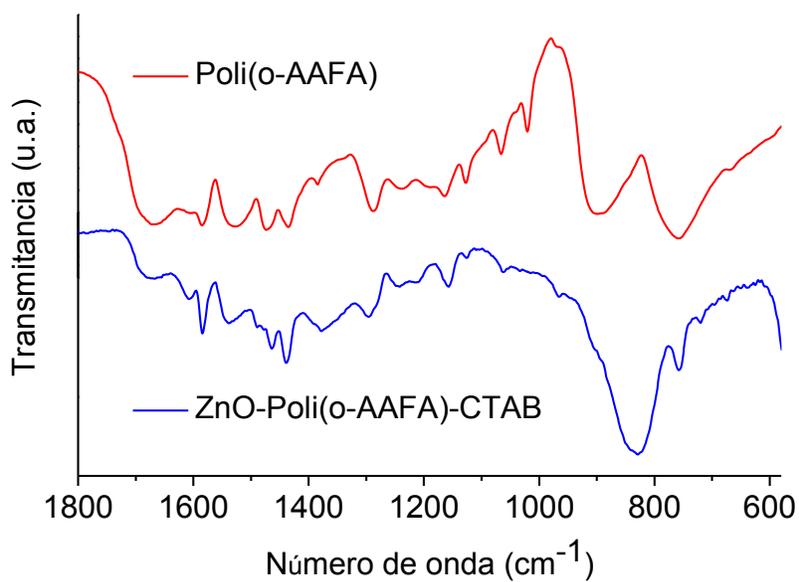


Figura 60. Espectros IR del polímero Poli(o-AAFA) y de las nanoestructuras de ZnO en presencia de Poli(o-AAFA)-CTAB con una ampliación de la región de 1800 a 600 cm^{-1} .

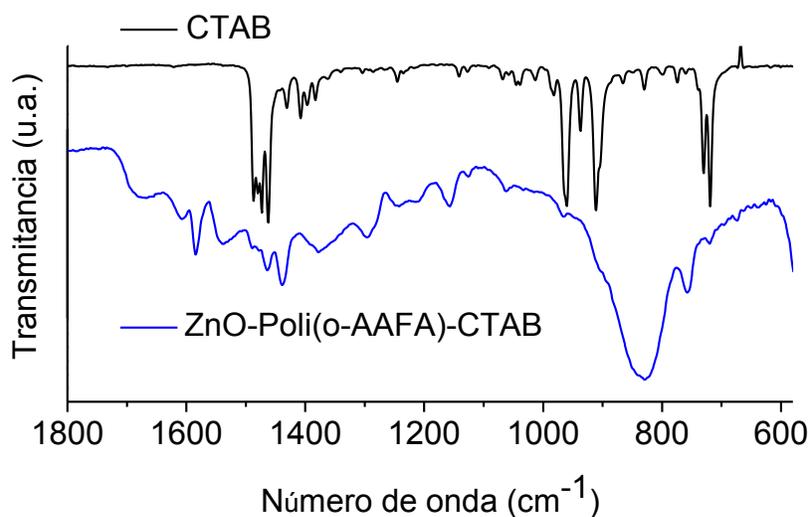


Figura 61. Espectros IR del surfactante CTAB y de las nanoestructuras de ZnO en presencia de Poli(o-AAFA)_CTAB con una ampliación de la región de 1800 a 600 cm^{-1} .

A continuación en la **Figura 62** se presenta el esquema de interacción del polímero con el CTAB, así como de las nanoestructuras de ZnO en presencia del sistema Poli(o-AAFA)-CTAB.

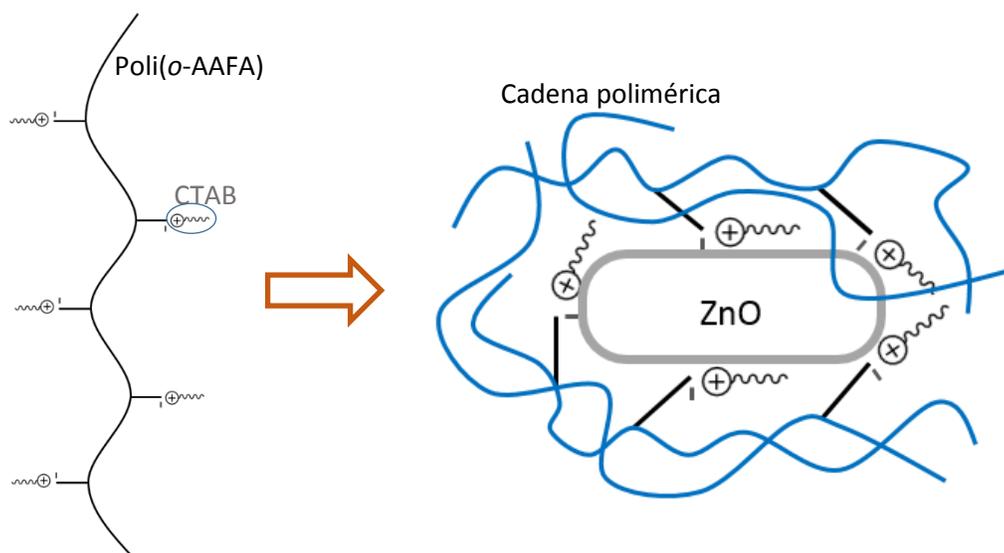


Figura 62. Esquema de interacción del Poli(o-AAFA) con CTAB y los nanorodillos de ZnO en presencia de dicho sistema.

6. CONCLUSIONES

Se sintetizaron nanoestructuras 0D de ZnO mediante el método coloidal, utilizando los polímeros PVP, PVA, PEO, Poli(*o*-AAFA) y Poli(*p*-AAFA). Se obtuvieron nanopartículas con tamaños entre 9 y 17 nm. La síntesis de nanorodillos de ZnO se llevó a cabo mediante el método solvotermal. La formación y crecimiento preferencial de los nanorodillos de ZnO se vio favorecida al utilizar PVP, Poli(*o*-AAFA) y Poli(*p*-AAFA), siendo los polímeros Poli(*o*-AAFA) y PVP los que permiten un mejor control del tamaño y forma de los nanorodillos a 48 horas de crecimiento, mientras que con Poli(*p*-AAFA) se requiere de 96 horas.

Los resultados de difracción de rayos X revelaron que el tamaño de cristal de las nanoestructuras de ZnO varía entre 5 y 18 nm y la presencia de los agentes de estabilización, ocasiona tensiones y compresiones en la red de los nanocristales. Se encontraron relaciones entre las propiedades ópticas de las nanoestructuras de ZnO y las tensiones y compresiones que sufren los nanocristales en presencia de los polímeros. Tal es el caso de los polímeros Poli(*o*-AAFA), Poli(*p*-AAFA), PVA y PEO donde fue posible contraer la red cristalina de las nanopartículas y los valores de energía de banda prohibida fueron los más pequeños (3.00 - 3.20 eV). Se observó que con estos mismo polímeros, después del tratamiento solvotermal, la red cristalina se expandió y a su vez, aumentó el valor de energía de banda prohibida (3.18 – 3.31 eV). Un efecto similar fue observado al hacer uso del PVP, donde las nanopartículas tuvieron una expansión de red y conforme aumentó el tiempo de crecimiento, la red se contrajo al mismo tiempo el valor de la energía de banda prohibida disminuyó.

Del estudio de la interacción ZnO/polímero se encontró que en el caso de los polímeros PVP, Poli(*o*-AAFA) y Poli(*p*-AAFA) son los grupos carbonilo (C=O) de amida presente en los tres polímeros y OH del ácido arsónico presente en el Poli(*o*-AAFA) y Poli(*p*-AAFA), los que interaccionan con la superficie de las nanoestructuras. Para el caso de PVA, el grupo OH de alcohol es el responsable de la interacción y con el

polímero PEO, la interacción la establece el grupo C-O. Del estudio de la interacción ZnO/polímero-surfactante se determinó que el grupo C-H perteneciente al CH₃-N⁺ del CTAB es quien interacciona con la superficie de las nanoestructuras de ZnO.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Kołodziejczak-Radzimska, A., Markiewicz, E., & Jesionowski, T. (2012). Structural characterization of ZnO particles obtained by the emulsion precipitation method. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 15.
2. Vaseem, M., Umar, A., & Hahn, Y. B. (2010). ZnO nanoparticles: growth, properties, and applications. *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, 5, 1-36.
3. Moreira, N. H., et.al. (2012, March). In Oxide-based Materials and Devices. *International Society for Optics and Photonics. III*, 8263, pp. 826312.
4. Mikula, M., Gemeiner, P., Beková, Z., Dvonka, V., & Búč, D. (2015). Dye-sensitized solar cells based on different nano-oxides on plastic PET substrate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 76, 17-21.
5. Choi, M. Y., Choi, D., Jin, M. J., Kim, I., Kim, S. H., Choi, J. Y., & Kim, S. W. (2009). Mechanically powered transparent flexible charge-generating nanodevices with piezoelectric ZnO nanorods. *Advanced Materials*, 21(21), 2185-2189.
6. Xu, J., Pan, Q., & Tian, Z. (2000). Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 66(1), 277-279.
7. Ravirajan, P., Peiró, A. M., Nazeeruddin, M. K., Graetzel, M., Bradley, D. D., Durrant, J. R., & Nelson, J. (2006). Hybrid polymer/zinc oxide photovoltaic devices with vertically oriented ZnO nanorods and an amphiphilic molecular interface layer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(15), 7635-7639.
8. Park, W. I., Kim, J. S., Yi, G. C., Bae, M. H., & Lee, H. J. (2004). Fabrication and electrical characteristics of high-performance ZnO nanorod field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 85(21), 5052-5054.
9. Fiedot, M., et.al. (2005). Manufacturing nanostructures. *One Central Press (OCP)*.
10. Feynman, R. P. (1960). There's plenty of room at the top; An invitation to enter a new field of physics Engineering and science, 23(5), 22-36.
11. Nalwa, H. S. (2004). *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology; Volume 7*. American Scientific Publishers.
12. Banerjee, D., Lao, J. Y., Wang, D. Z., Huang, J. Y., Ren, Z. F., Steeves, D., & Sennett, M. (2003). Large-quantity free-standing ZnO nanowires. *Applied Physics Letters*, 83(10), 2061-2063.

13. Hahn, Y. B. (2011). Zinc oxide nanostructures and their applications. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28(9), 1797.
14. Frade, T., Jorge, M. M., & Gomes, A. (2012). One-dimensional ZnO nanostructured films: Effect of oxide nanoparticles. *Materials Letters*, 82, 13-15.
15. Bose, A. C., Thangadurai, P., & Ramasamy, S. (2006). Grain size dependent electrical studies on nanocrystalline SnO₂. *Materials chemistry and physics*, 95(1), 72-78.
16. McKelvey, J. P., & Corona Rodríguez, H. (1994). *Física del estado sólido y de semiconductores*.
17. Chang, R. (2006). Principios esenciales de química general, Raymond Chang.
18. Klingshirn, C. F. (2012). *Semiconductor optics*. Springer Science & Business Media.
19. Madelung, O. (Ed.). (2012). *Semiconductors—basic data*. Springer Science & Business Media.
20. Zaera, R. T. (2005). *El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas* (Doctoral dissertation, Universitat de València).
21. Schmidt-Mende, L., & MacManus-Driscoll, J. L. (2007). ZnO—nanostructures, defects, and devices. *Materials today*, 10(5), 40-48.
22. Wang, Z. L. (2004). Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of physics: condensed matter*, 16(25), R829.
23. Pan, Z. W., Dai, Z. R., & Wang, Z. L. (2001). Nanobelts of semiconducting oxides. *Science*, 291(5510), 1947-1949.
24. Hara, K., Horiguchi, T., Kinoshita, T., Sayama, K., Sugihara, H., & Arakawa, H. (2000). Highly efficient photon-to-electron conversion with mercurochrome-sensitized nanoporous oxide semiconductor solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 64(2), 115-134.
25. Xie, Q., Dai, Z., Liang, J., Xu, L., Yu, W., & Qian, Y. (2005). Synthesis of ZnO three-dimensional architectures and their optical properties. *Solid state communications*, 136(5), 304-307.
26. Liu, J., Huang, X., Li, Y., Sulieman, K. M., Sun, F., & He, X. (2006). Selective growth and properties of zinc oxide nanostructures. *Scripta materialia*, 55(9), 795-798.
27. Bitenc, M., & Orel, Z. C. (2009). Synthesis and characterization of crystalline hexagonal bipods of zinc oxide. *Materials Research Bulletin*, 44(2), 381-387.

28. Wahab, R., Ansari, S. G., Kim, Y. S., Seo, H. K., & Shin, H. S. (2007). Room temperature synthesis of needle-shaped ZnO nanorods via sonochemical method. *Applied Surface Science*, 253(18), 7622-7626.
29. Kong, X. Y., Ding, Y., Yang, R., & Wang, Z. L. (2004). Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar nanobelts. *Science*, 303(5662), 1348-1351.
30. Wu, J. J., Liu, S. C., Wu, C. T., Chen, K. H., & Chen, L. C. (2002). Heterostructures of ZnO–Zn coaxial nanocables and ZnO nanotubes. *Applied Physics Letters*, 81(7), 1312-1314.
31. Nikoobakht, B., Wang, X., Herzing, A., & Shi, J. (2013). Scalable synthesis and device integration of self-registered one-dimensional zinc oxide nanostructures and related materials. *Chemical Society Reviews*, 42(1), 342-365.
32. Huang, Y., He, J., Zhang, Y., Dai, Y., Gu, Y., Wang, S., & Zhou, C. (2006). Morphology, structures and properties of ZnO nanobelts fabricated by Zn-powder evaporation without catalyst at lower temperature. *Journal of materials science*, 41(10), 3057-3062.
33. Schulz-Dobrick, M., Sarathy, K. V., & Jansen, M. (2005). Surfactant-free synthesis and functionalization of gold nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 127(37), 12816-12817.
34. Neouze, M. A., & Schubert, U. (2008). Surface modification and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles by organic ligands. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 139(3), 183-195.
35. Ruckenstein, E., & Li, Z. F. (2005). Surface modification and functionalization through the self-assembled monolayer and graft polymerization. *Advances in Colloid and Interface Science*, 113(1), 43-63.
36. Rozenberg, B. A., & Tenne, R. (2008). Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites. *Progress in polymer science*, 33(1), 40-112.
37. Yin, M., Gu, Y., Kuskovsky, I. L., Andelman, T., Zhu, Y., Neumark, G. F., & O'Brien, S. (2004). Zinc oxide quantum rods. *Journal of the American Chemical Society*, 126(20), 6206-6207.
38. Jia, S. (2005). Polyelectrolyte assisted preparation and characterization of nanostructured ZnO thin films.
39. Zhou, J., Xu, N. S., & Wang, Z. L. (2006). Dissolving behavior and stability of ZnO wires in biofluids: a study on biodegradability and biocompatibility of ZnO nanostructures. *Advanced Materials*, 18(18), 2432-2435.

40. Ge, M. Y., Wu, H. P., Niu, L., Liu, J. F., Chen, S. Y., Shen, P. Y., & Jiang, J. Z. (2007). Nanostructured ZnO: from monodisperse nanoparticles to nanorods. *Journal of crystal growth*, 305(1), 162-166.
41. Farrokhpay, S. (2009). A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 151(1-2), 24-32.
42. Pettersson, A., Marino, G., Pursiheimo, A., & Rosenholm, J. B. (2000). Electrosteric stabilization of Al₂O₃, ZrO₂, and 3Y-ZrO₂ suspensions: effect of dissociation and type of polyelectrolyte. *Journal of colloid and interface science*, 228(1), 73-81.
43. Mahamuni, S., Bendre, B. S., Leppert, V. J., Smith, C. A., Cooke, D., Risbud, S. H., & Lee, H. W. (1996). ZnO nanoparticles embedded in polymeric matrices. *Nanostructured materials*, 7(6), 659-666.
44. B Djuricic, A., Y Chen, X., & H Leung, Y. (2012). Recent progress in hydrothermal synthesis of zinc oxide nanomaterials. *Recent patents on nanotechnology*, 6(2), 124-134.
45. Tsuzuki, T., He, R., Wang, J., Sun, L., Wang, X., & Hocking, R. (2012). Reduction of the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for UV protection applications. *International journal of nanotechnology*, 9(10-12), 1017-1029.
46. Liu, B., & Zeng, H. C. (2004). Room temperature solution synthesis of monodispersed single-crystalline ZnO nanorods and derived hierarchical nanostructures. *Langmuir*, 20(10), 4196-4204.
47. Li, F., Ding, Y., Gao, P., Xin, X., & Wang, Z. L. (2004). Single-Crystal Hexagonal Disks and Rings of ZnO: Low-Temperature, Large-Scale Synthesis and Growth Mechanism. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(39), 5238-5242.
48. Zhu, H., Yang, D., & Zhang, H. (2006). A simple and novel low-temperature hydrothermal synthesis of ZnO nanorods. *Inorganic materials*, 42(11), 1210-1214.
49. Gumus, C., Ozkendir, O. M., Kavak, H., & Ufuktepe, Y. (2006). Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 8(1), 299.
50. Scardi, P. (2008). Recent advancements in whole powder pattern modeling. *Z. Kristallogr. Suppl*, 27, 101-111.
51. Ezenwa, I. A. (2012). Synthesis and optical characterization of zinc oxide thin film. *Research Journal of Chemical Sciences ISSN*, 2231, 606X.
52. Cullity, B. D. (2001). Elements of X-ray Diffraction.

53. Bindu, P., & Thomas, S. (2014). Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 8(4), 123-134.
54. Mote, V. D., Purushotham, Y., & Dole, B. N. (2012). Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 6(1), 6.
55. Kumar, H., & Rani, R. (2013). Structural and optical characterization of ZnO nanoparticles synthesized by microemulsion route. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 14, 26-36.
56. Lin, K. F., Cheng, H. M., Hsu, H. C., & Hsieh, W. F. (2006). Band gap engineering and spatial confinement of optical phonon in ZnO quantum dots. *Applied physics letters*, 88(26), 263117.
57. Stenzel, O. (2005). *The physics of thin film optical spectra*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
58. Moharram, A. H., Mansour, S. A., Hussein, M. A., & Rashad, M. (2014). Direct precipitation and characterization of ZnO nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 20.
59. Kumar, S., Singh, F., & Kapoor, A. (2014). Synthesis and characterization of nano-crystalline ZnO quantum dots via sol-gel route for dye-sensitized solar cells. *IJEECE*, 4, 25-9.
60. Rodnyi, P. A., & Khodyuk, I. V. (2011). Optical and luminescence properties of zinc oxide. *Optics and Spectroscopy*, 111(5), 776-785.
61. Morales, A. E., Mora, E. S., & Pal, U. (2007). Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista mexicana de física*, 53(5), 18-22.
62. Lin, K. F., Cheng, H. M., Hsu, H. C., & Hsieh, W. F. (2006). Band gap engineering and spatial confinement of optical phonon in ZnO quantum dots. *Applied physics letters*, 88(26), 263117.
63. Muşat, V., Tăbăcaru, A., Vasile, B. Ş., & Surdu, V. A. (2014). Size-dependent photoluminescence of zinc oxide quantum dots through organosilane functionalization. *RSC Advances*, 4(108), 63128-63136.
64. Wei, B., Zheng, K., Ji, Y., Zhang, Y., Zhang, Z., & Han, X. (2012). Size-dependent bandgap modulation of ZnO nanowires by tensile strain. *Nano letters*, 12(9), 4595-4599..
65. Liu, B., & Zeng, H. C. (2004). Room temperature solution synthesis of monodispersed single-crystalline ZnO nanorods and derived hierarchical nanostructures. *Langmuir*, 20(10), 4196-4204.

66. Yakuphanoglu, F., Ilican, S., Caglar, M., & Caglar, Y. (2007). The determination of the optical band and optical constants of non-crystalline and crystalline ZnO thin films deposited by spray pyrolysis. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 9(7), 2180.
67. Suwanboon, S. (2008). Structural and optical properties of nanocrystalline ZnO powder from sol-gel method. *Science Asia*, 34(1), 31-34.
68. Lin, B., Fu, Z., & Jia, Y. (2001). Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Applied Physics Letters*, 79(7), 943-945.
69. Djurišić, A. B., & Leung, Y. H. (2006). Optical properties of ZnO nanostructures. *Small*, 2(8-9), 944-961.
70. Zhu-xi, F., Chang-xin, G., Bi-xia, L., & Gui-hong, L. (1998). Cathodoluminescence of ZnO films. *Chinese Physics Letters*, 15(6), 457.
71. Yuan, X. (2011). Enhanced interfacial interaction for effective reinforcement of poly (vinyl alcohol) nanocomposites at low loading of graphene. *Polymer bulletin*, 67(9), 1785-1797.
72. Roy, A. S., Gupta, S., Sindhu, S., Parveen, A., & Ramamurthy, P. C. (2013). Dielectric properties of novel PVA/ZnO hybrid nanocomposite films. *Composites Part B: Engineering*, 47, 314-319.
73. Gunasekaran, S., Sailatha, E., Seshadri, S., & Kumaresan, S. (2009). FTIR, FT Raman spectra and molecular structural confirmation of isoniazid.
74. Sudha, M., & Rajarajan, M. (2013). Deactivation of photocatalytically active ZnO nanoparticle by surface capping with poly vinyl pyrrolidone. *Journal of Applied Chemistry*, 3(3), 45-53.
75. Parra, M. R., & Haque, F. Z. (2014). Structural and optical properties of poly-vinylpyrrolidone modified ZnO nanorods synthesized through simple hydrothermal process. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 125(17), 4629-4632.
76. Xiong, G., Pal, U., Serrano, J. G., Ucer, K. B., & Williams, R. T. (2006). Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective. *physica status solidi (c)*, 3(10), 3577-3581.
77. Gutul, T., Rusu, E., Condur, N., Ursaki, V., Goncarenco, E., & Vlazan, P. (2014). Preparation of poly (N-vinylpyrrolidone)-stabilized ZnO colloid nanoparticles. *Beilstein journal of nanotechnology*, 5, 402.
78. García-Serrano, J., Herrera, A. M., Pérez-Moreno, F., Valdez, M. A., & Pal, U. (2006). Synthesis of novel ionic polymers containing arsonic acid group. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44(11), 1627-1634.

79. Hernández, J. M., Herrera, A. M., García-Serrano, J., & Rivas-Silva, J. F. (2002). Theoretical study of p-methacryloyl-aminophenylarsonic acid. *International journal of quantum chemistry*, 88(3), 342-346.
80. Ashkenov, N., Mbenkum, B. N., Bundesmann, C., Riede, V., Lorenz, M., Spemann, D. & Wagner, G. (2003). Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films. *Journal of Applied Physics*, 93(1), 126-133.
81. Kharazmi, A., Faraji, N., Hussin, R. M., Saion, E., Yunus, W. M. M., & Behzad, K. (2015). Structural, optical, opto-thermal and thermal properties of ZnS–PVA nanofluids synthesized through a radiolytic approach. *Beilstein journal of nanotechnology*, 6, 529.
82. Wang, Y., Ramos, I., & Santiago-Aviles, J. J. (2010). Diversity of Nanofibers from Electrospinning: from Graphitic Carbons to Ternary Oxides. In *Nanofibers*. InTech.
83. Xiong, H. M., Zhao, X., & Chen, J. S. (2001). New polymer– inorganic nanocomposites: PEO– ZnO and PEO– ZnO– LiClO₄ films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(42), 10169-10174.
84. Chithra, M. J., Sathya, M., & Pushpanathan, K. (2015). Effect of pH on crystal size and photoluminescence property of ZnO nanoparticles prepared by chemical precipitation method. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 28(3), 394-404.
85. Wagner, C. D., Gale, L. H., & Raymond, R. H. (1979). Two-dimensional chemical state plots: a standardized data set for use in identifying chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 51(4), 466-482.
86. Zheng, J. H., Jiang, Q., & Lian, J. S. (2011). Synthesis and optical properties of flower-like ZnO nanorods by thermal evaporation method. *Applied Surface Science*, 257(11), 5083-5087.
87. Das, J., Pradhan, S. K., Sahu, D. R., Mishra, D. K., Sarangi, S. N., Nayak, B. B., ... & Roul, B. K. (2010). Micro-Raman and XPS studies of pure ZnO ceramics. *Physica B: Condensed Matter*, 405(10), 2492-2497.
88. Gladys, M. J., Ermanoski, I., Jackson, G., Quinton, J. S., Rowe, J. E., & Madey, T. E. (2004). A high resolution photoemission study of surface core-level shifts in clean and oxygen-covered Ir (2 1 0) surfaces. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 135(2-3), 105-112.
89. Le Normand, F., Hommet, J., Szörényi, T., Fuchs, C., & Fogarassy, E. (2001). XPS study of pulsed laser deposited CN x films. *Physical Review B*, 64(23), 235416.
90. Shchukarev, A. V. A. K., & Korolkov, D. (2004). XPS study of group IA carbonates. *Open Chemistry*, 2(2), 347-362.

91. Ede, S. R., Nithiyantham, U., & Kundu, S. (2014). Enhanced catalytic and SERS activities of CTAB stabilized interconnected osmium nanoclusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(41), 22723-22734.
92. Maiti, U. N., Nandy, S., Karan, S., Mallik, B., & Chattopadhyay, K. K. (2008). Enhanced optical and field emission properties of CTAB-assisted hydrothermal grown ZnO nanorods. *Applied Surface Science*, 254(22), 7266-7271.