



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DEL ESTADO DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“DISEÑO DE UN ÁNODO  
MODIFICADO CON NANOPILARES  
DE ÓXIDO DE ZINC Y  
NANOPARTÍCULAS DE ORO  
PARA SU EMPLEO EN CELDAS  
FOTOELECTROQUÍMICAS”**

**T E S I S**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**Q U Í M I C O**

PRESENTA

**CLAUDIA CARINA PAREJA RIVERA**

ASESOR INTERNO:

DR. GUSTAVO LÓPEZ TÉLLEZ

ASESOR EXTERNO:

DRA. LOURDES ISABEL CABRERA LARA

TOLUCA, MÉXICO

2014





P. QUÍM. CLAUDIA CARINA PAREJA RIVERA  
FACULTAD DE QUÍMICA, UAEM  
P R E S E N T E

La Dirección de la Facultad de Química de la UAEM, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación Profesional, en la modalidad TESIS, estará formado por:

Dra. GABRIELA ROA MORALES  
PRESIDENTE

Dr. BERNARDO ANTONIO  
FRONTANA URIBE  
VOCAL

Dr. GUSTAVO LÓPEZ TÉLLEZ  
SECRETARIO

Dra. PATRICIA BALDERAS HERNÁNDEZ  
SUPLENTE

Sin más por el momento le envío un respetuoso saludo.

ATENTAMENTE  
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO  
"2014, 70 Aniversario de la Autonomía ICLA-UAEM"

M. en A. P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARÍA GONZÁLEZ  
DIRECTORA



C.c.p. Archivo

[www.uaemex.mx](http://www.uaemex.mx)

Facultad de Química • Paseo Colón Esq. Paseo Toluca • Toluca Estado de México  
Tel. y Fax: 217-5109 y 217-3890 • [fquim@uaemex.mx](mailto:fquim@uaemex.mx)

Este trabajo de investigación fue registrado con el título de “Diseño de un ánodo modificado con nanopilares de óxido de zinc y nanopartículas de oro para su empleo en celdas fotoelectroquímicas”, bajo el No. 096/13 ante la comisión de evaluación profesional, el cual fue realizado en el Laboratorio de Electroquímica y Electrosíntesis del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMéx-UNAM bajo la dirección de la Dra. Lourdes Isabel Cabrera Lara y asesorado por el Dr. Gustavo López Téllez.

*El futuro tiene muchos nombres.*

*Para los débiles, es lo inalcanzable.*

*Para los temerosos, lo desconocido.*

*Para los valientes es la oportunidad.*

*Víctor Hugo.*

## PRESENTACIONES EN EVENTOS

Partes de este trabajo se han presentado en la modalidad de póster en los siguientes eventos:

Pareja-Rivera C. Carina, Camacho-López Marco Antonio, Cabrera-Lara Lourdes I. "Synthesis and Design of a Modified Anode Based on ZnO Nanorods and Gold Nanoparticles for its application in Photoelectrochemical Solar Cells". 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 8 al 13 septiembre, 2013 en Querétaro, México.

Pareja-Rivera C. Carina, López-Téllez Gustavo, Camacho-López Marco Antonio, Cabrera-Lara Lourdes I. "Diseño de un ánodo modificado con nanopilares de óxido de zinc y nanopartículas de oro para su empleo en celdas fotoelectroquímicas". En el Simposio Interno del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMex-UNAM, 20 y 21 de febrero del 2014, Toluca, Estado de México.

Pareja-Rivera C. Carina, Cabrera-Lara Lourdes I. "Diseño y síntesis de depósitos de óxido de zinc soportados en ITO". En el V Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería de Materiales (CNCIM-2014), del 3 al 7 de marzo del 2014, Villahermosa, Tabasco.

## **AGRADECIMIENTOS.**

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, con el proyecto B200113 RR260113, “Uso de Nanopartículas de Au y de Nanopilares de ZnO en Celdas Fotoelectroquímicas”. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

A la Dra. Lourdes Cabrera, le agradezco por descubrir mis virtudes en la investigación, por la confianza, paciencia y cariño para transmitirme sus conocimientos y sus incansables consejos, que me ayudaron a crecer más como persona y como profesionalista.

Al Dr. Gustavo López-Téllez por su tiempo, accesibilidad y buenos consejos en todo este proceso, como maestro y asesor.

A la Dra. Gabriela Roa Morales por ese gran ejemplo, sabios consejos, que me ha dado en toda esta etapa de mi vida, como maestra, asesora y gran amiga.

Al Dr. Bernardo Frontana Uribe por su interés y cooperación para llevar a cabo el proceso de experimentación, en las discusiones de resultados, consejos y aportaciones para la elaboración y corrección de esta tesis.

Q. María de los Dolores Arce Granados por su incondicional apoyo, disponibilidad, amabilidad, ayuda y comprensión a lo largo de esta etapa.

Dr. Abel Moreno Cárcamo del Instituto de Química de la UNAM, al Dr. Marco Antonio Quiroz Alfaro y a la Dra. Mónica Cerro de la UDLA-P, por su interés y cooperación en el proceso de obtención de las microscopias electrónicas incluidas en esta tesis.

Al Dr. Jorge Tiburcio del Departamento de Química del CINVESTAV, por las facilidades para utilizar el DLS de su laboratorio.

Al Dr. Marco Antonio Camacho López de la Facultad de Química de la UAEMéx, por su ayuda constante para la obtención de los espectros Raman, así como su gran disponibilidad y excelentes explicaciones.

Al Dr. Vojtech Jancik del Instituto de Química de la UNAM, por sus atenciones, gran ejemplo y asesoría para conseguir los espectros de DRX.

A Dr. Diego Martínez Otero, Dra. Marisol Reyes Lezama técnicos de DRX y L.I.A. Citlalit Martínez Soto encargada de Cómputo y Telecomunicaciones del CCIQS.

## DEDICATORIAS.

*A mis padres: Carlos y Leticia, quienes con su incansable lucha por brindarme siempre lo mejor y darme la oportunidad de acrecentar mis conocimientos y mi necesidad por el estudio, las herramientas necesarias y de experiencias de vida, conocimientos para llevar una vida independiente, sana, con principios y valores.*

*A mi hermano Carlos, por tu amistad, compañía y esas palabras que me dan fuerza todos los días, siempre estaré a tu lado.*

*A mi abuelita Rita, yo sé que estarías orgullosa.*

*A mi tía Norma, por los mejores consejos, tu gran apoyo y ánimo, gracias por generar los mejores recuerdos de mi infancia con Keops, Thot, Renée, Kefren y Manolo.*

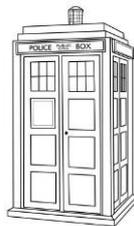
*A la familia López-García, José Luis, María del Rocío, Luis Enrique y Rosy, porque gracias a sus consejos y palabras de aliento crecí como persona.*

*Con cariño para las familias Medina-Pareja y (Ramírez-Pareja)<sup>2</sup>.*

*A mis mejores amigos casi hermanos Albiter, Paul, Téllez, Gis y Arnold, por compartir conmigo mis mejores momentos, por estar en las buenas y en las malas, y por ser mis confidentes.*

*A mi femto familia porque con ellos aprendí y disfrute lo grandioso de la ciencia, la investigación, la amistad, la convivencia y la unión de esfuerzos y apoyo en todo momento. Es un placer conocerlos y poder ser amigos Abraham, Cri, Nitzi, Fer, Laura, Andrea, Sagrario, Kike y Raúl. Gracias por la experiencia de vida, llena de aprendizaje y de compañerismo*

*Con todo mi amor se los dedico, por el placer de conocerlos y de seguir cumpliendo nuestros sueños.*



## ACRÓNIMOS

A	Absorbancia
BSE	Electrones Retrodispersos (Back-Scattered Electrons)
CB	Banda de Conducción
CBD	Deposición de Baño Químico
CE	Contraelectrodo
CVD	Deposición Química de Vapor
DSSCs	Celdas Solares Sensibilizadas con Tinte (Dye-Sensitized Solar Cell)
$e^- - h^+$	Pares Electrón-Hueco
EDS	Espectroscopia de Energía Dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy)
$E_F$	Nivel de Fermi
$E_g$	Band Gap
$E_{ap}$	Potencial Aplicado
ER	Electrodo de Referencia
ITO	Sustrato de Óxido de Indio (Indium Tin Oxide)
MBE	Crecimiento Epitaxial por Haces Moleculares
MOCVD	Deposición Química de Vapor Metalorgánica
NP	Nanopartículas
NPMN	Nanopartículas de Metales Nobles
NPOMSC	Nanopartículas de Óxidos Metálicos Semi Conductores
NR	Nanopilares (Nanorods)
OTE	Electrodos Ópticamente Transparentes

PEDOT	Polietilendioxitiofeno
PLD	Deposición por Láser Pulsado
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy)
SHE	Electrodo Estándar de Hidrógeno (Standard hydrogen electrode)
SPR	Resonancia de Plasmones Superficiales (Surface Plasmon Resonance)
T	Transmitancia
TCO	Óxidos Transparentes Conductores
$T_d$	Tiempo de Deposición
$T_s$	Temperatura de Sustrato
u.a.	Unidades de Absorbancia
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
VB	Banda de Valencia
WE	Electrodo de Trabajo
XRD	Difracción de Rayos X (X-Ray Diffraction)
$\alpha$	Coefficiente de Absorción Óptica
$\lambda$	Longitud de Onda
$\eta$	Eficiencia

## RESUMEN

El tema de investigación que se desarrolló está ligado con el diseño del ánodo de una celda fotoelectroquímica para lograr una mayor eficiencia en la conversión de energía de estos dispositivos. En esta propuesta, se plantea la construcción de un ánodo modificado empleando nanopilares del semiconductor óxido de zinc (ZnO) y nanopartículas de oro (Au) sobre un electrodo de óxido de indio-estaño (ITO), para incrementar el transporte electrónico y disminuir el fenómeno de recombinación de pares electrón-hueco. La efectividad de las celdas fotoelectroquímicas dependerá de varias cosas, entre las que se encuentran la morfología y tamaño de las nanopartículas de Au y los nanopilares de ZnO. Se proyectó generar este ánodo empleando métodos electroquímicos, el cual disminuirían costos, se obtenga de una manera fácil y rápida, que a su vez mejore la eficiencia del transporte electrónico, para poder emplearse en la construcción de un sistema fotoelectroquímico. Se considera el electrodeposición de nanopilares de ZnO recubiertos por nanopartículas de Au para incrementar los excitones fotogenerados. Para ello, se proponen la variación de condiciones para el diseño y construcción del ánodo, donde todos los sistemas propuestos requieren de un estudio de caracterización morfológica, topográfica, electrónica y óptica, además de un análisis del desempeño del ánodo diseñado por técnicas electroquímicas.

## ABSTRACT

The present research project is related to the design of a photoelectrochemical cell anode in order to afford higher energy conversion efficiency in these devices. In this work, the construction of a modified anode is discussed by using zinc oxide (ZnO) semiconductor nanorods and gold (Au) nanoparticles, with an indium-tin oxide (ITO) electrode as a substrate in order to increase the electron transport phenomenon and decrease the recombination of electron-hole pairs. The effectiveness of photoelectrochemical cells depends on several things, among which are morphology and size of Au nanoparticles and ZnO nanorods. The suggestion of using electrochemical methods to generate this anode rises from the fact that this kind of assembly for this application in a photoelectrochemical system has not been reported in the literature. The electrodeposition of ZnO nanorods coated by Au nanoparticles appears to be a suitable anode design that can increase the amount of photogenerated excitons. In order to construct this anode, several synthetic conditions are studied, with the purpose to generate a material with the optimum morphological, topographic, electronic and optical properties. The generated system was characterized, including an anode analysis designed by electrochemical techniques.

# ÍNDICE

PRESENTACIONES EN EVENTOS.....	V
AGRADECIMIENTOS.....	V
DEDICATORIAS.....	VI
ACRÓNIMOS .....	VII
RESUMEN .....	VII
ABSTRACT .....	VIII
ÍNDICE.....	IX
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XII
ÍNDICE DE TABLAS.....	XIV
INTRODUCCIÓN .....	XII
<b>1. ANTECEDENTES.....</b>	<b>2</b>
1.1 CELDA FOTOVOLTAICA.....	2
1.2 EFICIENCIAS DE LAS PRINCIPALES CELDAS FOTOVOLTAICAS .....	3
1.3 CELDAS SOLARES FOTOELECTROQUÍMICAS.....	5
1.3.1 Celdas Grätzel.....	6
1.3.2 Celdas híbridas nanoestructuradas de semiconductores-metales nobles.....	7
1.3.3 Barrera de Schottky.....	8
1.3.4 Propiedades generales del ZnO.....	11
1.4 PROPIEDADES FÍSICAS.....	11
1.4.1 Estructura cristalina.....	11
1.4.2 Propiedades eléctricas.....	12
1.5 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE ZNO.....	12
1.5.1 Crecimiento en volumen.....	12
1.5.2 Crecimiento epitaxial o de capas delgadas.....	13
1.6 LA ELECTROQUÍMICA Y LOS INICIOS DEL ELECTRODÉPOSITO .....	13
1.6.1 La técnica de electrodeposición .....	14
1.7 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO.....	16
1.7.1 Reducción de Au(III) con citrato de sodio como reductor .....	17
<b>2. JUSTIFICACIÓN: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....</b>	<b>20</b>
2.1 HIPÓTESIS.....	20
2.2 OBJETIVOS.....	20
2.2.1 Objetivo general.....	20

2.2.2	Objetivos específicos.....	20
<b>3.</b>	<b>MATERIALES Y METODOLOGÍA.....</b>	<b>22</b>
3.1	SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE ZINC.....	22
3.1.1	<i>Electrodo de trabajo, sustrato de vidrio con depósito de óxido de indio-estaño.....</i>	<i>22</i>
3.1.2	<i>Contraelectrodo.....</i>	<i>24</i>
3.2	ELECTRODEPOSICIÓN DE LAS PELÍCULAS DE ZNO.....	27
3.2.1	<i>Variables modificadas para la síntesis de películas de ZnO.....</i>	<i>27</i>
3.3	ELECTRODEPOSICIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE ZNO.....	28
3.3.1	<i>Variables modificadas para la síntesis de nanoestructuras de ZnO.....</i>	<i>29</i>
3.4	CARACTERIZACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE ZNO.....	29
3.5	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO Y ANCLAJE.....	29
3.5.1	<i>Limpieza de las nanopartículas de Au.....</i>	<i>30</i>
3.5.2	<i>Caracterización de las nanopartículas de Au.....</i>	<i>30</i>
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIONES.....</b>	<b>33</b>
4.1	PELÍCULAS DE ZNO.....	33
4.1.1	<i>Análisis por cronoamperometría.....</i>	<i>33</i>
4.1.2	<i>Transitorios de corriente (Cronoamperometría).....</i>	<i>38</i>
4.1.3	<i>Análisis por UV-Vis.....</i>	<i>40</i>
4.1.4	<i>Análisis por Espectroscopia Raman.....</i>	<i>41</i>
4.1.5	<i>Análisis por SEM y EDS.....</i>	<i>43</i>
4.2	NANOPILARES DE ZNO.....	44
4.2.1	<i>Análisis de las nanoestructuras obtenidas.....</i>	<i>44</i>
4.2.2	<i>Análisis por UV-Vis.....</i>	<i>51</i>
4.2.3	<i>Análisis Espectrométrico Raman.....</i>	<i>54</i>
4.2.4	<i>Análisis Difracción de Rayos X (DRX).....</i>	<i>56</i>
4.3	CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ORO.....	58
4.3.1	<i>Análisis por UV-Vis.....</i>	<i>58</i>
4.3.2	<i>Análisis de Dispersión Dinámica de la Luz.....</i>	<i>59</i>
4.3.3	<i>Análisis Difracción de Rayos X.....</i>	<i>61</i>
4.3.4	<i>Análisis electroquímico.....</i>	<i>62</i>
4.3.5	<i>Análisis por SEM.....</i>	<i>64</i>
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>67</b>
5.1	RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS.....	68
<b>APÉNDICE I: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>		<b>70</b>
A.	CRONOAMPEROMETRÍA.....	70

B.	VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA (VC) .....	70
C.	ESPECTROSCOPIA UV-VIS. ....	71
	<i>Principio</i> .....	72
D.	DISPERSIÓN DINÁMICA DE LA LUZ .....	72
	<i>El diámetro hidrodinámico.</i> .....	73
E.	ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	74
	<i>Teoría de las espectroscopía Raman</i> .....	74
	<i>Excitación de los espectros Raman</i> .....	75
F.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) .....	76
G.	EQUIPO SEM/EDS .....	77
	<i>Principio.</i> .....	77
	<i>Electrones secundarios.</i> .....	78
	<i>Electrones retrodispersos.</i> .....	78
	<i>Detector de rayos X (EDS).</i> .....	79
	<i>Formación de la imagen.</i> .....	79
	<i>Imagen de los electrones retrodispersos.</i> .....	79
<b>APÉNDICE II: RESONANCIA DE PLASMONES SUPERFICIALES (SPR) .....</b>		<b>80</b>
<b>APÉNDICE III: NUCLEACIÓN.....</b>		<b>81</b>
A.	VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN. ....	81
B.	MODELO BEWICK-FLEISCHMAN-THIRSK (BFT).....	82
<b>APÉNDICE IV: ANCHO DE BANDA (BAND GAP) ÓPTICO. ....</b>		<b>84</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>		<b>86</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Última representación gráfica de eficiencias de celdas solares, publicada por National Center for Photovoltaics [6].	4
Figura 2.	Representación esquemática del sistema OTE [Electrodos Ópticamente Transparentes]/TiO <sub>2</sub> / colorante y su funcionamiento como fotoánodo en una celda solar Grätzel. Las flechas roja y violeta indican la regeneración (Reacción e <sup>-</sup> ) de los huecos fotogenerados (h <sup>+</sup> ) en el sensibilizador (colorante) y los electrones inyectados (e <sup>-</sup> ) al TiO <sub>2</sub> nanoporoso por el par I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup> , respectivamente.	6
Figura 3.	Incorporación de paneles solares en edificios.	7
Figura 4.	Diagrama esquemático de la heteroestructura ZnO-Au, que muestra la distribución de carga y de los procesos de emisión. Derechos de autor 2012 American Chemical Society [44].	9
Figura 5.	Representación esquemática de la barrera de Schottky.	10
Figura 6.	Estructura cristalina de la wurtzita de ZnO.	12
Figura 7.	Sustrato de ITO Cytodiagnosics (8-12Ω/square).	22
Figura 8.	Baño Ultrasonico Elmasonic S 30 (H).	23
Figura 9.	Resina epóxica conductora CW2400 CircuitWorks.	24
Figura 10.	Contra electrodo, malla de platino.	24
Figura 11.	Electrodo de Referencia de Electrodes Direct, # 5771424.	26
Figura 12.	Potenciostato-galvanostato EG&G Princeton Applied Research Model 273 <sup>a</sup> .	27
Figura 13.	Potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT100.	28
Figura 14.	Cronoamperogramas a diferentes potenciales (-1.2 V, -1.4 V y -1.6 V vs ESC en un medio de KCl 0.1 M), a temperatura ambiente, sin agitación.	34
Figura 15.	a) ITO limpio; b) E <sub>ap</sub> = -1.2 V vs ESC en un medio de KCl 0.1 M sin agitación; c) E <sub>ap</sub> = -1.4 V vs ESC en un medio de KCl 0.1 M sin agitación; d) E <sub>ap</sub> = -1.6 V vs ESC en un medio de KCl 0.1 M sin agitación.	34
Figura 16.	Cronoamperogramas a -1.2 V vs ESC en un medio de KCl 0.1 M, 25 °C. El rojo es sin agitación, Azul con agitación y la curva negra con agitación y oxígeno disuelto.	35
Figura 17.	Efecto con agitación. a) E <sub>ap</sub> = -1.2 V vs ESC en un medio de KCl 0.1 M con agitación; b) E <sub>ap</sub> = -1.2 V vs ESC en un medio de KCl 0.1 M sin agitación.	36
Figura 18.	Cronoamperogramas a -1.2 V vs ESC en un medio de KCl 0.1 M sin agitación, variando la temperatura de reacción. T = 25 °C, 30 °C y 40 °C.	37
Figura 19.	Depósito a 25, 30 y 40 °C.	37
Figura 20.	Cronoamperogramas para la electrodeposición de ZnO llevadas a cabo a E <sub>ap</sub> = -1.2 V vs ESC en un medio de KCl 0.1 M se disolvió en todos los casos oxígeno en el medio, variando en cada caso la temperatura (T = 25°C, 30°C y 40°C). La curva para T = 25 °C sin oxígeno disuelto se presenta a manera de comparación.	38
Figura 21.	Electrodepósitos de las películas ZnO llevadas a cabo a E <sub>ap</sub> = -1.2 V vs ESC en un medio de KCl 0.1 M. Se disolvió en todos los casos oxígeno en el medio, variando en cada caso la temperatura (T = 25°C, 30°C y 40°C). La curva para T = 25°C sin oxígeno disuelto se presenta a manera de comparación.	38
Figura 22.	Valores experimentales y teóricos de los transitorios de corriente para I/m en función de t/t <sub>m</sub> para la deposición de ZnO película sobre vidrio/ITO. Instantánea = t/t <sub>m</sub> ; progresiva = (t/t <sub>m</sub> ) <sup>2</sup> ; experimental = t(s).	39
Figura 23.	Gráfica para obtener el Band-Gap por la Ec. De Tauc.	40
Figura 24.	Absorbancia característica del ZnO.	41
Figura 25.	Raman de una muestra estándar de película de ZnO.	42
Figura 26.	(a) SEM de la muestra a E <sub>ap</sub> = -1.2 V, 4,700s, sin oxígeno, temperatura ambiente y sin agitación en un medio de KCl 0.1 M y (b) EDS donde se observa un depósito de ZnO y de KCl.	43
Figura 27.	(a) Micrografía SEM de una película de ZnO a E <sub>ap</sub> = -1.2 V, 3,600s, sin oxígeno, temperatura ambiente y sin agitación y b) EDS donde se observa un depósito de ZnO.	44
Figura 28.	SEM de nanoestructura porosa a E <sub>ap</sub> = -1.3 V, t <sub>rxn</sub> = 3,600 s a T = 80 °C.	45
Figura 29.	Micrografía SEM de nanoestructuras de ZnO tipo estacas generadas a E <sub>ap</sub> = -1.2 V vs	45

	ESC, $t_{rxn} = 3,600$ s a $T = 70$ °C.	
Figura 30.	(a) Micrografía SEM de nanoestructura a $E_{ap} = -1,0$ V, $t_{rxn} = 3,600$ s a $T = 80$ °C (b) Modelo de un crecimiento piramidal hexagonal.	46
Figura 31.	Micrografía SEM de nanoestructura ZnO obtenida a $E_{ap} = -1,0$ V vs ESC, $t_{rxn} = 7,200$ s a $T = 70$ °C.	46
Figura 32.	(a) Micrografía SEM de nanocolumnas hexagonales a $E_{ap} = -0.9$ V vs ESC, $t_{rxn} = 7,200$ s a $T = 80$ °C (b) Modelo de las nanocolumnas hexagonales.	47
Figura 33.	Micrografía SEM de nanoestructura a $E_{ap} = -0.9$ V vs ESC, $t_{rxn} = 3,600$ s a $T = 80$ °C.	48
Figura 34.	Microestructura SEM de nanoestructuras de ZnO generadas a $E_{ap} = -0.8$ V vs ESC, $t_{rxn} = 2,400$ s a $T = 90$ °C.	49
Figura 35.	Esquema del correspondiente crecimiento de placas de ZnO fuera de plano orientado verticalmente al sustrato de ITO.	49
Figura 36.	Micrografía SEM de nanoestructuras de ZnO en forma de hojuelas electrodepositadas a $E_{ap} = -0.8$ V vs ESC, $t_{rxn} = 7,200$ s a $T = 76$ °C.	50
Figura 37.	SEM de nanoestructura filamentososa a $E_{ap} = -0.7$ V, $t_{rxn} = 1$ h a $80$ °C.	50
Figura 38.	SEM de nanoestructura a $E_{ap} = -0.7$ V, $t_{rxn} = 2$ h a $80$ °C.	51
Figura 39.	Espectros de UV-Vis en transmitancia para el ITO, película de ZnO y el sistema de los NRs de ZnO.	52
Figura 40.	Espectros de UV-Vis en Absorbancia del sistema ITO, ITO/ZnO <sub>película</sub> y ITO/ZnO <sub>película</sub> /ZnO <sub>NRs</sub> .	53
Figura 41.	Variación de $(ahv)^2$ vs $hv$ de la capa de ZnO y del sistema de los nanopilares de ZnO.	54
Figura 42.	Espectro Raman del ZnO en polvo.	55
Figura 43.	Espectros Raman de los sistemas ITO/ZnO <sub>película</sub> y ITO/ZnO <sub>NR</sub> .	56
Figura 44.	Difracción de Rayos X para el sistema ITO/ZnO <sub>película</sub> y sistema ITO/ZnO <sub>película</sub> /ZnO <sub>NRs</sub> .	58
Figura 45.	Espectros de Uv-Vis de la dispersión de nanopartículas de oro y de los sistemas ITO/ZnO <sub>película</sub> /ZnO <sub>NRs</sub> y ITO/ZnO <sub>película</sub> /ZnO <sub>NRs</sub> /Au.	59
Figura 46.	Gráfica de concentración de CitNa <sub>3</sub> con respecto al $D_h$ y PDI para las reacciones llevadas a cabo con 0.5 mM de HAuCl <sub>4</sub> .	60
Figura 47.	Gráfica de concentración de CitNa <sub>3</sub> contra $D_h$ e PDI a 0.75 mM de HAuCl <sub>4</sub> .	60
Figura 48.	Representación esquemática de las dos vías de reacción para la síntesis de nanopartículas de oro por la reducción de CitNa <sub>3</sub> en función del pH [58].	61
Figura 49.	DRX de cada uno de los sistemas, ITO/ZnO <sub>película</sub> /ZnO <sub>NRs</sub> /Au, NPs de Au, ITO/ZnO <sub>película</sub> /ZnO <sub>NRs</sub> e ITO/ZnO <sub>películas</sub> .	62
Figura 50.	Voltametría cíclica de los electrodos ZnO <sub>NR</sub> /AUNP y ZnO <sub>NR</sub> en ácido perclórico 1 M.	63
Figura 51.	Aumento de la Voltametría cíclica presentada en la figura 50 de ZnO <sub>NR</sub> /AUNP y ZnO <sub>NR</sub> en HClO <sub>4</sub> 1 M.	64
Figura 52.	Micrografía SEM del sistema ITO/ZnO <sub>película</sub> /ZnO <sub>NRs</sub> /Au.	65
Figura 53.	Aumento del potencial del electrodo de trabajo ( $E_2$ ), a partir de un potencial donde no ocurre una reacción faradaica ( $E_1$ ).	70
Figura 54.	Cambio del potencial en función del tiempo.	70
Figura 55.	Curva corriente / potencial resultante en un experimento de voltametría cíclica.	71
Figura 56.	DLS Zetasizer Nano range.	72
Figura 57.	Origen de los espectros Raman. En (a) la radiación que procede de una fuente y que inciden en la muestra ocasiona dispersión en todas las direcciones. La radiación incidente causa excitación, (a), hasta un nivel virtual j y una reemisión posterior de un fotón de energía baja (izquierda) a alta (a la derecha). El espectro Raman (b) consiste en emisiones de baja frecuencia llamada difusión de Stokes y emisiones de frecuencia más altas denominadas difusión anti-stokes. Por lo regular el nivel vibracional fundamental ( $\nu=0$ ) está más altamente poblado que los niveles de vibración excitada, de modo que las líneas de Stokes son más intensas que las líneas anti-stokes. La radiación difundida elásticamente tiene la misma frecuencia que el haz de excitación y se denomina difusión Rayleigh.	75
Figura 58.	Difracción de los Rayos X por los planos de un cristal.	77
Figura 59.	Esquema del conjunto de radiaciones emitidas con la interacción del haz en la muestra.	78
Figura 60.	Esquema de oscilación del plasmón para una esfera. Muestra el desplazamiento de la nube cargada de electrones de conducción en relación con los núcleos.	80

## ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1.</i>	<i>Trabajos relacionados en la electrodeposición de ZnO de películas como de nanoestructuras.</i>	<i>16</i>
<i>Tabla 2.</i>	<i>Condiciones a modificar en el equipo.</i>	<i>27</i>
<i>Tabla 3.</i>	<i>Variables estudiadas en la electrodeposición de películas de ZnO.</i>	<i>28</i>
<i>Tabla 4.</i>	<i>Variables estudiadas en la electrodeposición de nanoestructuras de ZnO.</i>	<i>29</i>
<i>Tabla 5.</i>	<i>Variables modificadas para la síntesis de nanopartículas de oro.</i>	<i>30</i>
<i>Tabla 6.</i>	<i>Ubicación de los modos de vibración correspondientes a películas de Óxido de Zinc.</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 7.</i>	<i>Parámetros de reacción variados para la electrodeposición de nanopilares de ZnO.</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 8.</i>	<i>Ubicación de los modos vibracionales para ZnO en bulto, cristal, película y nanoestructurado.</i>	<i>54</i>

## INTRODUCCIÓN

La importancia de este proyecto estriba en la generación de un componente del sistema fotoelectroquímico (el ánodo), que resulte económico y muestre rendimientos electrónicos igual o mejores a los que se han desarrollado hasta ahora.

El diseño de celdas fotoelectroquímicas puede generar dispositivos de razonable eficiencia para obtener electricidad limpia y sustentable. Sin embargo, aún falta solucionar ciertos problemas de ciencia básica en estos sistemas. Este proyecto se centra en aportar conocimiento nuevo en la preparación de un ánodo de ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnO<sub>pilares</sub>/Au usando técnicas electroquímicas. Se aprovecha la ventaja de que poco se ha explorado la metodología electroquímica para desarrollar estos sistemas.

La electroquímica ofrece varias ventajas en la síntesis de nanoestructuras, entre ellas se encuentra trabajar a condiciones normales de presión y de temperatura. Los experimentos son sencillos, y se tiene un control sobre la cinética de reacción, además de tener un control sobre la morfología del producto final. De esta forma, se logran generar nanomateriales con propiedades perfectamente definidas, al controlar varios parámetros, en especial el potencial o la densidad de corriente aplicada<sup>[1]</sup>.

Así, la electrodeposición para lograr generar nanopilares (NR) de ZnO sobre electrodos de ITO comprenderá la búsqueda de las mejores condiciones. Posteriormente se recubrirán los NR con las nanopartículas (NP) de Au, empleando técnicas de la química coloidal. De esta forma, se aborda el problema de recombinación del par electrón-hueco. Igualmente, se exploran las propiedades ópticas y eléctricas y de transporte de carga de los ánodos obtenidos en distintas condiciones experimentales.

Hasta ahora, la mayoría de los electrodos que se han preparado para ensamblar dispositivos fotoelectroquímicos, se han realizado por métodos de crecimiento, los métodos en fase gaseosa, método hidrotermal, deposición por vapor químico, vaporización térmica, ablación láser, haz molecular epitaxial y deposición por láser pulsado. Para los métodos anteriormente mencionados, se emplean precursores costosos y tóxicos, temperaturas elevadas, generación de residuos tóxicos, además de una gran cantidad de tiempo de reacción. El método aquí propuesto podría evitar todas estas desventajas, además de ser un método relativamente rápido y económico

# CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES

<b>1. ANTECEDENTES</b> .....	<b>2</b>
1.1 CELDA FOTOVOLTAICA.....	2
1.2 EFICIENCIAS DE LAS PRINCIPALES CELDAS FOTOVOLTAICAS .....	3
1.3 CELDAS SOLARES FOTOELECTROQUÍMICAS.....	5
1.3.1 Celdas Grätzel.....	6
1.3.2 Celdas híbridas nanoestructuradas de semiconductores-metales nobles.....	7
1.3.3 Barrera de Schottky.....	8
1.3.4 Propiedades generales del ZnO.....	11
1.4 PROPIEDADES FÍSICAS.....	11
1.4.1 Estructura cristalina.....	11
1.4.2 Propiedades eléctricas.....	12
1.5 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE ZNO.....	12
1.5.1 Crecimiento en volumen.....	12
1.5.2 Crecimiento epitaxial o de capas delgadas.....	13
1.6 LA ELECTROQUÍMICA Y LOS INICIOS DEL ELECTRODEPÓSITO .....	13
1.6.1 La técnica de electrodeposición.....	14
1.7 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO.....	16
1.7.1 Reducción de Au(III) con citrato de sodio como reductor .....	17

## 1. Antecedentes.

Una aplicación en la que han comenzado a ser investigados los semiconductores de óxidos metálicos (e.g.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ) es en las celdas solares tipo Grätzel o celdas híbridas. Estos materiales en combinación con otros (e.g. colorantes a base de rutenio y nanoestructuras metálicas), forman composites que poseen nuevas propiedades que incrementan la capacidad de absorción de los fotones incidentes. Cabe recordar que uno de los objetivos en el diseño de las celdas solares hoy en día es obtener una alta eficiencia en la transferencia electrónica [2].

### 1.1 Celda fotovoltaica.

A través de los años ha surgido la necesidad de desarrollar nuevas fuentes de energía renovable, debido a la insuficiencia que se tiene en la reserva de combustibles fósiles y los daños ambientales que produce la explotación de estos. Entre las energías renovables se encuentra la radiación solar. La energía lumínica proporcionada por el sol puede ser transformada en energía eléctrica por medio de dispositivos fotovoltaicos.

Una *celda fotovoltaica*, es un dispositivo electrónico que permite transformar la energía lumínica (*fotones<sup>A</sup>*) en energía eléctrica (flujo de electrones libres) mediante el efecto fotoeléctrico<sup>B</sup>, generando energía solar fotovoltaica. Un material que presenta efecto fotoeléctrico absorbe fotones de luz y emite electrones. Cuando estos electrones libres son capturados, el resultado es una corriente eléctrica que puede ser utilizada como electricidad.

En un semiconductor expuesto a la luz, un fotón de energía arranca un electrón, creando a la vez un «hueco» en el átomo excitado. Normalmente, el electrón encuentra rápidamente otro hueco para volver a llenarlo, y la energía proporcionada por el fotón, por tanto, se disipa en forma de calor. El principio de una celda fotovoltaica es obligar a los electrones y a los huecos a avanzar hacia el lado opuesto del material de forma que no puedan recombinarse en él. Así, se producirá una diferencia de potencial y por lo tanto tensión entre las dos partes del material.

---

<sup>A</sup> *Fotón* es la partícula portadora de todas las formas de radiación electromagnética, incluyendo los rayos gamma, los rayos X, la luz ultravioleta, la luz visible (espectro electromagnético), la luz infrarroja, las microondas y las ondas de radio. El fotón tiene una masa invariante cero.

<sup>B</sup> El *efecto fotoeléctrico* es el fenómeno en el que las partículas de luz llamadas fotón, impactan con los electrones de un metal arrancando sus átomos. El electrón se mueve durante el proceso, dando origen a una corriente eléctrica.

Para ello, se crea un campo eléctrico permanente, a través de una unión  $p-n$ , entre dos capas dopadas respectivamente,  $p$  y  $n$ .

En las celdas de silicio, que son mayoritariamente utilizadas, se encuentran por tanto:

- La capa superior de la celda, que se compone de silicio dopado de tipo  $n$ . En esta capa, hay un número de electrones libres mayor que en una capa de silicio puro, de ahí el nombre del dopaje  $n$ , negativo. El material permanece eléctricamente neutro, ya que tanto los átomos de silicio como los del material dopante son neutros: pero la red cristalina tiene globalmente una mayor presencia de electrones que en una red de silicio puro.
- La capa inferior de la celda, que se compone de silicio dopado de tipo  $p$ . Esta capa tiene por lo tanto una cantidad media de electrones libres menor que una capa de silicio puro. Los electrones están ligados a la red cristalina que, en consecuencia, es eléctricamente neutra pero presenta huecos, positivos ( $p$ ). La conducción eléctrica está asegurada por estos portadores de carga, que se desplazan por todo el material.

En el momento de la creación de la unión  $p-n$ , los electrones libres de la capa  $n$  entran instantáneamente en la capa  $p$  y se recombinan con los huecos en la región  $p$ . Este campo eléctrico permite el flujo de corriente en una dirección: los electrones pueden moverse de la región  $p$  a la  $n$ , pero no en la dirección opuesta y de forma análoga, los huecos se mueven de la región  $n$  hacia  $p$ , más no en sentido contrario.

El grosor de la capa  $n$  es muy pequeño, ya que esta capa sólo se requiere para hacer funcionar la celda. En cambio, el grosor de la capa  $p$  es mayor: por la necesidad de minimizar las recombinaciones electrón-hueco, y por el contrario, permitir la captación del mayor número de fotones posible, para lo que se utiliza un mínimo espesor.

En resumen, para lograr una celda solar práctica, además, es preciso añadir contactos eléctricos (que permitan extraer la energía generada), una capa que proteja la celda pero deje pasar la luz, una capa antirreflectante para garantizar la correcta absorción de los fotones, y otros elementos que aumenten la eficiencia de la misma <sup>[3]</sup>.

### 1.2 Eficiencias de las principales Celdas fotovoltaicas.

En la última década, la producción mundial de celdas solares ha crecido rápidamente, con la tasa media de crecimiento anual del 30% Figura 1. Las celdas solares simples y multi-cristalinas de silicio son las más populares, con una eficiencia máxima cercana al 25 % para las primeras y 15% para las últimas <sup>[4, 5]</sup>.

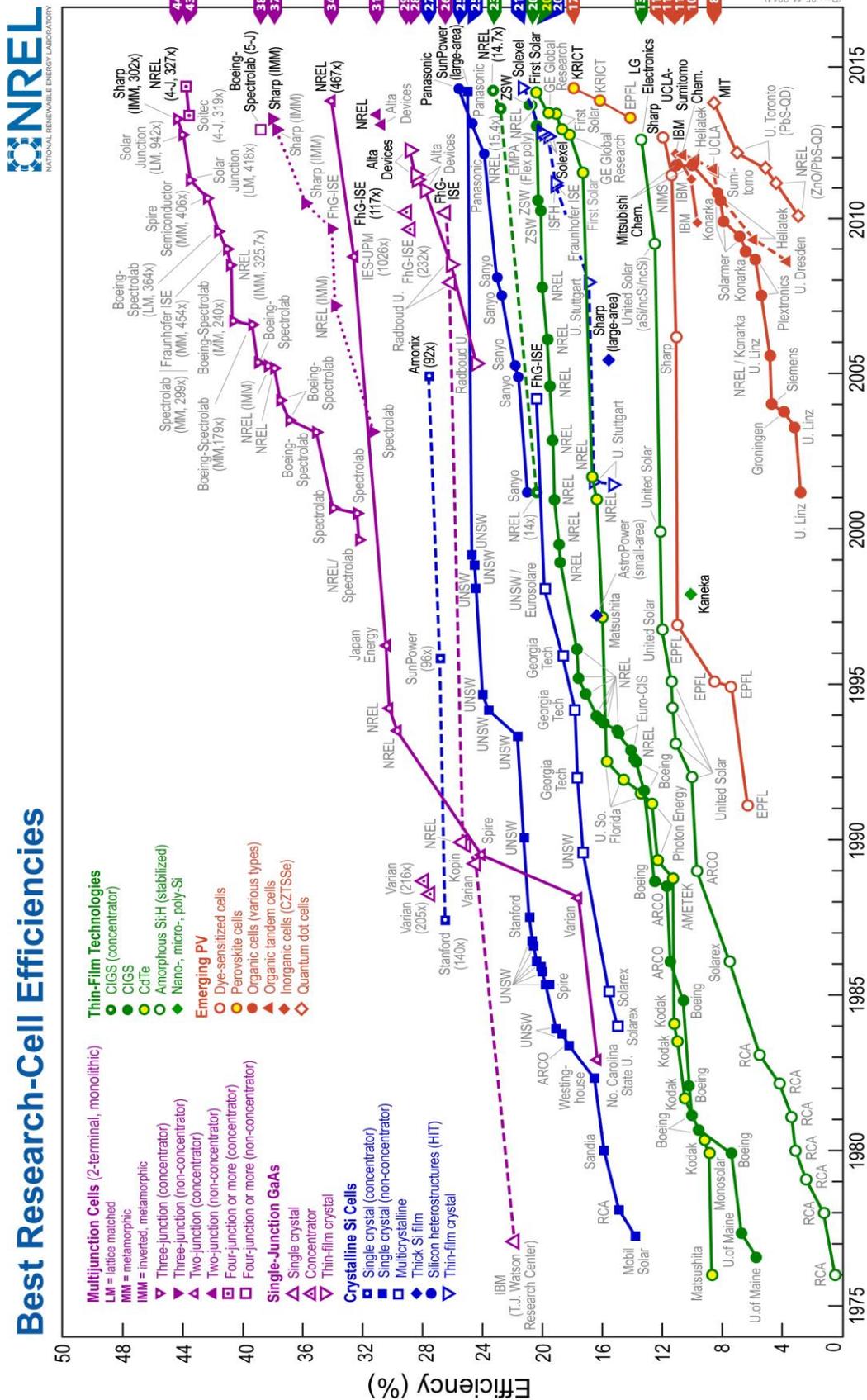


Figura 1. Última representación gráfica de eficiencias de celdas solares, publicada por National Center for Photovoltaics [6].

Las celdas solares de silicio monocristalino, son cerradas con una capa antirreflejante de SnO<sub>2</sub>. Para su mejor funcionamiento, materiales de gran pureza y cristalinidad como Pb-Sn como contraelectrodo, ya que esto facilita el transporte de cargas disminuyendo la recombinación de los pares electrón-hueco por impurezas o defectos estructurales<sup>[7]</sup>.

Por otra parte, los paneles solares basados en celdas de CdTe/CdS alcanzan eficiencias de 12,5%<sup>[8, 9]</sup>. El resto de los materiales para celdas solares (usados fundamentalmente a escala laboratorio) son en general muy costosos y no se encuentran ampliamente difundidos a escala comercial para aplicaciones cotidianas<sup>[10]</sup>, aunque se han reportado el diseño de paneles en base de celdas de multi-uniones (producciones de pequeña escala) con eficiencias de 44%<sup>[4]</sup>.

La obtención de materiales con estas características es un procedimiento costoso, empleando tecnologías sofisticadas y altas temperaturas. Sin embargo, la producción de energía eléctrica a partir de la luz solar requiere el desarrollo de celdas solares eficientes que resulte de menor costo que los actualmente disponibles. Este requisito es indispensable, ya que la explotación de combustibles fósiles aún es económicamente más rentable que las celdas solares disponibles en el mercado<sup>[6, 9]</sup>.

### 1.3 Celdas solares fotoelectroquímicas.

Las *celdas solares fotoelectroquímicas*<sup>C</sup> constituyen otra variante en la conversión fotovoltaica. Estas celdas basan su principio de funcionamiento en la unión de un semiconductor con un electrolito<sup>D</sup>. La interfaz electrolito-semiconductor se forma al ponerlos en contacto, lo que constituye una ventaja frente a otras uniones sólidas y supone un abaratamiento de costos en el diseño de celdas solares.

Utilizando celdas fotoelectroquímicas se lograron alcanzar eficiencias de 15-17% en la conversión fotovoltaica<sup>[11, 12]</sup>. Sin embargo, la aplicación a gran escala de esta interfaz como alternativa energética no fue posible, ya que los semiconductores idóneos para el aprovechamiento de la energía solar suelen degradarse con relativa rapidez en contacto con electrolitos. En electrolitos no acuosos resultan algo más estables pero disminuye sensiblemente la eficiencia de celdas<sup>[13, 14]</sup>. Los óxidos semiconductores resultan ser mucho más resistentes a la corrosión<sup>[13]</sup>, pero presentan un ancho de

---

<sup>C</sup> La *celda solar fotoelectroquímica*, es un dispositivo que permite la generación de manera simultánea o independiente tanto de energía eléctrica como de una sustancia química de interés, mediante una reacción electroquímica inducida por efecto fotoeléctrico.

<sup>D</sup> La primera celda solar, reportada por Becquerel en 1839, fue una celda electroquímica<sup>[11]</sup>.

banda (gap) relativamente amplio, donde sólo se aprovecha una región estrecha del espectro solar.

### 1.3.1 Celdas Grätzel.

En el año 1991, Michael Grätzel y colaboradores provocaron una revolución en la utilización de celdas fotoelectroquímicas para la conversión de electricidad [16]. Utilizaron un electrodo poroso de  $\text{TiO}_2$  nanocrystalino que recubrieron con una monocapa de un colorante de complejo de rutenio, que actúa como sensibilizador garantizando la inyección del electrón excitado en el colorante al  $\text{TiO}_2$ . Esta monocapa, a diferencia del  $\text{TiO}_2$ , es capaz de absorber en un rango amplio del espectro solar y a partir del estado excitado transferir electrones hacia el  $\text{TiO}_2$ . El electrolito utilizado contiene el par redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  en un disolvente orgánico (Figura 2). El diseño de esta celda logró una eficiencia de conversión mayor que 10%, a un costo muy inferior al de otros dispositivos fotovoltaicos de similar eficiencia. En estas celdas, a diferencia de las celdas sólidas, es de vital importancia para su buen funcionamiento que la estructura del fotoelectrodo de  $\text{TiO}_2$  sea porosa y se encuentre formada por partículas con dimensiones lineales del orden de los nanómetros interconectadas entre sí. Aunque esta estructura puede dificultar el transporte de los portadores, permite que una mayor área sea sensibilizada y por lo tanto una mayor cantidad de fotones puedan ser absorbidos por parte de la monocapa del colorante [15].

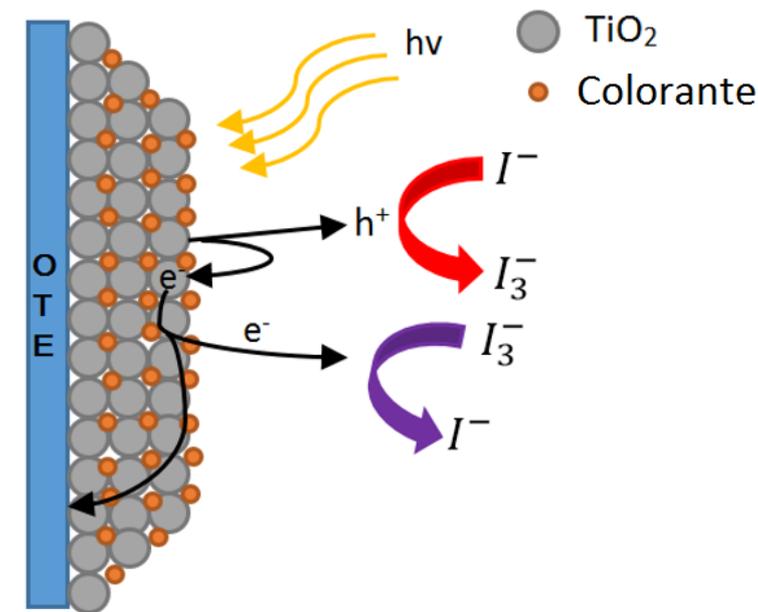


Figura 2. Representación esquemática del sistema OTE [Electrodos Ópticamente Transparentes]/ $\text{TiO}_2$ /colorante y su funcionamiento como fotoánodo en una celda solar Grätzel. Las flechas roja y violeta indican la regeneración (Reacción e-) de los huecos fotogenerados ( $h^+$ ) en el sensibilizador (colorante) y los electrones inyectados ( $e^-$ ) al  $\text{TiO}_2$  nanoporoso por el par  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ , respectivamente.

Estas celdas, conocidas como celdas Grätzel, muestran también el efecto fotovoltaico en niveles de radiación relativamente bajos, lo que les permite tener aplicaciones en áreas comerciales, como son relojes, ventanas y vitrales en combinación, permitiendo la sustitución de elementos arquitectónicos por celdas fotoelectroquímicas [11, 12]. De esta forma, constituyen la fuente de abastecimiento energético de baños y anuncios electrónicos en estanterías de mercados (Figura 3).



Figura 3. Incorporación de paneles solares en edificios

Sin embargo, existe todavía el problema de eficiencia de conversión de energía. En comparación con las celdas de silicio monocristalino que tienen una eficiencia de 25%, las celdas Grätzel llegan a una máxima eficiencia de conversión de aproximadamente 11% [16].

### 1.3.1.1 *Inconvenientes de las celdas Grätzel*

En general, los principales problemas enfrentados en la eficiencia de la conversión de energía en los dispositivos fotoelectroquímicos son físicos y tecnológicos, tales como: pasivación de materiales, o la parcial absorción de luz solar y las fugas del electrolito líquido. Sin embargo, las reacciones de recombinación revertida de la fotoinyección de los electrones a los iones del par redox en el electrolito soporte son una de las limitantes más importantes. Estas reacciones son las responsables de perder los electrones fotogenerados durante el transporte a través del electrolito y la interfaz semiconductor nanoestructurada hasta el electrodo [17, 18].

### 1.3.2 *Celdas híbridas nanoestructuradas de semiconductores-metales nobles.*

Para mejorar la eficiencia de conversión de energía evitando la recombinación revertida se ha recurrido al uso de nanopartículas de óxidos metálicos semiconductores (NPOMSC) de tipo *n*, como  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  [19-21]. Estos materiales con morfología unidimensional (nanocables y nanovaras) pueden incrementar el

transporte electrónico y disminuir el fenómeno de recombinación de pares electrón-hueco <sup>[20, 22]</sup> al manipular su tamaño <sup>[23]</sup>.

Las nanopartículas de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)<sup>[24]</sup> han sido probadas en celdas fotovoltaicas<sup>[22]</sup> alcanzado las eficiencias de ca. 11%<sup>[24]</sup> entre los ánodos semiconductores. Sin embargo, es difícil crecer TiO<sub>2</sub> *anisotrópicamente*<sup>F</sup> para obtener estructuras ordenadas <sup>[20]</sup>.

Por otro lado, las NPOMSC de ZnO, a diferencia de TiO<sub>2</sub>, pueden obtenerse por muchas técnicas de deposición y en diversas morfologías, como nanohilos, nanopilares, nanotubos, etc. <sup>[18, 20]</sup>. Además, ZnO no es tóxico, se encuentra en abundancia, y es poco costoso, posee una movilidad electrónica entre los 114-155 cm<sup>2</sup>/V·s a temperatura ambiente, y una amplia banda de energía de 3.37 eV. En varios estudios se ha observado que las estructuras de ZnO ordenadas verticalmente, proveen de canales de transporte de electrones más viable, evidenciándose la importancia de la morfología en la eficiencia del transporte de electrones <sup>[20]</sup>, de tal forma que ZnO con morfología de nanopilares resulta un material interesante en el diseño de celdas fotovoltaicas <sup>[25]</sup>.

Con la finalidad de aumentar la eficiencia de estas celdas, se busca también incrementar la fracción de *excitones*<sup>F</sup> fotogenerada aumentando la capacidad del atrapamiento de luz de las capas activas para promover la absorción <sup>[26]</sup>. Esto se logra incorporando nanopartículas de metales nobles (NPMN) como Au, las cuales tienen una fuerte resonancia de plasmones superficiales (SPR) en la región visible <sup>[26, 27]</sup>. De esta forma, la fuerza incrementada de interacciones ópticas debido a la presencia de NPMN permite el uso de capas más delgadas de NPOMSC<sup>[28]</sup>, además de aumentar la eficiencia de conversión de energía <sup>[27]</sup>. Como metal noble, el Au nanométrico exhibe propiedades eléctricas y ópticas inusuales, así como la alta estabilidad química. Por lo tanto, el Au puede ser considerado como material de interés en el diseño del ánodo <sup>[29, 30]</sup>.

### 1.3.3 Barrera de Schottky.

De manera representativa, los semiconductores pueden actuar como sensibilizadores para reacciones fotovoltaicas debido a que poseen su banda de valencia llena y la banda de conducción vacía en su estado fundamental. Cuando los semiconductores

---

<sup>E</sup> La **anisotropía** (opuesta de isotropía) podrá presentar diferentes características según la dirección. Es la más acusada en los sólidos cristalinos, debido a su estructura atómica y arreglo molecular.

<sup>F</sup>Un **excitón** es una cuasipartícula (o excitación elemental) del sólido formado por un electrón y un hueco ligado a través de la interacción coulombiana. Se da únicamente en semiconductores y aislantes.

son excitados por la energía no menor que la del ancho de banda del mismo debido a su exposición a la luz, resulta en la formación de excitones, es decir, de los electrones en la banda de conducción (CB) y los agujeros en la banda de valencia (VB) respectivamente [31].

Sin embargo, dos fenómenos se hacen presentes: (i) la rápida recombinación de pares electrón-hueco ( $e^-h^+$ ), (ii) el amplio ancho de banda del semiconductor que limita la absorción de la región UV. Varios esfuerzos se han dedicado a la mejora de la eficiencia de la separación del par  $e^-h^+$  en semiconductores mediante el acoplamiento de metales nobles. Esta estrategia resulta prometedora para superar los obstáculos mencionados anteriormente [31].

Cuando los sistemas híbridos de metal noble-semiconductor están expuestos a la luz UV, los electrones en la VB del semiconductor son elevados a la CB y luego transferidos a el *nivel de Fermi*<sup>G</sup> ( $E_F$ ) del metal noble, que conduce a la separación de los pares  $e^-h^+$ , (Figura 4) [32].

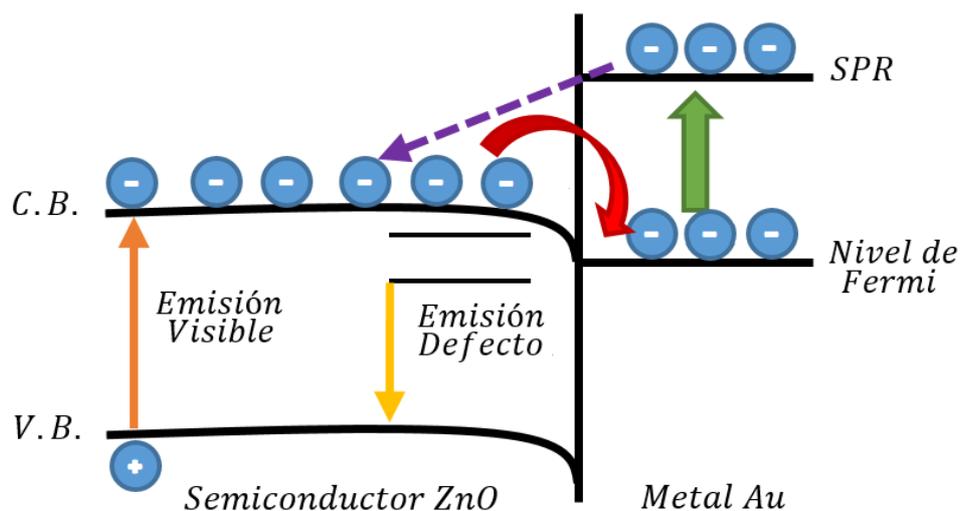


Figura 4. Diagrama esquemático de la heteroestructura ZnO-Au, que muestra la distribución de carga y de los procesos de emisión. Derechos de autor 2012 American Chemical Society [44].

Cuando en el diseño de la celda se incorporan tanto NP de Au como NR de ZnO, la *barrera Schottky*<sup>H</sup> es formada en la región interfacial. Esta barrera se caracteriza por formar una barrera de potencial en la interfaz metal-semiconductor. Los fotones llegan a la capa electrónica y causan excitación de electrones. Como resultado, los electrones del orbital molecular menor desocupado del electrolito donador tunean a través de las nanopartículas de Au a la banda de conducción de ZnO. La transferencia

<sup>G</sup> El **Nivel de Fermi** es el término utilizado para describir la parte superior del conjunto de niveles de energía de electrones a la temperatura de cero absoluto.

<sup>H</sup> La **Barrera Schottky** constituido por una unión metal-semiconductor, en lugar de la unión convencional semiconductor *p* - semiconductor *n* utilizada por los diodos normales.

electrónica inversa de ZnO al electrolito no es posible, lo cual incrementa la eficiencia de inyección electrónica en la celda (Figura 5) [18, 33].

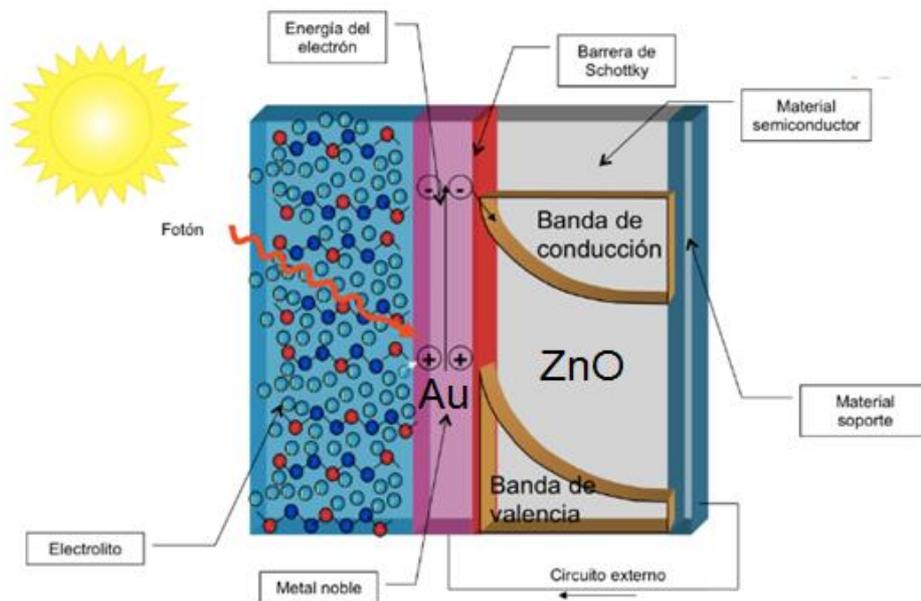


Figura 5. Representación esquemática de la barrera de Schottky

Simultáneamente, las NP de Au, las cuales están cargadas positivamente toman electrones del donador coexistente. Este mecanismo es similar al del sistema de  $\text{TiO}_2$  usando colorantes fotosensibles [34, 35].

Trabajos realizados con ZnO han demostrado que al usar como fuente de electrones los colorantes a base de Rutenio (II), los sistemas tienen bajas eficiencias comparadas con aquellos sistemas en que usa  $\text{TiO}_2$ . Esto es debido a la precipitación del complejo fotosensible con los cationes de  $\text{Zn}^{+2}$  en ZnO [36]. Sin embargo, aun empleando complejos de Ru (II) con el ligante 1,10-fenantrolina-5.6-diona (fendiona), que tienen la habilidad de formar complejos estables con Zn, no se muestra mejoría en la eficiencia del transporte de electrones [36]. Se busca entonces con la presencia de Au en la superficie del electrodo, que el transporte de electrones hacia ZnO se pueda dar sin la necesidad de un colorante fotosensible.

Por otro lado, la efectividad de las celdas solares ZnO dependerá de la dispersión y monodispersidad de las NPs de Au sobre la superficie de ZnO, ya que la adición de Au agregadas a NRs de ZnO pueden suprimir la fotocorriente en el dispositivo [33] y disminuir el área superficial de ZnO. Como resultado, los electrones generados por foto-absorción tendrán una menor velocidad de inyección en los NR de ZnO [33].

Recientemente los nanocomposites  $\text{TiO}_2$ /Metal noble y ZnO-Metal noble han sido aplicados en las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSCs). La

incorporación de NPs de metales en DSSCs han mostrado mejora de la absorción de luz, dispersión de la luz y la generación de fotocorriente <sup>[31]</sup>.

#### 1.3.4 Propiedades generales del ZnO.

Las propiedades más importantes del ZnO, se basan en poder manipular fácilmente su morfología y dimensiones, para obtener capas epitaxiales, nanocolumnas y diferentes estructuras nanométricas, además de su estructura cristalina, propiedades electrónicas, variando su método de obtención para diferentes aplicaciones.

De las propiedades de mayor interés del ZnO como semiconductor es el control de la resistencia en un rango de  $10^{-3}$  a  $10^{-5} \Omega \cdot cm$ , la alta estabilidad electroquímica, un ancho de banda<sup>l</sup> de 3.37 eV a temperatura ambiente <sup>[37]</sup>, la energía de banda del excitón de 60 meV <sup>[38]</sup>, su abundancia en la naturaleza y su nula toxicidad <sup>[7]</sup>.

De igual forma, su transparencia, la cual es mayor al 80% en el rango del visible permite su empleo principalmente en las celdas solares como contactos transparentes.

El ZnO es un *semiconductor tipo-n*<sup>l</sup>, el cual puede formar estructuras de *heterounión*<sup>k</sup> mediante el dopado con una variedad de elementos del grupo III (B, Ga, Al) y del grupo II (Be, Mg, Cd). Esto es en parte debido a la desviación en la estequiometría es decir, debido a la presencia de los átomos Zn intersticiales ( $Zn_i$ ) y las vacancias de oxígeno ( $V_o$ ) en la red cristalina. Una de sus ventajas es la posibilidad de doparlo con N, P, y As en los sitios de O para conseguir un semiconductor de tipo *p*.

### 1.4 Propiedades físicas.

#### 1.4.1 Estructura cristalina.

El ZnO por ser un semiconductor de la familia II-VI, puede cristalizar como Wurtzita (Figura 6). Es un sistema hexagonal, donde cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de cuatro átomos de oxígeno y viceversa, esta coordinación tetraédrica es típica de la naturaleza  $sp^3$  de los enlaces covalentes. Así mismo, se

---

<sup>l</sup> **Ancho de banda**, o band gap es la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción. Está presente en aislantes y semiconductores.

<sup>j</sup> Un **Semiconductor tipo n** se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado, añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso negativos o electrones). Cuando se añade el material dopante, aporta sus electrones más débilmente vinculados a los átomos del semiconductor. Este tipo de agente dopante es también conocido como material donante, ya que da algunos de sus electrones.

<sup>k</sup> Una **heterounión** es una unión entre dos semiconductores o un metal y un semiconductor cuyo ancho de banda es diferente.

caracterizan por tener un carácter iónico que tiende a incrementar el ancho de banda desde la unión covalente.

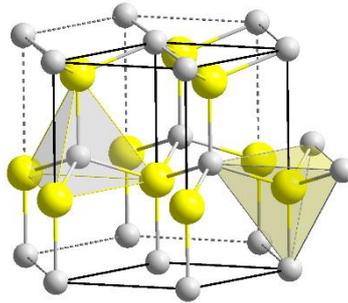


Figura 6 Estructura cristalina de la wurtzita de ZnO

#### 1.4.2 Propiedades eléctricas.

El ZnO posee una alta resistividad debido a las moléculas de oxígeno entre las caras cristalinas durante el proceso de crecimiento, creando una barrera de potencial en estas zonas que producen un efecto negativo sobre el proceso de conducción. Su conductividad se atribuye a una desviación de la estequiometría dada por la falta de oxígeno o por un exceso de zinc en la red cristalina<sup>[39]</sup>.

Estas propiedades eléctricas son modificables usando tratamientos térmicos a distintas atmosferas de gases, utilizando dopantes donadores o aceptores.

#### 1.5 Métodos de obtención de nanoestructuras de ZnO.

Existen dos técnicas de crecimiento: una de ellas es el crecimiento de volumen y la otra el *crecimiento epitaxial*<sup>L</sup>, los cuales se describen a continuación.

##### 1.5.1 Crecimiento en volumen.

Para obtener monocristales de alta calidad, se utilizan las siguientes formas de crecimiento<sup>[40][41]</sup>:

- ✓ Tratamiento hidrotérmico: Reacciones heterogéneas en medio acuoso a temperaturas superiores a 100 °C y a un 1 bar de presión.
- ✓ Fusión: En una cápsula de cuarzo de fondo cónico de la aleación del material que se requiera se calienta por encima de su temperatura de fusión, seguido de un enfriamiento muy lento.

<sup>L</sup> *Crecimiento epitaxial* se refiere a la deposición de una cara de un cristal de material semiconductor, o sustrato, se hace crecer una capa uniforme y de poco espesor con la misma estructura cristalina, se puede controlar el nivel de impurezas en el semiconductor, que son los que definen su carácter (*n* o *p*).

- ✓ Fase vapor: Se suministra uno o más precursores volátiles, que reaccionan o se descomponen en la superficie del sustrato para producir el depósito.

### 1.5.2 *Crecimiento epitaxial o de capas delgadas.*

Las diferentes técnicas para el crecimiento de capas finas de ZnO son <sup>[42, 43]</sup>.

- ✓ Técnica sol-gel: Esta técnica consiste en la formación de una red de óxido a través de reacciones de policondensación (reacciones químicas en donde el polímero se origina mediante sucesivas uniones entre monómeros que forman moléculas condensadas durante el proceso de unión) de un precursor molecular en medio líquido.
- ✓ Crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE): Es un método utilizado para obtener cristales que se lleva a cabo en vacío y a una baja velocidad de sedimentación. Este método requiere el control preciso de impurificación múltiple y de depósito de capas muy delgadas.
- ✓ Deposición química de vapor (CVD): Es un método utilizado para depositar películas delgadas por condensación del material evaporado sobre diversas superficies.
- ✓ Deposición por baño químico (CBD): La técnica de depósito químico consiste en obtener por reacciones químicas de diversos compuestos una película delgada. Entre las que se encuentran las siguientes:
- ✓ Electrodeposición <sup>[44, 45]</sup>: en estas técnicas se emplea al electrón como reactivo principal, donde el control de la reacción se obtiene en la imposición de la densidad de corriente o del potencial aplicado. Son técnicas relativamente sencillas y prácticas, cuyas condiciones de reacción son suaves (bajas temperaturas, bajas presiones, etc.).
- ✓ Técnicas de oxidación: Consiste en oxidar la superficie del sustrato en que se va a depositar, en una atmósfera rica en oxígeno y a temperaturas elevadas aproximadamente entre 800 y 1100 °C.
- ✓ Pulverización catódica o "Sputtering": Consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo debido al intercambio de momento con iones que bombardean los átomos de la superficie, es un proceso de ataque.

### 1.6 *La electroquímica y los inicios del electrodepósito*

La ciencia de la electroquímica se refiere a la transferencia de electrones en la interface disolución/electrodo. La mayoría de los principios básicos se han escrito antes del descubrimiento del electrón por J.J. Thomson en 1983.

El electrodeposición es el método que permite obtener materiales de alta calidad, que en los últimos años han sido estudiados rigurosamente<sup>[46,47]</sup>. Este proceso de crecimiento de películas consiste en la formación de un recubrimiento metálico o cerámico sobre un sustrato que se produce a través de la reducción electroquímica de iones metálicos a partir de un electrolito. La mayoría de las películas obtenidas son muy delgadas y cristalinas.

El electrodeposición químico es un método de bajo costo que permite obtener películas delgadas de semiconductores con buenas cualidades físicas y ópticas. La historia del electrodeposición se puede remontar alrededor de los años de 1800, con el profesor universitario químico, Luigi Brugnatelli considerado como la primera persona en investigar el proceso de electrodeposición de oro.

Los primeros estudios del electrodeposición de metales y aleaciones fueron iniciados por Brenner en 1963, Bockris y Damjanovic 1964, Fleischman y Thirsk 1963, Lownheim 1974, Duffy 1981, Blum y Hogaboon 1949. Actualmente, la técnica de electrodeposición ha sido utilizada para la obtención de diferentes materiales como semiconductores y superconductores, materiales para la bioestimulación funcional ( $\text{Ir}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RuO}_2$ ), capas de polímeros, situándose como una herramienta tecnológica para el área de materiales<sup>[48]</sup>.

Este método representa una alternativa atractiva a los métodos de fabricación convencional hasta el momento, abriendo nuevas líneas de investigación que llevarán a avanzar tecnológicamente en el tema.

En los últimos años aumentó el interés en el electrodeposición. Esto es debido a tres factores tecnológicos que son:

- El depósito de metal en la fabricación de circuitos integrados
- El depósito de estructuras multicapas
- El depósito en dispositivos de grabación magnética.

### 1.6.1 *La técnica de electrodeposición*

El proceso de electrodeposición consiste en la inmersión de algún objeto conductor a revestir en un recipiente que contiene un electrolito y un contraelectrodo, conectados a una fuente de alimentación externa para hacer posible el flujo de corriente.

El objeto a recubrir se conecta al terminal negativo de la fuente de alimentación, de esta manera se consigue que los iones metálicos se reduzcan a átomos de metal, lo que genera el depósito en la superficie del objeto sumergido.

Esta técnica es utilizada para la obtención de películas gruesas o delgadas, recubrimientos de nanopartículas, metales, óxidos e hidróxidos.

En este proceso los iones metálicos que están presentes en la disolución son incorporados a un sustrato de vidrio conductor (FTO o ITO) mediante una reacción química de reducción expresada de la siguiente manera.



Esta reacción química está caracterizada por un potencial de equilibrio denominado potencial de reducción, es por esto que las reacciones con potencial inferior al potencial aplicado tienen una reacción de reducción originando el crecimiento de la película delgada.

El proceso de electrodeposición consiste en la transferencia de electrones entre el electrodo, el sustrato y la disolución. Este proceso permite regular el potencial o intensidad de corriente que es requerido en la disolución para tener un control sobre los electrones.

Los materiales electrodepositados con esta técnica tienen buenas propiedades cristalinas que se consiguen teniendo un riguroso control de los parámetros de electrodeposición.

El proceso de electrodeposición es una técnica antigua utilizada para el depósito de metales o aleaciones metálicas como el níquel (Ni), el cobre (Cu) o el zinc (Zn), entre otros. Sin embargo, la implementación de esta técnica para el depósito de materiales semiconductores inició alrededor del año 1970, y llamó la atención los siguientes años principalmente para la fabricación de celdas solares debido a las ventajas de este método como la facilidad para tener materiales intrínsecos o como extrínsecos y la habilidad para modificar la banda prohibida de los materiales semiconductores depositados.

#### 1.6.1.1 *Electroquímica aplicada a la formación de ZnO.*

Se pretende obtener mediante baño electroquímico ZnO nanoestructurado, y para ello es necesario conocer parte de la electroquímica básica del ZnO. Así como de los parámetros de operación que se habrán de tener en cuenta para su crecimiento.

Tabla 1. Trabajos relacionados en la electrodeposición de ZnO de películas como de nanoestructuras.

Autor	V o A	WE	Precursor	Electrolito Soporte	T	Observaciones
Lifen Xu, 2005 [49]	-1.10 V vs ESC	ITO	$50 \times 10^{-3}$ M $Zn(NO_3)_2$	KCl, $NH_4F$ , $CH_3COONH_4$	70 °C	Control de las nanoestructuras de ZnO con variación de electrolito soporte (absorción de Cl <sup>-</sup> )
Marí, 2005 [50]	2.5 mA/cm <sup>2</sup> vs Ag/AgCl	SnO <sub>2</sub> y GaN	$5 \times 10^{-3}$ M $ZnCl_2$	$10^{-4}$ M KCl	65 a 85 °C	Variación de la densidad de corriente, tiempo y temperatura de deposición.
Steven J. Limmer, 2006 [51]	+ 0.26 V vs Ag/AgCl	Oro (111)	$5 \times 10^{-3}$ M $Zn(NO_3)_2$ en 0.1 M de NaOH	$10-100 \times 10^{-3}$ M de L-ácido ascórbico	65 °C	Electrodeposición epitaxial en un medio fuertemente alcalino
Loitongbam, 2010 [52]	-1.2 V vs ESC	ITO	$10 \times 10^{-3}$ M $Zn(NO_3)_2$	-----	80 °C	Síntesis de micro arreglos tridimensionales diferentes concentraciones de $Zn(NO_3)_2$
F. Hu, 2010 [40]	-1.10 V vs ESC	ITO	$10 \times 10^{-3}$ M $ZnCl_2$	0.1 M KCl	50 °C	Electrodeposición de ZnO poroso
Fang, 2011 [53]	1 mA	ITO	$8 \times 10^{-3}$ M $Zn(NO_3)_2$ , $ZnCl_2$ , $Zn(O_2CCH_3)_2$ ,	$8 \times 10^{-3}$ M $(CH_2)_6N_4$	80 °C	Efecto del precursor de Zinc para la preparación de nanoestructuras de ZnO
Zarębska, 2013 [54]	-1.2 V vs Ag/AgCl	ITO	$50 \times 10^{-3}$ M $Zn(NO_3)_2$ ,	28 wt % $NH_3$	25 y 80 °C	Electrodeposición de películas de ZnO
V. Manzano, 2012 [55]	-1.5 a -0.5 vs Ag/AgCl	Oro (111)	0.1 M $Zn(NO_3)_2$ ,	-----	80 °C	Estudio del control de la morfología por electrodeposición de pulsos.
Meng, 2014 [56]	0.5 mA	FTO	$5 \times 10^{-3}$ M a $50 \times 10^{-3}$ M de $Zn(NO_3)_2$ , $Zn(CH_3COO)_2$	-----	70 °C	Síntesis de nanopilares de ZnO

### 1.7 Métodos de síntesis de nanopartículas de oro.

En la literatura se ha reportado la formación de nanopartículas de oro con diferentes formas y tamaños (por ejemplo, nanoprismas, nanopartículas esféricas y triangulares), que dependerán del método sintético usado para su preparación.

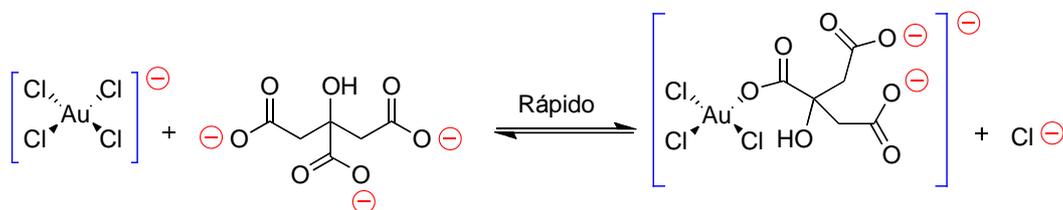
Como se muestra en la literatura, muchos estudios se centran en el desarrollo de métodos para la síntesis de nanopartículas de Au, que incluyen fotoquímica, la reducción química controlada, asistida por calentamiento de microondas, ablación láser, recocido a partir de soluciones de alta temperatura, evaporación del metal, y la reducción sonoquímica.

1.7.1 Reducción de Au(III) con citrato de sodio como reductor

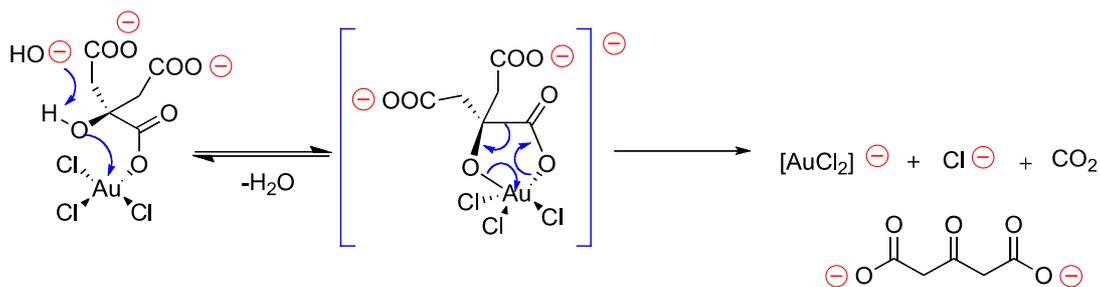
Comúnmente se usa como ligando estabilizador, el citrato trisódico dihidrato (CitNa<sub>3</sub>) el cual es un agente reductor del AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> y un estabilizador de las NPs de oro, donde los iones citrato se unen físicamente a la superficie de oro estabilizando la suspensión. Las NPs de Au pueden sintetizarse usando [CitNa<sub>3</sub>] a temperatura ambiente bajo agitación vigorosa por un par de horas.

Se ha postulado el posible mecanismo de reacción con el fin de explicar la reducción de Au(III) por el [CitNa<sub>3</sub>] [57,58]. Inicialmente el Au(III) es reducido a Au(I), y este proceso implica dos pasos:

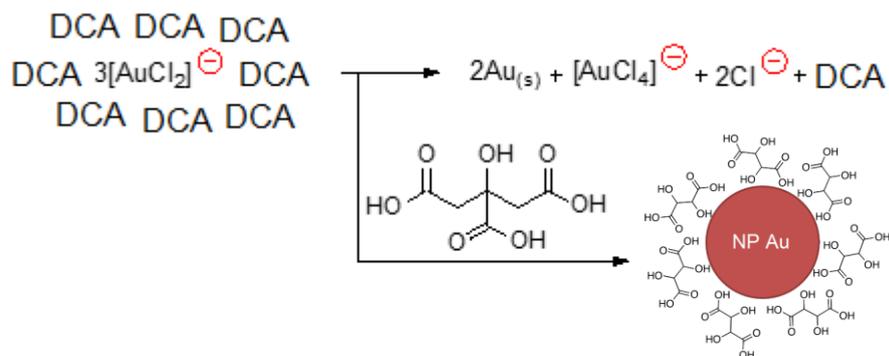
- 1) Ocurre un intercambio rápido del cloruro con el anión citrato para formar un complejo intermedio, que no se ve afectado por los efectos isotópicos.
- 2) El complejo intermediario sufre una deshidratación para dar lugar a un intermedio de reacción en el que se presume se forma un anillo de 5 miembros, a la formación del anillo, le sigue un paso lento (determinante de la velocidad de reacción) que implica una descarboxilación concertada y la reducción de las especies Au(III). Se espera que el anión pueda coordinar ecuatorialmente y favorecer la sustitución de un ligando Cl<sup>-</sup> sobre el plano y forme el correspondiente complejo [AuCl<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sup>-2</sup>]<sup>-</sup>.



La desprotonación del grupo alcohol y coordinación del oxígeno del alcohol axialmente para Au(III) para dar un complejo intermedio pentacoordinado se llevaría a cabo como un equilibrio rápido, que sería seguido por el complejo axial desintegrándose en productos de la tasa de limitación del paso [59].



Las especies de Au(I) resultantes pueden finalmente formar un complejo multimolecular con las moléculas de dicarboxilacetona (DCA) presentes en disolución<sup>[60]</sup>, que desempeñan un papel importante en la desproporción de especies áuricas y la subsiguiente formación de átomos de Au (0) y la especie original  $AuCl_4^-$  [61].



Para concluir este capítulo de antecedentes, podemos recalcar la importancia de los nanopilares de ZnO y las nanopartículas de oro, las cuales tienen un rol importante en la generación de la *barrera Schottky* que conduce a la separación de los pares  $e^-h^+$ , en su aplicación de una celda fotovoltaica. Entonces, para poder continuar con el proceso de investigación, se ha planteado la hipótesis del proyecto, tanto los objetivos a cumplir para poder efectuar una conclusión del problema observado

# CAPÍTULO 2: JUSTIFICACIÓN: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

<b>2.</b>	<b><u>JUSTIFICACIÓN: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.</u></b>	<b>20</b>
2.1	<u>HIPÓTESIS.</u>	20
2.2	<u>OBJETIVOS.</u>	20
2.2.1	<i>Objetivo general.</i>	20
2.2.2	<i>Objetivos específicos.</i>	20

## 2. Justificación: Hipótesis y Objetivos.

### 2.1 *Hipótesis.*

El electrodo basado en un sustrato de óxido de indio-estaño (ITO) con depósitos de óxido de zinc (ZnO) de dimensiones nanométricas puede ser generado por el método electroquímico, mientras que el anclaje de nanopartículas de oro (Au) a la estructura de ZnO puede realizarse utilizando métodos coloidales fáciles y rápidos.

### 2.2 *Objetivos.*

#### 2.2.1 *Objetivo general.*

Preparar electroquímicamente un depósito de nanopilares de ZnO sobre un electrodo ópticamente transparente de óxido de indio-estaño (ITO). Sintetizar nanopartículas de Au por reducción química para adherirlas al sustrato.

#### 2.2.2 *Objetivos específicos.*

- Electrodepositar películas de ZnO de manera homogénea, que sirvan como semillas para los nanopilares de ZnO.
- Electrodepositar nanopilares de ZnO sobre el sistema vidrio/ITO-ZnO<sub>película</sub> con longitudes entre 3 y 5  $\mu\text{m}$  y diámetros entre 50 y 150 nm.
- Crear la interfaz ZnO-Au para generar la barrera de Schottky.
- Mediante técnicas electroquímicas, espectrometría UV-Vis, difracción de rayos X, espectrometría Raman y microscopía electrónica, se busca estudiar el cambio de las propiedades del sistema ITO/ ZnO<sub>película</sub> /ZnO<sub>pilares</sub>/Au generado.
- Concluir sobre las mejores condiciones de síntesis para que se obtenga un ánodo, que en un dispositivo fotoelectroquímico, muestre alta eficiencia en el transporte de electrones.

# CAPÍTULO 3: MATERIALES Y METODOLOGÍA

<b>3. MATERIALES Y METODOLOGÍA.....</b>	<b>22</b>
<b>3.1 SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE ZINC.....</b>	<b>22</b>
<b>3.1.1 Electrodo de trabajo, sustrato de vidrio con depósito de óxido de indio-estaño.....</b>	<b>22</b>
<b>3.1.2 Contraelectrodo.....</b>	<b>24</b>
<b>3.2 ELECTRODEPOSICIÓN DE LAS PELÍCULAS DE ZNO.....</b>	<b>27</b>
<b>3.2.1 Variables modificadas para la síntesis de películas de ZnO.....</b>	<b>27</b>
<b>3.3 ELECTRODEPOSICIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE ZNO.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.1 Variables modificadas para la síntesis de nanoestructuras de ZnO.....</b>	<b>29</b>
<b>3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE ZNO.....</b>	<b>29</b>
<b>3.5 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO Y ANCLAJE.....</b>	<b>29</b>
<b>3.5.1 Limpieza de las nanopartículas de Au.....</b>	<b>30</b>
<b>3.5.2 Caracterización de las nanopartículas de Au.....</b>	<b>30</b>

### 3. Materiales y metodología.

En la parte experimental de este proyecto se ha planteado en tres partes principales, la primera es la electrodeposición de las películas de ZnO sobre el sustrato de ITO, en segundo término la electrodeposición de los nanopilares de ZnO sobre la película de ZnO previamente sintetizada y para concluir es la síntesis y anclaje de las nanopartículas de oro por reducción química en la superficie de los nanopilares. Todo esto con su debida caracterización para tratar de obtener condiciones óptimas de cada proceso mencionado anteriormente.

#### 3.1 Síntesis de nanoestructuras de óxido de zinc.

La síntesis de nanoestructuras de ZnO se basa primordialmente en dos pasos. El primer paso consiste en electrodepositar una película de ZnO sobre el sustrato de ITO para que éste sirva de base. La finalidad de este procedimiento es el de depositar las “semillas”, sobre las cuales en la segunda etapa se harán crecer las nanoestructuras de ZnO. Para ambas etapas se utilizó el mismo sistema de tres electrodos, pero cada paso se realizó en diferentes equipos.

A continuación, se describen los diferentes electrodos utilizados y sus principales características:

##### 3.1.1 Electrodo de trabajo, sustrato de vidrio con depósito de óxido de indio-estaño.

El electrodo de trabajo (EW) es el sustrato de vidrio con un depósito de óxido de indio estaño, ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3: \text{Sn}$ ), adquirido de los laboratorios Cytodiagnosics. El espesor del recubrimiento de óxido transparente de ITO sobre vidrio está entre 1,200 y 1,600 Å. Posee una excelente transparencia (90% en el rango del visible) y una resistividad de alrededor de  $8\text{-}12\Omega \text{sq}^{-1}$ .



Figura 7. Sustrato de ITO Cytodiagnosics ( $8\text{-}12\Omega/\text{square}$ ).

Antes de empezar a hacer las electrodeposiciones en el sustrato de ITO, éste debe de pasar por un proceso de corte y limpieza para asegurar que la superficie del sustrato cuente con el área de 1 cm<sup>2</sup> y esté totalmente libre de algún contaminante que se encuentre adherido en la superficie.

Igualmente, se realiza un proceso para adherir un cable de cobre en la superficie conductora del ITO, de forma que pueda emplearse como un EW.

#### 3.1.1.1 Técnica para cortar el ITO.

Se limpia la superficie de vidrio/ITO con acetona y con un multímetro se identifica cual es la parte conductora del vidrio/ITO. Una vez identificada, se coloca boca abajo sobre un pedazo de Parafilm®. Para ayudar a delimitar el trazo, se coloca cinta de aislar y se adiciona un poco de aceite mineral. Se presiona la rueda cortadora sobre el vidrio y se aplica presión fija y uniforme mientras se corta a lo largo de la línea marcada. Esto crea una pequeña fisura en el vidrio. Se aplica una fuerza a lo largo de la fisura, fracturando el vidrio y creando dos piezas. Las medidas de vidrio/ITO cortado son aproximadamente de 15 mm x 10 mm.

#### 3.1.1.2 Limpieza de ITO.

Para retirar el exceso de aceite mineral del vidrio/ITO fracturado, se hace uso de un papel para limpiar lentes objetivos. Después, el sustrato se sonifica en un baño Ultrasonico Elmasonic S 30 (H) (Figura 8), empleando un vaso de precipitado que contendrá el disolvente requerido para la limpieza. El vidrio/ITO se sumerge y sonica en un *matraz limpio*<sup>M</sup> con acetona, isopropanol, y agua desionizada durante quince minutos por cada lavado <sup>[62]</sup>.



Figura 8. Baño Ultrasonico Elmasonic S 30 (H)

<sup>M</sup> Lavado de material de vidrio. Para utilizar el material se realiza la limpieza con abundante agua, se deja 8 horas en una disolución de NaOH con isopropanol y se retira el exceso de base con agua, después se coloca en un baño de HCl 6M por otros 20 minutos y se limpia el exceso con agua desionizada hasta que no se tenga un pH ácido.

### 3.1.1.3 *Ensamble del electrodo de ITO.*

Para este procedimiento, primero se verifica la parte conductora del vidrio/ITO con un multímetro. Se hace una mezcla uno a uno con la resina epóxica conductora CW2400 CircuitWorks (Figura 9). Se corta un cable de cobre con dimensiones de aproximadamente 5 cm de largo y se retira el plástico aislante de la punta. Empleando la resina epóxica conductora ya mezclada, se coloca un poco de ésta sobre la punta desnuda de cobre y se pega a la superficie conductora de vidrio/ITO. Una vez realizado, se deja secar durante media hora en la estufa a 90° C.



Figura 9. Resina epóxica conductora CW2400 CircuitWorks

Una vez que la resina se ha secado, se le coloca un poco de esmalte de uñas transparente para que la misma resina epóxica no reaccione con el medio de reacción o durante la reacción.

### 3.1.2 *Contraelectrodo.*

El tamaño del contraelectrodo (CE), su composición y su electroquímica no deben afectar adversamente a la cinética en el electrodo de trabajo vía alteración de la composición del electrolito. De tal manera se puede aplicar una corriente al EW. El área del CE es mayor que aquella del EW para asegurar que la reacción que ocurre en ella, sea lo suficientemente rápida y no limite el proceso en el EW. Suele emplearse materiales inertes (metales nobles) como es el caso del platino para evitar su disolución.



Figura 10. Contra electrodo, malla de platino

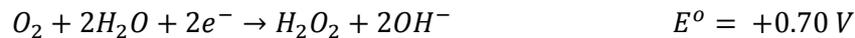
Para el caso de este estudio, el Pt es empleado como CE (Figura 10).

3.1.2.1 *Limpieza del contraelectrodo de Platino.*

Para asegurar que la superficie del electrodo de Pt a utilizar se encuentre libre de impurezas, se realiza una limpieza química. Esta consiste en la preparación de una disolución piraña de ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno con una relación 3:1 la cual se prepara cuidadosamente ya que la reacción es altamente exotérmica (se prepara lo mínimo a utilizar). Se coloca el electrodo de platino en la disolución por media hora y se enjuaga con abundante agua desionizada.

3.1.2.2 *Reacciones involucradas en la electrodeposición.*

En el proceso de generación de películas de ZnO y nanoestructuras de ZnO, el Pt actúa como el cátodo. En éste se lleva a cabo el proceso de electroreducción del ion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) y del oxígeno disuelto. Ambas especies sirven como precursores de oxígeno en una disolución de  $\text{Zn}^{2+}$  para generar iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ). Cuando están presentes los iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$ , éstos reaccionan entre si y se incrementa el pH superficial del electrodo que conduce a la precipitación iones hidroxilo y deshidratarse espontáneamente para la formación de ZnO [63].

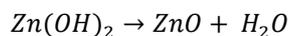
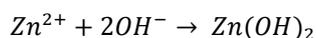


Varias especies tales como los iones de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ), y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) han sido utilizados como precursores de iones hidroxilo para la electrodeposición ZnO [64].

Como parte de las reacciones involucradas para la electrodeposición, las reducciones ocurren en el cátodo (Pt) y las oxidaciones en el ánodo (ITO), en la cual podemos observar la oxidación del ion hidroxilo a agua y oxígeno molecular [51].



Tomando las siguientes reacciones como una global del sistema para la electrodeposición consideramos de acuerdo a la bibliografía [63]:



Al verificar los estados de oxidación de cada una de las especies que intervienen en el proceso, se encuentra lo siguiente:

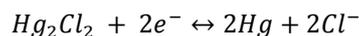
- ✓ El ion  $Zn^{2+}$ , mantiene su estado de oxidación +2, antes y después de que tenga lugar el proceso de transferencia de carga. Por lo que no es la especie que se oxida o se reduce y por ende no forma parte del par redox. Sin embargo, es una especie de vital importancia en el sistema pues es el ion encargado de reaccionar con los productos de la semirreacción de reducción redox para formar el depósito deseado.
- ✓ Tanto los oxígenos del  $NO_3^-$  y del  $O_2$  disuelto pasan de tener estados de oxidación -2 y 0 respectivamente, para generar iones hidroxilo y por tanto sean estas la especies que se reducen.
- ✓ Si el  $O_2$  se reduce, ha de existir otra especie en el medio que se oxide, y al trabajar en medio acuoso y a pH básico (6,6) no puede ser otra que los iones hidroxilos  $OH^-$ , para formar  $H_2O$  y  $O_2$ .

El sistema con nitratos posee un potencial redox de +0.5 V vs SHE, significativamente menor que el del oxígeno (+0.93 V vs SHE) pero también efectivo para la formación del ZnO.

Aunque las nanoestructuras unidimensionales de ZnO también se han obtenido a partir de la reducción de  $NO_3^-$  y  $H_2O_2$  (utilizando plantillas),  $O_2$  parece ser el más adecuado como precursor de oxígeno para la electrodeposición controlada de las matrices de NRs de ZnO [36].

### 3.1.2.3 Electrodo de Referencia.

El electrodo de referencia (ER) utilizado para este estudio fue un electrodo de calomel/calomelano (Figura 11). El electrodo consiste en mercurio cubierto por una capa de cloruro insoluble,  $Hg_2Cl_2$  en equilibrio con una disolución de cloruro potásico (KCl) saturado. El contacto eléctrico con el mercurio se realiza por medio de un hilo de platino. El potencial del electrodo ésta determinado por la semireacción:



Los potenciales siempre serán los referidos a este electrodo. La elección de este electrodo es debido a que se puede utilizar a temperaturas superiores a los 60°C.



Figura 11. Electrodo de Referencia de Electrodes Direct, # 5771424

### 3.2 Electrodeposición de las películas de ZnO.

Se realiza la electrodeposición de películas de ZnO empleando la técnica de cronoamperometría, empleando un potencióstato-galvanostato EG&G Princeton Applied Research Model 273A (PAR, Figura 12). Para la generación de películas se emplea una celda de aproximadamente 30 mL de volumen total, en la cual se vierten 20 mL de una disolución 5 mM de nitrato de zinc hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Aldrich 98% pureza) (precursor de ZnO) y 0.1 M de cloruro de potasio (KCl, Aldrich, 99% pureza), el electrolito soporte. Se utiliza un sistema de tres electrodos, donde el WE es el electrodo de vidrio/ITO, el CE es una malla de platino, y como RE, se utiliza ESC. Cabe mencionar que el sistema no se desoxigena con gas nitrógeno, ya que el oxígeno disuelto en la disolución favorece la formación de ZnO.



Figura 12. Potencióstato-galvanostato EG&G Princeton Applied Research Model 273A en donde se realiza la electrodeposición de películas de ZnO

Para cargar el método se toman en consideración los siguientes datos:

Tabla 2. Condiciones a modificar en el equipo

<b>Instrumento</b>	<b>M 273A</b>
<b>Work Electrode</b>	Solid Electrode
<b>Reference Electrode</b>	ESC Sat Calomel (Std KCl)
<b>Area</b>	1,000 cm <sup>2</sup>
<b>t<sub>0</sub></b>	0 s
<b>t<sub>1</sub></b>	(Variable a modificar) 3,600, 7,200, 10, 800 y 14, 400 s
<b>E<sub>0</sub></b>	0 V
<b>E<sub>1</sub></b>	(Variable a modificar) -1.2, -1.4 y -1.6 V
<b>Time equilibration</b>	15 s

#### 3.2.1 Variables modificadas para la síntesis de películas de ZnO

Las variables que se estudiaron en esta reacción, para determinar las condiciones que permitan la obtención de películas uniformes de ZnO fueron: empleo o ausencia de agitación, valor del potencial aplicado, con y sin burbujeo de oxígeno, tiempo de reacción y temperatura de reacción (Tabla 3). Se realiza la cronoamperometría a un

potencial constante, utilizando una disolución de KCl 0.1M que actúa como electrolito soporte y  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  5 mM <sup>[65]</sup>.

Una vez terminada la reacción, el electrodo se enjuaga con agua desionizada, se sónica por un minuto y se seca con nitrógeno.

Tabla 3. Variables estudiadas en la electrodeposición de películas de ZnO

	<b>Películas</b>
<b>E<sub>ap</sub> vs ESC</b>	-1.2, -1.4 y -1.6 V
<b>Temperatura</b>	25, 30, 40 °C
<b>Tiempo</b>	1, 2, 3, 4 hrs
<b>Agitación</b>	Si o No
<b>Burbujeo de oxígeno</b>	Si o No

### 3.3 Electrodeposición de nanoestructuras de ZnO.

Se realiza el estudio del electrodeposito de las nanoestructuras de ZnO, para obtener un material de morfología y dimensiones específicas, que tenga crecimiento preferencial en el eje c. Para ello, se emplea un sistema de tres electrodos, que a continuación se describe

Para hacer NRs de ZnO, se emplea igualmente un sistema de tres electrodos muy similar al caso anterior, utilizando la técnica de cronoamperometría en un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT100 (Figura 13). Para este caso, se empleará como EW el electrodo sobre el cual se depositó previamente la película de ZnO (vidrio/ITO/ZnO<sub>película</sub>) <sup>[66]</sup>. Una malla de platino se utiliza como CE, mientras que un ESC se usa como RE. Como electrolito soporte y precursor de ZnO se utiliza una disolución acuosa 5 mM de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  con 1% de óxido de polietileno (OPE, Aldrich, Mv 100,00). La reacción se lleva a cabo a una temperatura constante durante el tiempo de reacción variable entre 3,600-7,200s <sup>[67]</sup>.

Una vez terminada la reacción, el EW (ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnO<sub>NR</sub>) se enjuaga con agua desionizada y se seca con nitrógeno.



Figura 13. Potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT100

para el crecimiento de las nanoestructuras de ZnO.

### 3.3.1 Variables modificadas para la síntesis de nanoestructuras de ZnO.

Se realiza el estudio de las variables de síntesis para obtener crecimiento preferencial sobre el eje c. Se estudiaron los parámetros con 10 mM Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> con 1% w/w de óxido de polietileno (PEO), variando el tiempo de deposición, potencial aplicado, temperatura de reacción (50-80°C) y presencia o ausencia de agitación de la disolución (Tabla 4). La variación de éstos puede cambiar la dimensión y morfología, así como la cristalinidad de las nanoestructuras de ZnO. Por esta razón, se investigan para encontrar las mejores condiciones al modificar uno a uno cada parámetro [68, 69].

Tabla 4. Variables estudiadas en la electrodeposición de nanoestructuras de ZnO

	Variables
E <sub>ap</sub> vs ESC	-0.7, -0.75, -0.8, -0.85, -0.9, -0.95, -1 V
Temperatura	70, 80, 90, 100 °C
Tiempo	1, 2, 3, 4 h
Agitación	Si o No
Oxígeno disuelto	Si o No

### 3.4 Caracterización de las estructuras de ZnO

La estructura cristalina del electrodepósito de ZnO sobre el sustrato de ITO se caracteriza por difracción de rayos X de polvos (XRD) Bruker D8 Advance con geometría Bragg-Bretano, radiación de CuK<sub>α</sub>, y detector Linxeye, 35 kV, 20mA, (λ= 1:5418 Å) con una velocidad de barrido de 4° min<sup>-1</sup>. La morfología y dimensiones de las nanoestructuras de ZnO se determinan por microscopía electrónica de barrido (SEM; por sus siglas en inglés) (TESCAN Modelo VEGA 3 SBU). Espectrometría de ultravioleta-visible se llevó a cabo con el fin de detectar la respuesta óptica del sistema de ITO/ZnO<sub>película</sub> en un espectrómetro UV-Vis Genesys 10S Thermo/Scientific. La información sobre defectos estructurales se obtiene mediante espectroscopia de dispersión Raman, utilizando un HR-800-LABRAM, Jobin Yvon-Horiba, con un láser de He-Ne (632,8nm) como fuente de excitación.

### 3.5 Síntesis de Nanopartículas de Oro y Anclaje.

La preparación de nanopartículas de oro (NPs Au) se ha llevado a cabo por el método clásico de reducción de ácido tetracloroaurico (HAuCl<sub>4</sub>, Adrich 99,999 %) en presencia de citrato trisódico (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O, CitNa<sub>3</sub>), las cuales se generan en presencia del sistema (vidrio/ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnO<sub>pilares</sub>). El CitNa<sub>3</sub> tiene tres roles, actúa como agente

reductor, decapante y estabilizador de NPs de Au en la suspensión coloidal. Se prepararon 100 mL de una disolución acuosa de  $\text{HAuCl}_4$  0.5, 0.75 y 1 mM. A este volumen se le agregó de 1 a 4 mL de  $\text{CitNa}_3$  0.1 M acuoso, de forma que se redujera el Au(III) presente a  $\text{Au}^0$ . La reacción se llevó a cabo sin presencia de luz bajo agitación constante a temperatura ambiente, con un tiempo de reacción variable, de 1, 2, 3, 4 y 24 h. En todos los casos, la coloración de la mezcla de reacción evolucionó del amarillo a un rojo vino. La suspensión coloidal resultante se almacenó en un frasco de vidrio de color ámbar [70].

Tabla 5. Variables modificadas para la síntesis de nanopartículas de oro

Variables	Valores
$\text{HAuCl}_4$	0.5, 0.75 y 1 mM
$\text{CitNa}_3$	0.1 M
Tiempo	1, 2, 3, 4 y 24 h

### 3.5.1 Limpieza de las nanopartículas de Au.

Un aspecto importante a la hora de desarrollar experimentos con las nanopartículas es el cuidado de la limpieza de las mismas ya que, tras su síntesis, queda un exceso de aniones citrato en disolución. Las impurezas pueden eliminarse por un proceso de diálisis, colocando el volumen deseado de dispersión de nanopartículas en una membrana de diálisis de celulosa (diámetro 25 mm Adrich). El contenido de la membrana se dializa frente a una cantidad abundante de agua desionizada. La diálisis se realiza durante un periodo de 72 h, llevando a cabo durante este tiempo tres cambios del agua deionizada empleada, con espacios de tiempo de 24 h entre cada uno.

### 3.5.2 Caracterización de las nanopartículas de Au.

El tamaño de las nanopartículas de oro se caracterizan por dispersión de luz dinámica (DLS) Malvern Zetasizer para la longitud de onda de 530 nm, se utiliza un *índice de refracción*<sup>N</sup> (n) de 0.467, con un *coeficiente de extinción*<sup>O</sup> de 2.14, esto para calcular el *índice de polidispersidad*<sup>P</sup> y el radio hidrodinámico de las nanopartículas.

Espectrometría de ultravioleta-visible se llevó a cabo con el fin de detectar el plasmón de las nanopartículas, así como tener un indicio rápido de su tamaño y morfología, esto se realizó en un espectrómetro UV-Vis Genesys 10S Thermo/Scientific.

<sup>N</sup> El **índice de refracción**, medida que determina la reducción de la velocidad de la luz al propagarse por un medio homogéneo (cambio de la fase por unidad de longitud).

<sup>O</sup> Coeficiente de extinción, es la parte imaginaria del Índice de refracción, que también está relacionado con la absorción de luz, este es característico de un material.

<sup>P</sup> El **índice de polidispersidad** o polidispersión (*PDI*, del inglés: *Polydispersity index*) nos da una idea de la diversidad de moléculas existentes en una mezcla.

Se estudia la naturaleza del nanocomposite de ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnO<sub>NRs</sub> y ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnO<sub>NRs</sub>/Au con voltamperometría cíclica, con barridos de -0.9 V a 2.3 V vs ESC en ácido perclórico 1 M, para determinar la presencia tanto de ZnO como de Au.

La morfología y dispersión de las nanopartículas de Au sobre el ánodo de ZnO se determina por microscopia electrónica de barrido (TESCAN Modelo VEGA 3 SBU), con electrones retrodispersados.

# CAPÍTULO 4:

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....</b>	<b>33</b>
4.1 PELÍCULAS DE ZNO.....	33
4.1.1 <i>Análisis por cronoamperometría.</i> .....	33
4.1.2 <i>Transitorios de corriente (Cronoamperometría).</i> .....	38
4.1.3 <i>Análisis por UV-Vis.</i> .....	40
4.1.4 <i>Análisis por Espectroscopia Raman.</i> .....	41
4.1.5 <i>Análisis por SEM y EDS.</i> .....	43
4.2 NANOPILARES DE ZNO.....	44
4.2.1 <i>Análisis de las nanoestructuras obtenidas.</i> .....	44
4.2.2 <i>Análisis por UV-Vis.</i> .....	51
4.2.3 <i>Análisis Espectrométrico Raman.</i> .....	54
4.2.4 <i>Análisis Difracción de Rayos X (DRX).</i> .....	56
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ORO.....	58
4.3.1 <i>Análisis por UV-Vis.</i> .....	58
4.3.2 <i>Análisis de Dispersión Dinámica de la Luz.</i> .....	59
4.3.3 <i>Análisis Difracción de Rayos X.</i> .....	61
4.3.4 <i>Análisis electroquímico.</i> .....	62
4.3.5 <i>Análisis por SEM.</i> .....	64

## 4. Resultados y discusiones.

Los resultados obtenidos se han clasificado en tres etapas principales, con los siguientes puntos:

4.1 *Películas de ZnO: Las cuales se han sintetizado con una disolución precursora de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  5 mM en un medio de KCl 0.1M*

4.2 *Nanopilares de ZnO: Usando una disolución de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  5 mM con 1% de óxido de polietileno.*

4.3 *Caracterización de las nanopartículas de oro: Sintetizadas con una disolución acuosa de  $H AuCl_4$  0.5, 0.75 y 1 mM y  $CitNa_3$  0.1 M como agente reductor y estabilizante.*

### 4.1 Películas de ZnO.

La electrodeposición de películas homogéneas de ZnO sobre el sustrato vidrio/ITO se logró después de encontrar las condiciones de reacción adecuadas para su producción. Los datos que se muestran a continuación han sido seleccionados para mostrar los más representativos.

#### 4.1.1 Análisis por cronoamperometría.

##### 4.1.1.1 Efecto del potencial en el ánodo.

En la (Figura 14) se muestran los cronoamperogramas generados a diferentes potenciales aplicados ( $E_{ap} = -1.6, -1.4$  y  $-1.2$  V vs ESC en un medio acuoso de KCl 0.1M). Al analizar los cronoamperogramas observamos que a mayores potenciales se registra una mayor intensidad de corriente para poder generar los depósitos, indicativo de que esa energía se podría emplear para otras reacciones ( $-1.6$  y  $-1.4$  V vs ESC). Cabe resaltar que en el caso del potencial de  $-1.6$  V vs ESC, la forma de la curva cronoamperométrica es distinta, pues mientras que a  $-1.2$  V y  $-1.4$  V vs ESC es observado un proceso de nucleación, en el de  $-1.6$  V vs ESC no. Probablemente esto se debe a que la doble capa de Helmholtz ha sido eliminada al aplicar un potencial tan alto.

Tomando en consideración que a  $E_{ap} = -1.2$  V vs ESC no se detecta aparentemente la electrólisis de agua, no hay presencia de burbujas en la superficie del electrodo y no parece existir fisiorción de KCl sobre la misma superficie, con respecto a  $E_{ap} = -1.4$  y  $-1.6$  V vs ESC, se concluye que entre los tres potenciales elegidos, el que presentó una óptima respuesta es  $E_{ap} = -1.2$  V vs ESC.

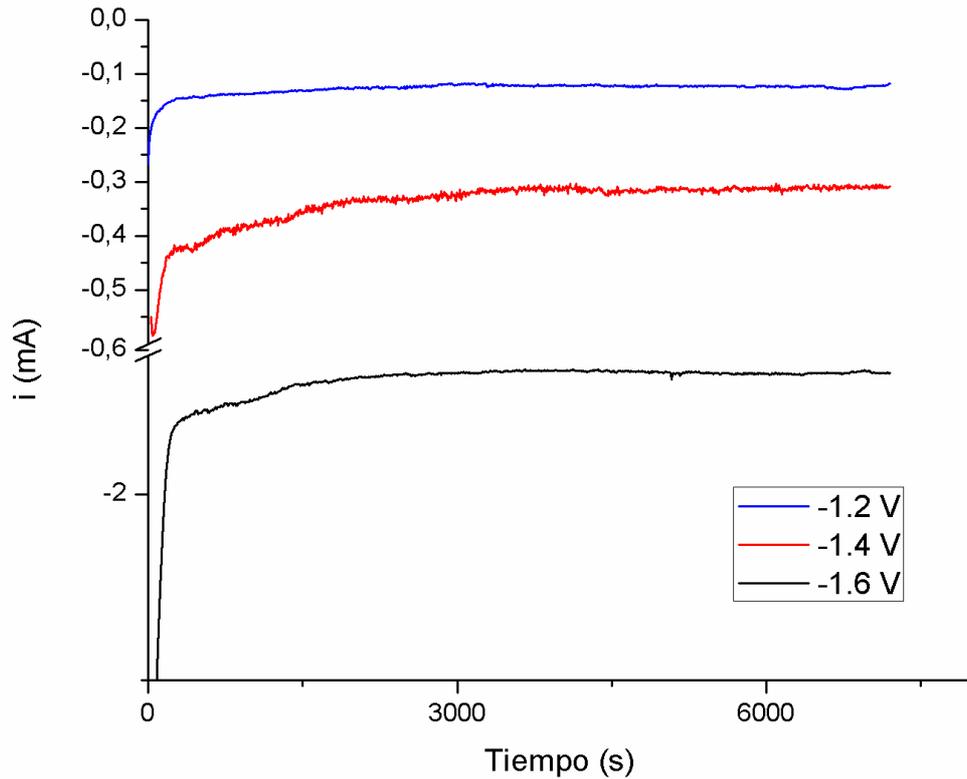


Figura 14. Cronoamperogramas a diferentes potenciales (-1.2 V, -1.4 V y -1.6 V vs ESC en un medio de KCl 0.1 M), a temperatura ambiente, sin agitación.

Como se mencionó anteriormente, a  $E_{ap}$  más catódico que -1.2 V vs ESC, además de generar el depósito de ZnO, ocurren reacciones secundarias que no son deseadas o bien que consumen la energía que nosotros proporcionamos al sistema, llamadas también reacciones parásitas, como la reducción del ITO (Figura 15) <sup>[71]</sup>.

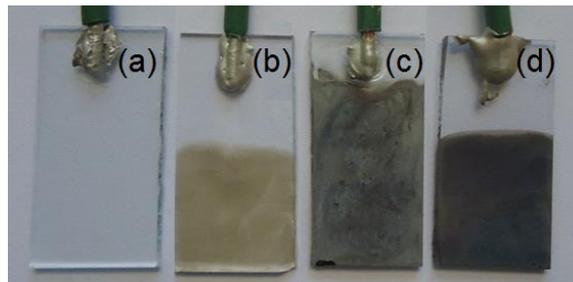


Figura 15. a) ITO limpio; b)  $E_{ap} = -1.2$  V vs ESC en un medio de KCl 0.1 M sin agitación; c)  $E_{ap} = -1.4$  V vs ESC en un medio de KCl 0.1 M sin agitación; d)  $E_{ap} = -1.6$  V vs ESC en un medio de KCl 0.1 M sin agitación.

Entre estas reacciones se encuentra la electrólisis de agua, generando hidrógeno y oxígeno en el cátodo y ánodo respectivamente. Estos gases forman burbujas que al estar en contacto con la superficie del electrodo, evita que los depósitos de ZnO se lleven a cabo de forma homogénea.

Igualmente, a  $E_{ap}$  más catódico que  $-1.2$  V vs ESC, la doble capa de Helmholtz es despreciable, facilitando la fisorción del electrolito soporte, KCl y evitando que el depósito de ZnO sea homogéneo [72].

Entre las observaciones realizadas, el cambio en la coloración y transparencia de los electrodos de ITO a  $E_{ap} < -1.2$  V vs ESC fue apreciado aún en ausencia de  $Zn(NO_3)_2$  en el medio de reacción (i.e., sólo KCl se encontraba presente). Esto posiblemente se deba a la reducción del indio presente en el sustrato (Figura 15) [71].

#### 4.1.1.2 Efecto de la agitación.

Teóricamente, el fenómeno de difusión puede ser promovido al aplicar una agitación constante durante la reacción, pero como se observa en la Figura 16 las curvas cronoamperométricas siguen la misma tendencia. En todos los casos, ZnO fue depositado, sin embargo, cuando tenemos sólo agitación, el depósito no era homogéneo, lo cual es inútil para poder realizar el futuro depósito de nanopilares de ZnO (Figura 17).

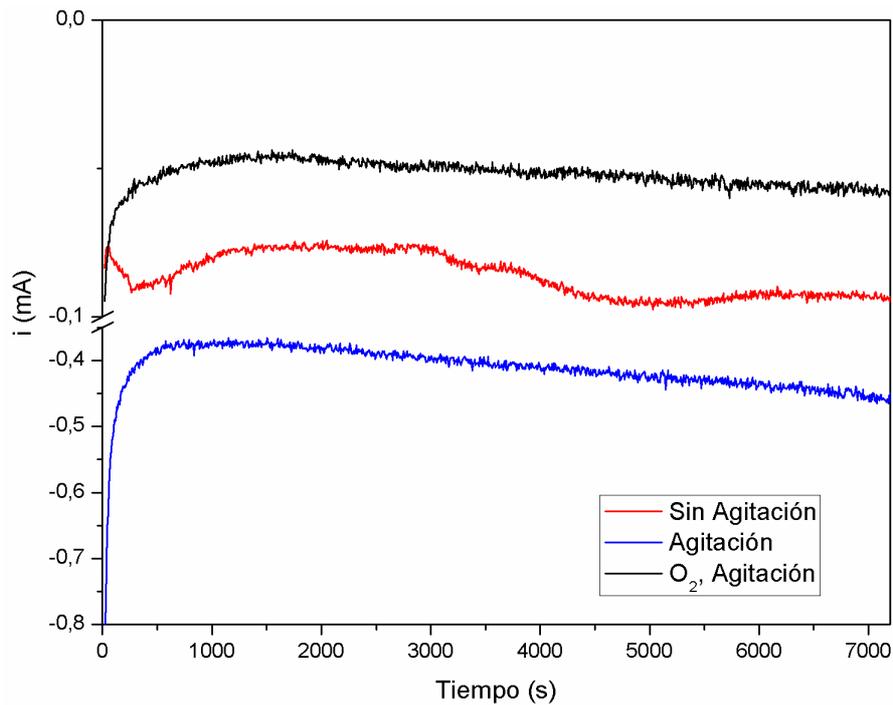


Figura 16. Cronoamperogramas a  $-1.2$  V vs ESC en un medio de KCl  $0.1$  M,  $25$  °C. El rojo es sin agitación, Azul con agitación y la curva negra con agitación y oxígeno disuelto.

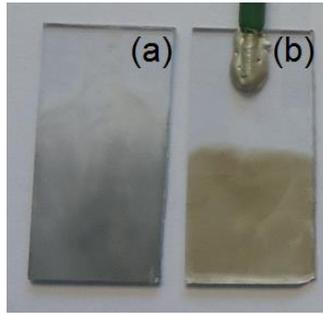


Figura 17. Efecto con agitación. a)  $E_{ap} = -1.2$  V vs ESC en un medio de KCl 0.1 M con agitación; b)  $E_{ap} = -1.2$  V vs ESC en un medio de KCl 0.1 M sin agitación

En el caso de la curva generada en presencia de oxígeno y bajo agitación constante, el depósito de la película de ZnO era más gruesa que en el caso de las películas obtenidas sin oxígeno ni agitación, esto debido al favorecer el transporte de masa con ayuda de la convección en nuestro sistema, además de que en la película de la Figura 17 (a) se observa un gradiente de concentración. Es por estas razones que se elige trabajar a condiciones de  $-1.2$  V vs ESC a temperatura ambiente, sin agitación ni presencia de oxígeno. En Figura 16, la curva generada a  $-1.2$  V,  $25^{\circ}\text{C}$ , sin agitación, tiene una tendencia similar con la curva generada en presencia de oxígeno y agitación.

#### 4.1.1.3 Efecto de la temperatura.

Se analizó un sistema de  $E_{ap} = -1.2$  V, sin agitación, ni oxígeno disuelto, variando el valor de la temperatura para observar su efecto en la cinética de deposición de ZnO. Conforme se aumenta la temperatura, la intensidad de corriente disminuye (Figura 18). Aunque se esperaría que el aumento de temperatura favoreciera el transporte de masa, dando como resultado que aumentara la intensidad de corriente, esto queda totalmente descartado. Se puede observar que para  $25$  y  $30^{\circ}\text{C}$ , se genera la película de ZnO, mientras que para  $40^{\circ}\text{C}$ , no se registra una intensidad de corriente significativa (Figura 18). La causa del fenómeno puede explicarse con la evolución masiva de  $\text{O}_{2(g)}$  e  $\text{H}_{2(g)}$ . Estas reacciones provocan la disminución de corriente del proceso. Por esta razón, se decide elegir la  $T=25^{\circ}\text{C}$  debido a que esto simplifica el proceso (Figura 19).

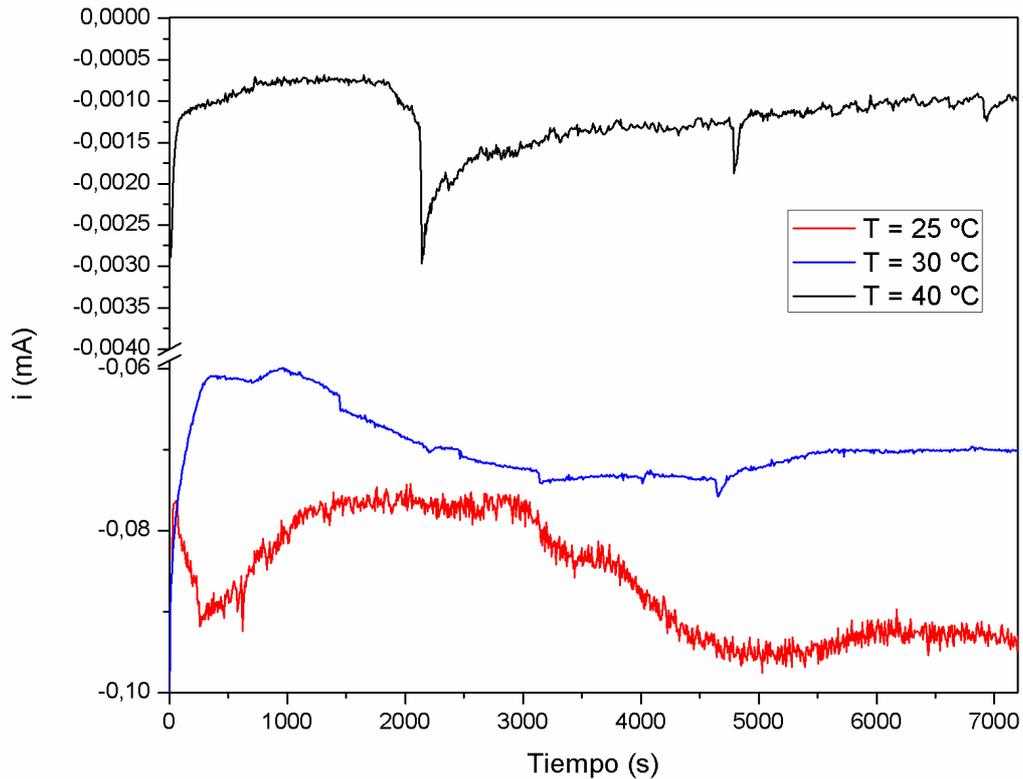


Figura 18. Cronoamperogramas a -1.2 V vs ESC en un medio de KCl 0.1 M sin agitación, variando la temperatura de reacción. T = 25 °C, 30 °C y 40 °C.



Figura 19. Depósito a 25, 30 y 40°C.

#### 4.1.1.4 Efecto del oxígeno disuelto y la temperatura.

Nuevamente se hace una comparación entre las reacciones que se realizan con el mismo potencial  $E_{ap} = -1.2\text{ V vs ESC}$  en un medio acuoso de KCl 0.1 M, pero con diferentes temperaturas y disolviendo oxígeno a la disolución electrolítica, Esto con la finalidad de generar iones hidroxilo que favorezcan la generación de ZnO. En la Figura 20 se puede apreciar tanto en las curvas cronoamperométricas para las condiciones de reacción  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  con y sin  $\text{O}_2$ ,  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  con  $\text{O}_2$  y para  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  con  $\text{O}_2$  (Figura 18). Se obtuvieron en los cronoamperogramas intensidades de corriente elevadas con respecto a las mostradas en la Figura 20. Las intensidades de corriente a 25 °C sin oxígeno presente se ven igual de favorecidas que aquella llevada a cabo a la misma

temperatura con oxígeno presente. Los estudios indican, que para realizar el electrodeposición de películas de ZnO sobre vidrio/ITO, las condiciones más favorables serían a un  $E_{ap} = -1.2$  V vs ESC, a  $T = 25$  °C, sin agitación, ni presencia de oxígeno en el medio electrolítico durante un tiempo de reacción de 7,200 s.

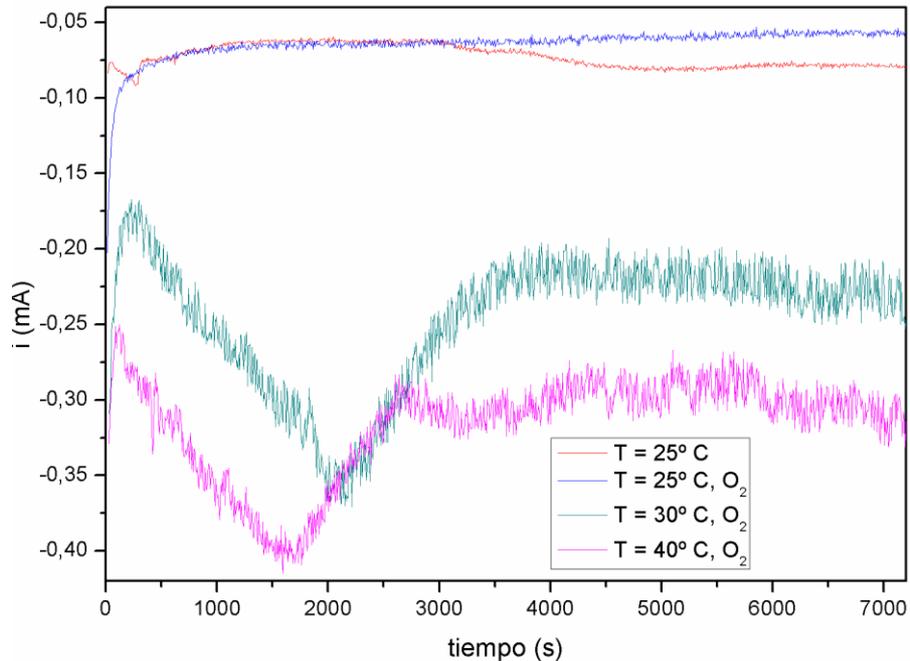


Figura 20. Cronoamperogramas para la electrodeposición de ZnO llevadas a cabo a  $E_{ap} = -1.2$  V vs ESC en un medio de KCl 0.1 M se disolvió en todos los casos oxígeno en el medio, variando en cada caso la temperatura ( $T = 25$ °C, 30°C y 40°C). La curva para  $T = 25$  °C sin oxígeno disuelto se presenta a manera de comparación.

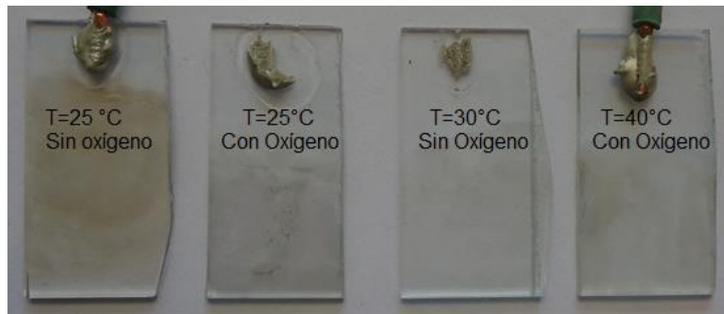


Figura 21. Electrodepósitos de las películas ZnO llevadas a cabo a  $E_{ap} = -1.2$  V vs ESC en un medio de KCl 0.1 M. Se disolvió en todos los casos oxígeno en el medio, variando en cada caso la temperatura ( $T = 25$ °C, 30°C y 40°C). La curva para  $T = 25$ °C sin oxígeno disuelto se presenta a manera de comparación.

#### 4.1.2 Transitorios de corriente (Cronoamperometría).

Los *transitorios de corriente*<sup>Q</sup> obtenidos al aplicar un potencial constante es un método muy útil para estudiar el proceso de nucleación que fue observado para el proceso de electrodeposición de películas de ZnO.

<sup>Q</sup> Los *transitorios de corriente*, es aquella corriente eléctrica en la que el flujo de cargas tiende a extinguirse, por cesar la causa que lo produce, o bien a estabilizarse en un valor constante tras un

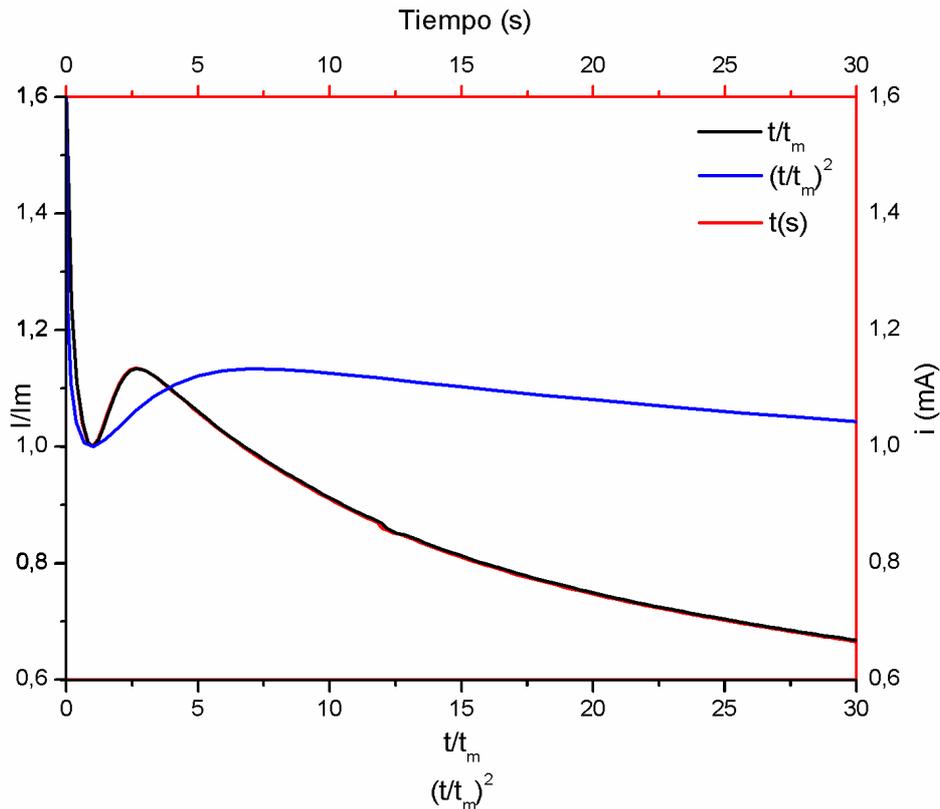


Figura 22. Valores experimentales y teóricos de los transitorios de corriente para  $i/I_m$  en función de  $t/t_m$  para la deposición de  $ZnO_{película}$  sobre vidrio/ITO. Instantánea =  $t/t_m$ ; progresiva =  $(t/t_m)^2$ ; experimental =  $t(s)$

Los transitorios de corrientes medidos y ajustados a las ecuaciones del Apéndice III (Modelo Bewick-Fleischman-Thirsk (BFT)) se muestran en la Figura 22. Se puede observar que después de un incremento inicial muy corto de corriente debido al almacenamiento de carga en la doble capa, le sigue un máximo<sup>[73]</sup> y una zona donde la corriente decae exponencialmente. Este máximo a tiempos cortos es característico de un proceso de nucleación y crecimiento<sup>[73]</sup>. Como se observa existe un buen ajuste entre los datos experimentales y los teóricos correspondientes a la ecuación la cual corresponde a una nucleación instantánea.

$$\frac{I}{I_m} = \frac{t}{t_m} \exp \left[ \frac{-\left(\left(\frac{t}{t_m}\right)^2 - 1\right)}{2} \right]$$

Se concluye que la electrodeposición del  $ZnO$  se produce a través de un proceso instantáneo, es decir, todos los núcleos son formados inmediatamente después de la aplicación apropiada de un sobrepotencial.

---

período de aplicación de un pulso de potencial. Por lo general, son de corta duración, aumentando o disminuyendo de forma exponencial.

4.1.3 Análisis por UV-Vis.

Con ayuda de los análisis de UV-Vis, se obtuvieron para cada uno de los ánodos generados el espectro de absorbancia y transmitancia. Utilizando la ecuación de Tauc<sup>R</sup> fue posible calcular el ancho de banda óptico:

$$\alpha h\nu = B(h\nu E_g)^2$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  la frecuencia de la radiación incidente y sabiendo que  $\alpha = \frac{\ln T}{d}$  donde,  $d$  es el grosor de la película y  $T$  la transmitancia, se pudo determinar la pendiente graficando  $(\alpha(\lambda)dh\nu)^{1/2}$  contra energía en eV como se muestra en la Figura 23.

Se determinó el ancho de banda de las muestras obtenidas aplicando  $E_{ap} = -1.2$  V vs ESC, sin oxígeno y sin agitación, a diferentes tiempos de deposición. El valor encontrado fue de 3,6 eV, un valor muy cercano al característico para el ZnO que es un semiconductor (3,37 eV) [74] [75].

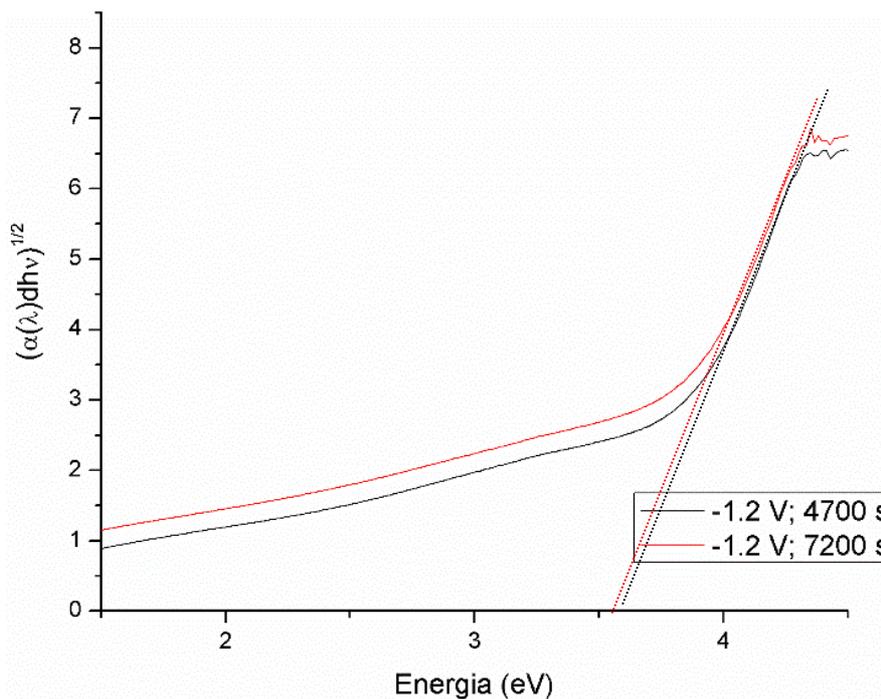


Figura 23. Gráfica para obtener el Band-Gap por la Ec. De Tauc

En la Figura 24 se muestra la absorbancia característica obtenida en las muestras a diferentes tiempos de reacción, donde primeramente se muestra la absorbancia del ITO sin ningún tipo de depósito, a forma de comparación. En la región del azul del espectro, aproximadamente a los 380 nm se puede observar una banda muy ancha

<sup>R</sup> La ecuación de Tauc se utiliza para determinar el ancho de banda, en películas delgadas amorfas. Se utiliza para caracterizar las propiedades ópticas de materiales amorfos.

para las películas depositadas a  $t = 7,200$  y  $4,700$  s. Se sabe que es el comportamiento característico para películas delgadas [76]. Además el comportamiento óptico tanto de las muestras de ZnO, siguen la misma tendencia, indicando que ambos son de la misma naturaleza, también podemos observar una relación del tiempo, el grosor y la absorbancia de la película, ya que se tiene un aumento de absorbancia por el aumento del tiempo de depósito, estando directamente relacionado con tener una película más gruesa.

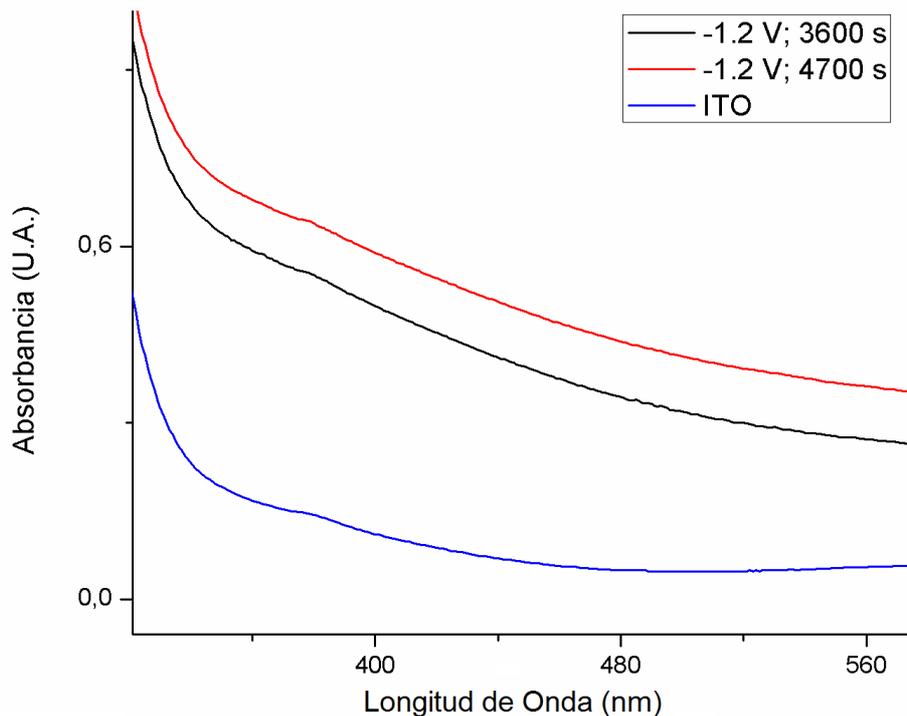


Figura 24. Absorbancia característica del ZnO.

#### 4.1.4 Análisis por Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman nos permitió confirmar de una manera rápida la presencia de ZnO.

##### 4.1.4.1 Modos Vibracionales y Simetría.

Los movimientos de vibración de una molécula que se descomponen en oscilaciones en la que los átomos se mueven a fase son los llamados modos normales de vibración, y cada uno de los cuales tiene una frecuencia característica. Para las películas de ZnO en la fase hexagonal para el grupo de simetría  $C_{3v}$  existen los siguientes modos normales de vibración que nos aporta información sobre su simetría y, por tanto sobre su estructura (Tabla 6) [77]:

Tabla 6. Ubicación de los modos de vibración correspondientes a películas de Óxido de Zinc.

Modo	Ubicación de los modos (cm <sup>-1</sup> )	Características
E <sub>2</sub> (low)	102	Asociado a la subred de zinc (zinc en bulto) [78]
2AM	205	Modo debido a procesos multifotónicos [79]
2EM	332-334	Modo debido a procesos multifotónicos [78]
A <sub>1</sub> (TO)	380-383	Modo transversal de segundo orden propio del material [80]
E <sub>1</sub> (TO)	410	Modo de primer orden transversal [80]
E <sub>2</sub> (high)	435-440	Modo antisimétrico de la molécula de ZnO en configuración tetraedral. Modo característico del material atribuido a un fonón óptico no polar de la fase wurtzita del ZnO [79]
E <sub>1</sub> (LO)	550-566	Modo longitudinal de segundo orden propio del material activo en el Raman [79]
2TO	983	Asociado a un modo de segundo orden, este modo depende fuertemente de la temperatura cuando se somete la muestra a un tratamiento térmico
A <sub>1</sub> , E <sub>1</sub> , combinación	1050 – 1200	Modo de segundo orden que corresponde a una combinación acústica de los modos A <sub>1</sub> (LO) y E <sub>2</sub> (low) [79] [80]
A <sub>1</sub> (2LO)	1154	Modo de segundo orden asociado a un modo vibracional óptico [79]

El espectro de Raman del electrodepósito (Figura 25) muestra las señales correspondientes para ZnO. Las bandas observadas son bastante anchas, y la relación señal ruido es muy grande. Esto se debe básicamente a que la película de ZnO es muy delgada, como para que el instrumento pueda generar señales bien definidas. Sin embargo, se pueden identificar varias señales, una que corresponde al oxígeno de ZnO a 450 cm<sup>-1</sup>. También logran verse unas señales muy anchas en 370 y 562 cm<sup>-1</sup>. Tanto estas como la primera son indicativos de que la estructura cristalina de ZnO corresponde a la estructura cristalina de wurtzita.

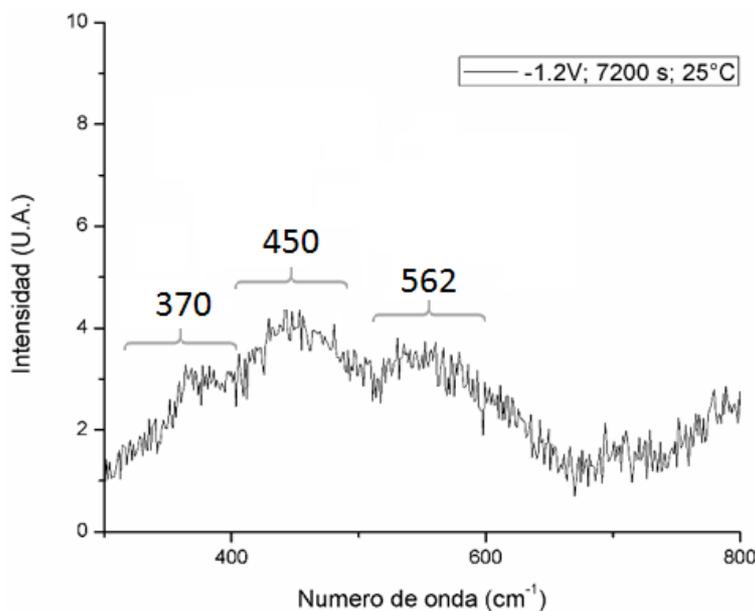


Figura 25. Raman de una muestra estándar de película de ZnO

4.1.5 Análisis por SEM y EDS.

Los análisis realizados por SEM y EDS en las muestras fueron obtenidos para una muestra generada aplicando  $E_{ap} = -1.2$  V vs ESC,  $t_{rxn} = 4,700$  s, sin oxígeno, temperatura ambiente y sin agitación en un medio de KCl 0.1 M (Figura 26a). Primeramente se observan que existen muchos nódulos, estando relacionado con el tiempo de reacción, el cual parece haber sido excesivo, debido a que cuando disminuimos el tiempo ya no están presentes como en la Figura 27. En el espectro de EDS (Figura 26b) se observa esencialmente la presencia de zinc junto como algunos conteos para cloro y potasio. La señal de indio se superpone con la de potasio, por lo tanto su intensidad aumenta con la presencia de potasio en el depósito, proveniente del electrolito soporte KCl.

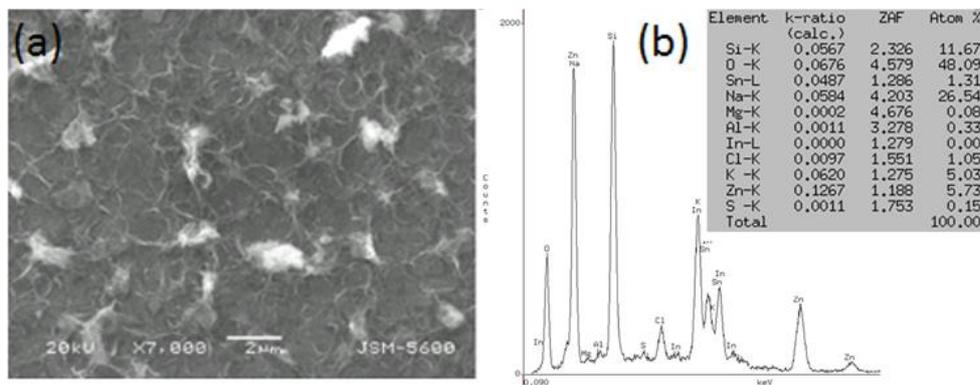


Figura 26. (a) SEM de la muestra a  $E_{ap} = -1.2$  V, 4,700s, sin oxígeno, temperatura ambiente y sin agitación en un medio de KCl 0.1 M y (b) EDS donde se observa un depósito de ZnO y de KCl.

De todos los experimentos realizados, se concluyó que para obtener una película que contenga las semillas hexagonales para hacer crecer los pilares (Figura 27a) y donde se aprecia cierto grado de homogeneidad sobre toda la superficie, se logra al aplicar un  $E_{ap} = -1.2$  V,  $t_{rxn} = 3,600$  s, sin oxígeno, temperatura ambiente y sin agitación en un medio de KCl 0.1 M.

Para el EDS (Figura 27b) podemos observar que la relación oxígeno: zinc es 1:0.95, donde las diferencias son mínimas, tendiendo defectos en la estructura de la propia película.

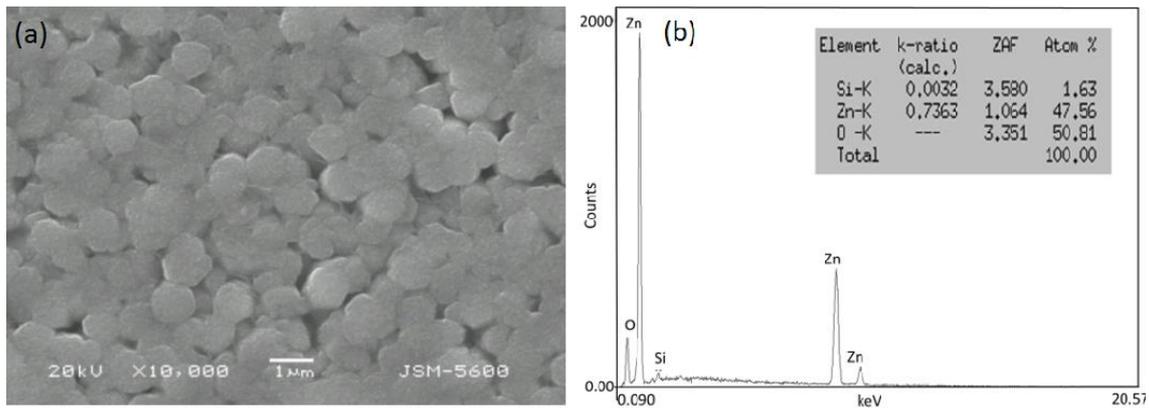


Figura 27. (a) Micrografía SEM de una película de ZnO a  $E_{ap} = -1.2$  V, 3,600s, sin oxígeno, temperatura ambiente y sin agitación y b) EDS donde se observa un depósito de ZnO.

## 4.2 Nanopilares de ZnO

Se realizó el estudio de electrodeposición de nanopilares (NRs) de ZnO sobre ITO/ZnO<sub>películas</sub>. Para ello, se estudiaron diferentes parámetros de reacción, las cuales se variaron (i.e.,  $E_{ap}$ , temperatura de reacción, tiempo de reacción, y agitación) para encontrar las condiciones óptimas de electrodeposición (Tabla 7).

Tabla 7. Parámetros de reacción variados para la electrodeposición de nanopilares de ZnO

Variables	Valores
$E_{ap}$ vs ESC (V)	-1.30, -1.20, -1,10, -1.0, -0.90, -0.80, -0.70
T (°C)	70, 75, 80, 90
$t_{rxn}$ (s)	3,600, 7,200

### 4.2.1 Análisis de las nanoestructuras obtenidas

Las micrografías de SEM revelan las estructuras a diferentes condiciones de crecimiento utilizadas en el electrodeposición de NRs de ZnO.

Todas estas nanoestructuras de ZnO que se muestran aquí han sido obtenidas a partir de una disolución de 10 mM Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> con 1% w/w de óxido de polietileno (PEO), variando el tiempo de deposición, potencial aplicado y temperatura de reacción (75-70°C) sobre ITO/ZnO<sub>película</sub>. El orden de resultados se muestra con respecto al potencial aplicado, siendo este del mayor valor (-1,3 V vs ESC) al menor valor (-0.7 V vs ESC).

En la Figura 28 se muestra una estructura porosa obtenida al aplicar a  $E_{ap} = -1,3$  V vs ESC, un  $t_{rxn} = 3,600$  s y T = 80 °C. Este tipo de estructura se puede atribuir a que nos encontramos en un límite de potencial y estamos favoreciendo las reacciones parásitas como la generación de burbujas de hidrógeno y oxígeno en nuestro medio

de reacción. Las burbujas, evitarían la adecuada deposición, ya que estas tienden a adherirse tanto a nuestro contra electrodo y el electrodo de trabajo.

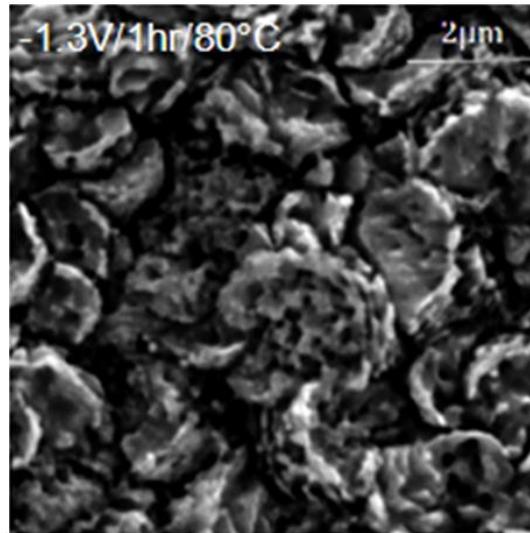


Figura 28. SEM de nanoestructura porosa a  $E_{ap} = -1.3$  V,  $t_{rxn} = 3,600$  s a  $T = 80$  °C

Las estructuras mostradas en la Figura 29, que simulan estacas, han sido sintetizadas bajo un  $E_{ap} = -1.2$  V vs ESC,  $t_{rxn} = 7,200$  s a  $T = 70$  °C. Estas estructuras poseen un diámetro de 186 nm ( $\sigma = 39$ ) y largo 1591 nm ( $\sigma = 224$ ). Se observa que estas estacas tienden también a crecer sobre el eje c, pero debido a que la cinética es mucho mayor por el potencial aplicado, tal vez se tienen más iones  $Zn^{2+}$  debido a la transferencia de masa hacia el electrodo, los cuales generan una forma semi ovalada con terminación en forma de punta.

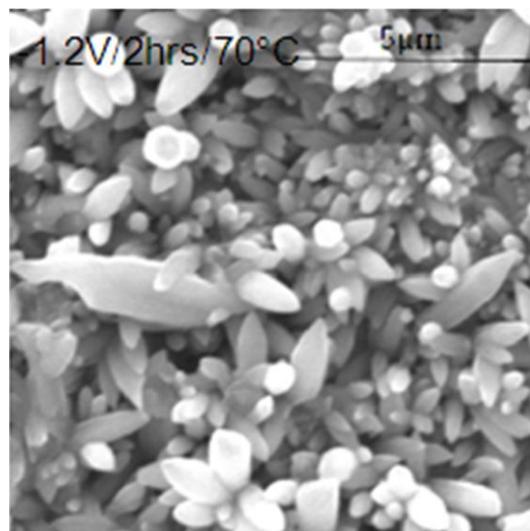


Figura 29. Micrografía SEM de nanoestructuras de ZnO tipo estacas generadas a  $E_{ap} = -1.2$  V vs ESC,  $t_{rxn} = 3,600$  s a  $T = 70$  °C

Como se muestra en la Figura 30a, una estructura piramidal hexagonal es posible generarla a  $E_{ap} = -1.0$  V vs ESC,  $t_{rxn} = 3,600$  s a  $T = 80$  °C. Las estructuras poseen un

diámetro de 313 nm ( $\sigma = 64$ ) (Figura 30b). Sin embargo, las estructuras se encuentran sumamente juntas, razón por la cual se sugiere este tipo de crecimiento, dado que en algunas estructuras se puede observar que han tratado crecer con algunos planos preferenciales, creando defectos de superficies, conocidos como maclas o «de contacto», que es cuando los elementos se unen en un plano.

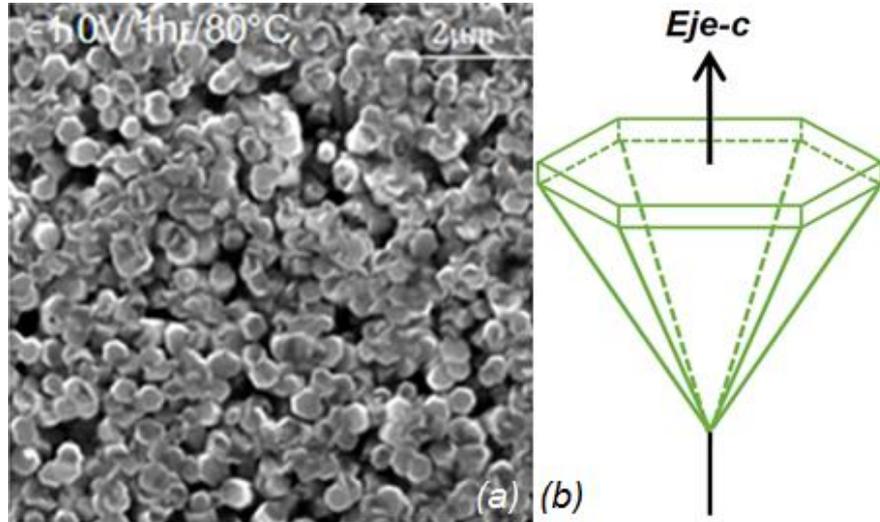


Figura 30. (a) Micrografía SEM de nanoestructura a  $E_{ap} = -1,0$  V,  $t_{rxn} = 3,600$  s a  $T = 80$  °C (b) Modelo de un crecimiento piramidal hexagonal.

En la Figura 31 se muestra el producto de electrodeposición con  $E_{ap} = -1,0$  V vs ESC, con  $t_{rxn} = 7,200$  s y una temperatura de 70 °C. Estas estructuras poseen un diámetro de 128 nm ( $\sigma = 22$ ) y un largo 180 nm ( $\sigma = 29$ ). En este caso, se puede apreciar la presencia de otros pilares sobre los ya sintetizados, los cuales pueden ser atribuidos por dos razones. El primero, es que el tiempo necesario para sintetizarlos es mucho mayor y posiblemente se dé otra nucleación sobre los mismos; y la segunda opción es que se tenga la presencia de otro ion cloruro que obstaculice el crecimiento preferencial sobre el eje c, teniendo así la particularidad de que sigan creciendo los pilares sobre diferentes ejes, pero manteniéndose sobre el eje c de sí mismos.

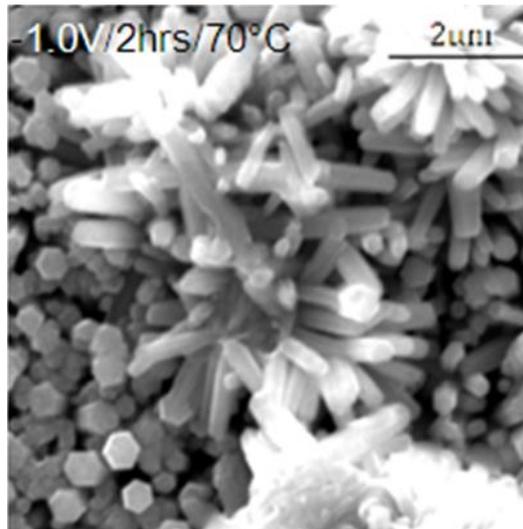


Figura 31. Micrografía SEM de nanoestructura ZnO obtenida a  $E_{ap} = -1,0$  V vs ESC,  $t_{rxn} = 7,200$  s a  $T = 70$  °C

La morfología de ZnO electrodepositado mostrada en la Figura 32 muestra columnas hexagonales bien definidas orientadas principalmente a lo largo del eje-c. Esta estructura se obtuvo al utilizar  $E_{ap} = -0.9$  V vs ESC,  $t_{rxn} = 7,200$  s a  $T = 80$  °C. También, se observa que el tamaño de las columnas hexagonales depende de la temperatura y tiempo del depósito, ya que tienen un diámetro de 205 nm ( $\sigma = 15,30$ ) y un alto sobre el eje c de ca. 373 nm ( $\sigma = 88$ ), donde la difusión de los iones  $Zn^{2+}$  es significadamente menor que la generación de  $OH^-$ , haciendo que en la base de la columna (la superficie más cercana al ITO) tengamos mayor generación de iones  $OH^-$  y en la parte superior mayor concentración de iones  $Zn^{2+}$ , haciendo favorable un crecimiento más ordenado de las columnas, pero todavía teniendo un diámetro de las mismas de valor elevado.

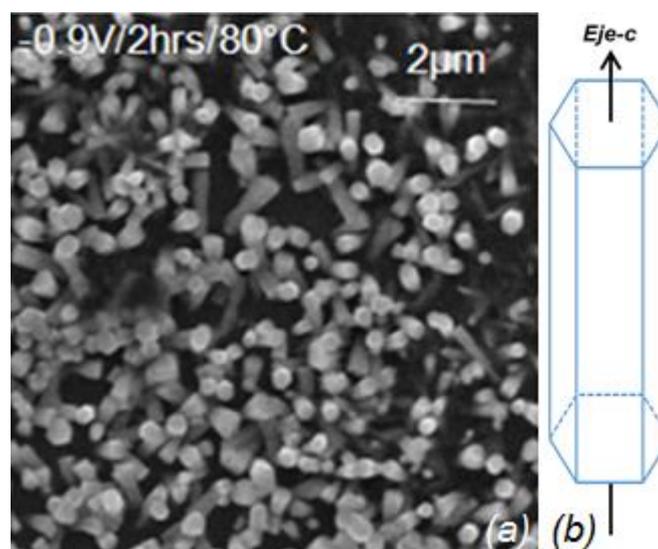


Figura 32. (a) Micrografía SEM de nanocolumnas hexagonales a  $E_{ap} = -0.9$  V vs ESC,  $t_{rxn} = 7,200$  s a  $T=80$ °C  
(b) Modelo de las nanocolumnas hexagonales

Al modificar el tiempo de reacción del caso anterior y disminuirlo ahora a  $t_{rxn} = 3,600$  s, para disminuir la cinética de reacción, se generaron los nanopilares observados en la Figura 33 donde el diámetro es de 128 nm ( $\sigma = 22$ ) y la longitud es de 180 nm ( $\sigma = 29$ ) aproximadamente. El diámetro disminuyó un 62,43% y además se observa mayor número de nanopilares por área, esto con relación a la Figura 32. El diámetro y el largo del mismo son determinados con ayuda de un software y sólo mide aquello que puede apreciarse en la imagen, por lo que se necesitaría análisis de elipsometría o una microscopía electrónica de forma transversal de la muestra para poder determinar de una manera más precisa el alto de los nanopilares. Cabe mencionar, que el diámetro de los pilares no es homogéneo. Esto se puede relacionar a que la película sintetizada anteriormente coloca al azar las semillas donde van a crecer los pilares, por lo cual estas semillas pueden estar más cerca unas que otras, teniendo efecto directo en el ancho de cada nanopilar.

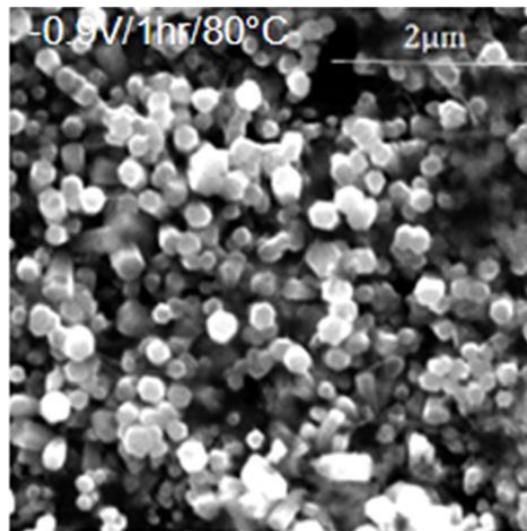


Figura 33. Micrografía SEM de nanoestructura a  $E_{ap} = -0.9$  V vs ESC,  $t_{rxn} = 3,600$  s a  $T = 80$  °C

Para la Figura 34 se observa la microscopía de ZnO electrosintetizada con  $E_{ap} = -0.8$  V vs ESC, tiempo de reacción 2,400 s a  $T = 90$  °C. Estas estructuras tipo “sándwich” generalmente se generan en presencia de iones cloruro <sup>[81]</sup>. Aunque en este caso no se utiliza como electrolito soporte ninguna sal con el anión Cl<sup>-</sup>, es posible que el cloruro que se encontrara atrapado en las películas de ZnO previamente generado, o de una limpieza inadecuada del electrodo trabajo, se liberara bajo las condiciones de síntesis establecidas. La temperatura aquí empleada es demasiado elevada, aun cuando el tiempo de reacción se ha disminuido. La electrólisis de agua pudo haber sido favorecida, generando tanto H<sub>2(g)</sub> y O<sub>2(g)</sub>. Estos gases, pudieron haber permitido la liberación de ion cloruro. Se sabe que los iones cloruro tienen una fuerte absorción en

la estructura cristalina del ZnO, por lo cual tienen cierta facilidad para bloquear el crecimiento en la fase (0002) y favorezca el crecimiento en la fase (10 $\bar{1}$ 0).

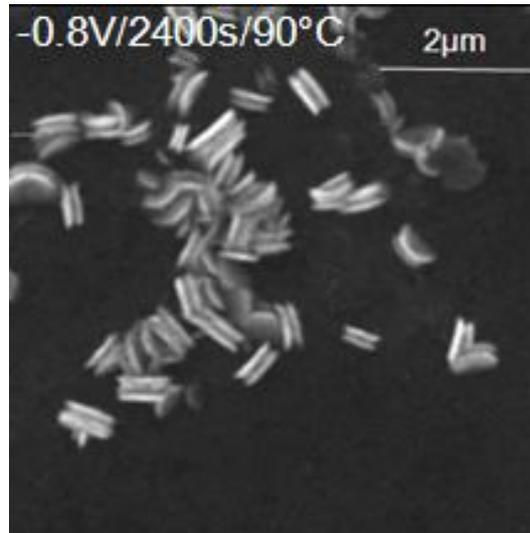


Figura 34. Microestructura SEM de nanoestructuras de ZnO generadas a  $E_{ap} = -0.8$  V vs ESC,  $t_{rxn} = 2,400$  s a  $T = 90$  °C

Este proceso en el cual explica el tipo de morfología de la Figura 34, se observa en la Figura 35, donde se muestra las nanoestructuras 2D (nanodiscos y nanomuros) a concentraciones altas de electrolito pero solo en presencia de KCl. Se puede confirmar este tipo de estructura observando la preferencia de los planos cristalinos.

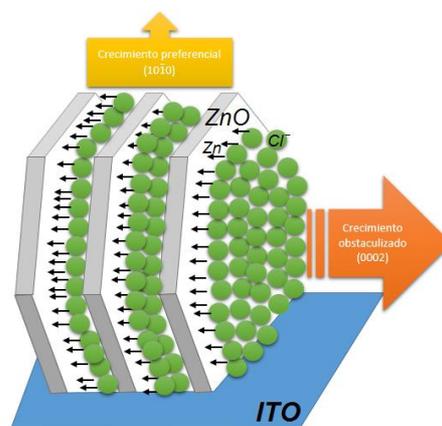


Figura 35. Esquema del correspondiente crecimiento de placas de ZnO fuera de plano orientado verticalmente al sustrato de ITO.

En la Figura 36 se observa una micrografía de las estructuras de ZnO, las cuales forman hojuelas con un  $E_{ap} = -0.8$  V vs ESC, con  $t_{rxn} = 7,200$  s a  $T = 76$  °C. Estas hojuelas se encuentran totalmente dispersas y son muy delgadas, con un diámetro promedio medido de 2057 nm ( $\sigma = 1053$ ). La posible razón para la generación de esta morfología es que la temperatura empleada o el potencial aplicado no es el adecuado para permitir un crecimiento preferencial sobre el eje c (el valor de ambas variables fue

menor), tendiendo entonces a crecer hacia un eje lateral, dando esta forma sumamente ancha.

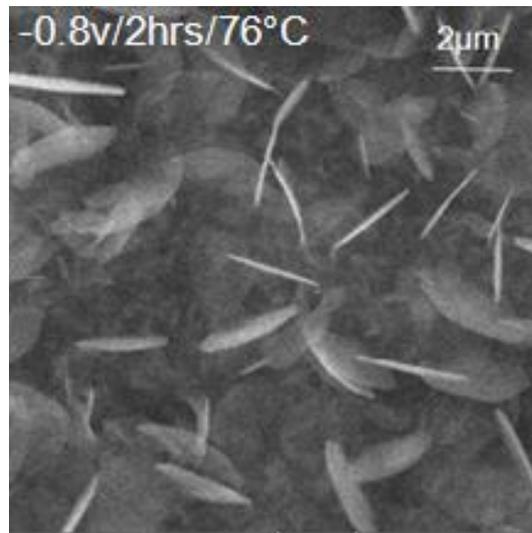


Figura 36. Micrografía SEM de nanoestructuras de ZnO en forma de hojuelas electrodepositadas a  $E_{ap} = -0.8$  V vs ESC,  $t_{rxn} = 7,200$  s a  $T = 76$  °C

En la Figura 37 se ha sintetizado una nanoestructura porosa de ZnO, la cual fue con potencial aplicado de  $-0.7$  V vs ESC, un tiempo de reacción  $3,600$  s a  $T = 80$  °C. En este caso, se puede considerar que el valor del potencial aplicado tiene un efecto predominante para el acomodo en este tipo de nanoestructura, Esto no se había mencionado antes, pero se llegó a la conclusión que las nanoestructuras no pueden ser sintetizadas, si no se tiene una temperatura alrededor de los  $80$  °C (Figuras 29, 30, 32 y 33) si tuviéramos que disminuir la temperatura para favorecer la energía aportada al sistema y por lo tanto aumentando el potencial, no sería posible ya que no podemos sobrepasar los potenciales de  $-1,3$  V.

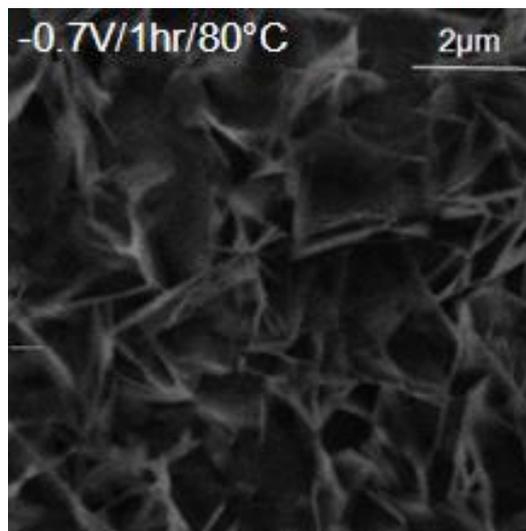


Figura 37. SEM de nanoestructura filamentosa a  $E_{ap} = -0.7$  V,  $t_{rxn} = 1$  h a  $80$  °C

En la Figura 38 se muestran las estructuras de ZnO sintetizadas a  $E_{ap} = -0.7$  V vs ESC,  $t_{rxn} = 7,200$  s a  $T = 80$  °C, en la cual se puede apreciar que algunas nanoestructuras que tienen una forma definida hexagonal y otras circulares como si fueran monedas. Estas estructuras tienen un diámetro promedio de 536 nm ( $\sigma = 26,5$ ) y el largo de 850 nm ( $\sigma = 66$ ) aproximadamente. Aunque tiene el mismo potencial aplicado que la Figura 37 (filamentosa) pero a mayor tiempo, se puede pensar en dos factores: el primero, en la distancia entre el EW y CE, es algo que se puede controlar en una celda diseñada con una distancia de 1 cm aproximadamente, sólo que en este caso, se han colocado lo más cercano posible tanto el ITO con el platino, por lo cual la distancia de los electrodos a diferentes potenciales podría ser estudiado. El otro punto se debe al proceso de crecimiento de los nanopilares de ZnO, esto es basado en la disolución de nitratos, donde la difusión de los iones  $OH^-$  es significativamente menor que la generación de  $Zn^{2+}$  por lo que ambos iones tienden a llegar a la superficie de nuestro sustrato al mismo tiempo y su forma de crecimiento es a ambos lados, los cuales tienen a crecer de una forma semi desordenada, razón por la que en algunas se ven formas hexagonales.

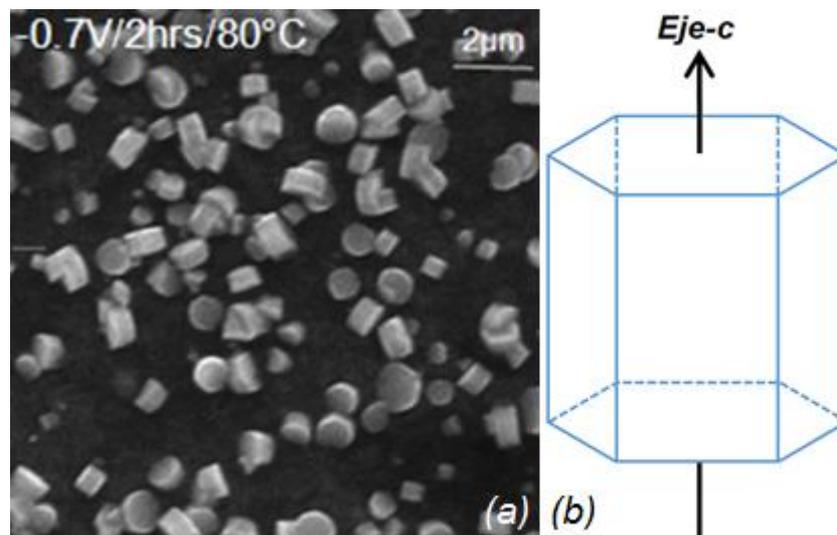


Figura 38. SEM de nanoestructura a  $E_{ap} = -0.7$  V,  $t_{rxn} = 2$  h a  $80$  °C

Hasta esta parte podemos concluir que las mejores condiciones obtenidas para las nanocolumnas hexagonales es un  $E_{ap} = -0.9$  V vs ESC,  $t_{rxn} = 3,600$  s a  $T = 80$  °C donde el diámetro promedio es de 128 nm ( $\sigma=22$ ) y la longitud es de 180 nm ( $\sigma=29$ ).

#### 4.2.2 Análisis por UV-Vis.

En los próximos apartados se hace una comparación de las películas y los nanopilares de ZnO. Donde las películas han sido obtenidas a un  $E_{ap} = -1.2$  V vs ESC,  $t_{rxn} = 3,600$

s a  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  sin agitación y sin oxígeno disuelto y las condiciones de síntesis de los nanopilares de ZnO con un  $E_{ap} = -0.9\text{ V}$  vs ESC,  $t_{rxn} = 3,600\text{ s}$  a  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Las curvas del porcentaje de transmisión óptica obtenida para películas de ZnO se observan en la Figura 39. La transparencia óptica de las películas se midió en el rango de  $\lambda = 200\text{-}1100\text{ nm}$  frente a un fondo de aire. El sustrato vidrio/ITO muestra una fuerte absorción a  $\lambda < 320\text{ nm}$  que se eleva abruptamente para dar el soporte a la transparencia de  $T > 80\%$  en el rango de  $\lambda = 400\text{ a }900\text{ nm}$ . La transmitancia disminuye cuando se añade la película de ZnO al ITO, pero la transparencia sigue siendo comparable con el sustrato desnudo (lo cual es una indicación de que la capa de ZnO es delgada).

Por otro lado, la curva de transmisión obtenida para los NRs de ZnO muestra una muy fuerte disminución de la transparencia, la que se ve relacionada a mayores longitudes de onda de hasta 50%. Esto es adecuado para las celdas solares, ya que el 90% de la luz solar incidente está por encima de  $\lambda = 700\text{ nm}$ .

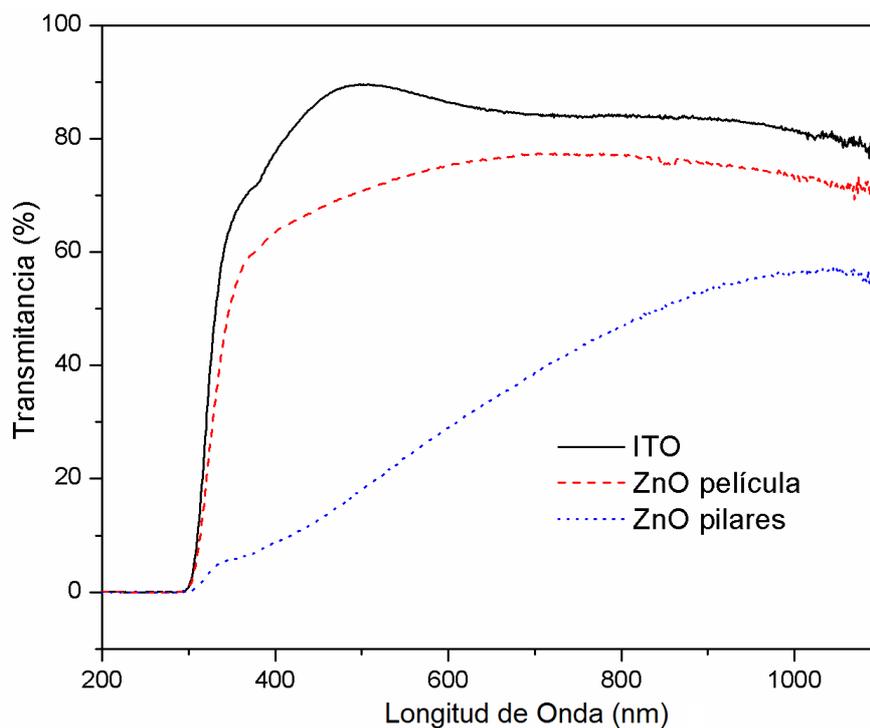


Figura 39. Espectros de UV-Vis en transmitancia para el ITO, película de ZnO y el sistema de los NRs de ZnO.

En la Figura 40 se muestra la absorbancia característica obtenida en los sistemas vidrio/ITO, ITO/ZnO<sub>película</sub> y ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnO<sub>NR</sub>, donde primeramente en la gráfica contigua se muestra la absorbancia del ITO sin ningún tipo de depósito. En la zona punteada, aproximadamente a los  $\lambda = 380\text{ nm}$  se puede observar una banda muy

ancha, que en el caso de las películas depositadas se sabe que es del comportamiento característico para películas delgadas <sup>[76]</sup>. La presencia de los NRs de ZnO electrodepositado se observa a la misma longitud de onda que en las películas ZnO, mostrando un indicio de la misma naturaleza y que al contar con más tiempo de depósito, se tiene mayor depósito de ZnO sobre la superficie del vidrio.

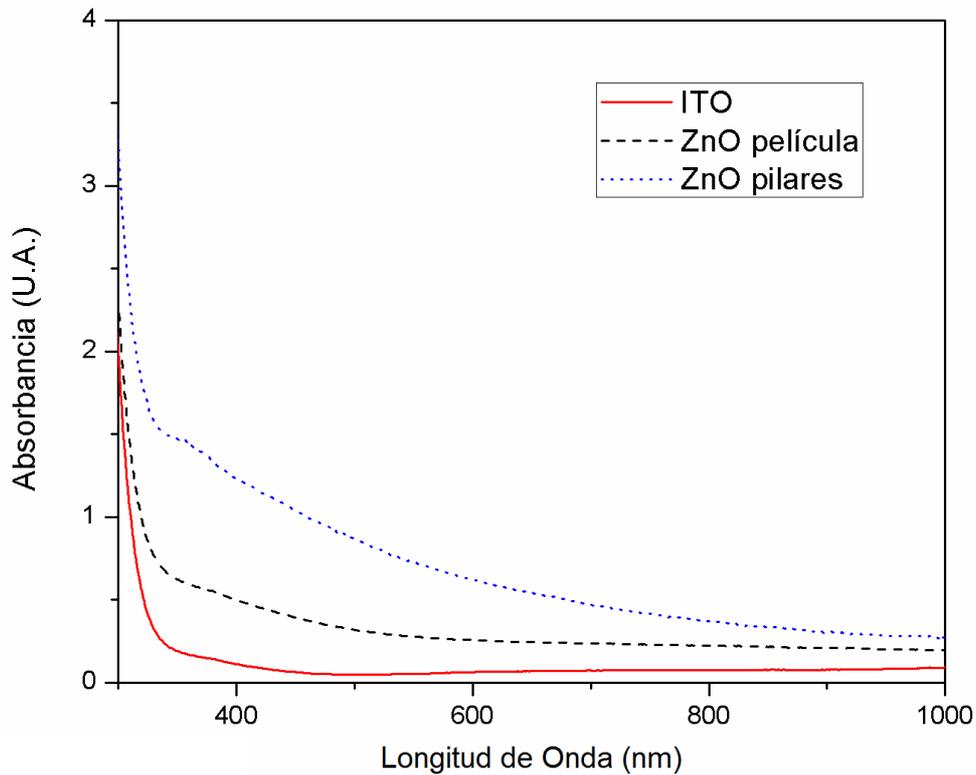


Figura 40. Espectros de UV-Vis en Absorbancia del sistema ITO, ITO/ZnO<sub>película</sub> y ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnO<sub>NRs</sub>.

El crecimiento de los NRs genera dispersión de la luz incidente, que se atribuyen a la falta de alineación de los pilares. Cada nanopilar actúa como un centro de dispersión, lo que mejora la dispersión múltiple de un cierto rango de longitud de onda.

Para determinar el ancho de banda de este nuevo depósito, se vuelve a hacer uso de la ecuación de Tauc (que se muestra en la Figura 41), extrapolando al eje de energía al  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ . Los valores calculados para ZnO<sub>película</sub>, como ya se mencionó antes (sección 4.1.3), es de 3,6 eV y para ZnO<sub>NR</sub> es de 3,6 eV.

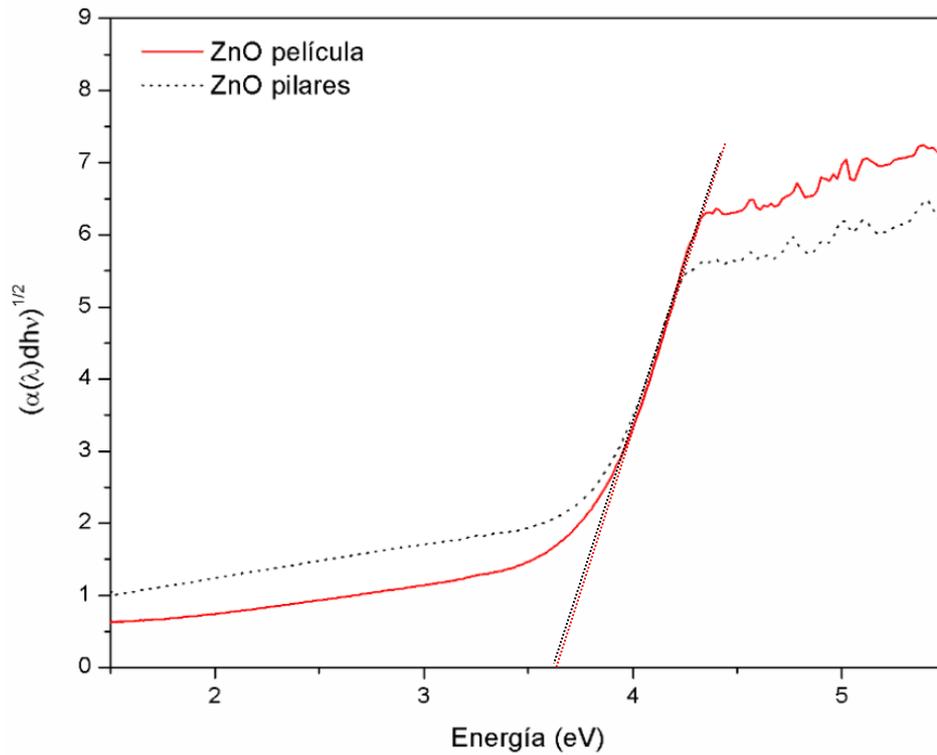


Figura 41. Variación de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  de la capa de ZnO y del sistema de los nanopilares de ZnO.

#### 4.2.3 Análisis Espectrométrico Raman.

Si comparamos los espectros Raman obtenidos del ZnO en polvo y el nanoestructurado obtenidos una irradiación fija, encontramos que existe una diferencia apreciable en la intensidad de los picos de los espectros Raman. Esto se debe a la cantidad de moléculas del ZnO encontrado en la muestra.

La Tabla 8 muestra los picos característicos para el ZnO cuando se presenta en diferentes formas como es en bulto, en monocristal, película nanocristalina o simplemente nanoestructurado.

Tabla 8. Ubicación de los modos vibracionales para ZnO en bulto, cristal, película y nanoestructurado

E <sub>2</sub> (low) [cm <sup>-1</sup> ]	E <sub>2H</sub> - E <sub>2L</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	A <sub>1</sub> (TO) [cm <sup>-1</sup> ]	E <sub>1</sub> (TO) [cm <sup>-1</sup> ]	E <sub>2</sub> (high) [cm <sup>-1</sup> ]	E <sub>1</sub> (LO) [cm <sup>-1</sup> ]	A <sub>1</sub> (LO) [cm <sup>-1</sup> ]	E <sub>1</sub> (LO) [cm <sup>-1</sup> ]	2TO [cm <sup>-1</sup> ]	A <sub>1</sub> , E <sub>1</sub> Combinación [cm <sup>-1</sup> ]
Volumen de ZnO <sup>[82]</sup>									
102		379	410	439		574	591		
Cristal de ZnO <sup>[83]</sup>									
	328	376	410	437					
Película nanocristalina de ZnO <sup>[84]</sup>									
				438	580				
ZnO nanoestructurado de ZnO <sup>[85]</sup>									
	330			439	568				1030-1200

Donde se puede hacer la comparación de los espectros Raman para los sistemas ITO/ZnO<sub>película</sub> e ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnO<sub>NRs</sub> en la Figura 43. El espectro de ITO/ZnO<sub>película</sub> fue discutido en la sección 4.1.4, página 43.

Para el caso de NRs de ZnO, el espectro presenta cuatro señales características importantes en la región estudiada en 340, 380, 444 y 556 cm<sup>-1</sup> (Figura 43). La banda más intensa y nítida se centra en torno a 444 cm<sup>-1</sup> que es del modo vibracional E<sub>2</sub>(high) de la fase wurtzita, y que corresponde al movimiento asimétrico de los oxígenos enlazados al zinc tetraédrico [77].

La señal de Raman observada en la Figura 43 a 380 cm<sup>-1</sup> corresponde al modo A<sub>1</sub>(TO). El pico observado a 340 cm<sup>-1</sup> se atribuyó al proceso de dispersión multi-fonón. El espectro Raman muestra que la alta intensidad y anchura estrecha de la señal estaban presentes en el modo de E<sub>2</sub> lo que es un indicio de que los NR de ZnO son de estructura wurtzita hexagonal con buena cristalinidad. Estudios previamente publicados relacionan dicha intensidad a los modos superficiales del material [86]. Esto lo podemos hacer comparable con la Figura 42 del Espectro Raman del ZnO en polvo, tiene una señal con mayor intensidad en 439 cm<sup>-1</sup> correspondiente al modo vibracional E<sub>2</sub>. En este espectro se detectan de igual forma los modos vibracionales dentro de los gránulos que componen nuestro polvo (son más grandes, que el de nuestro material nanoestructurado), entrando así en competencia esas señales en algunos casos, estos pueden ser corregidos realizando un tratamiento térmico en el sustrato [50].

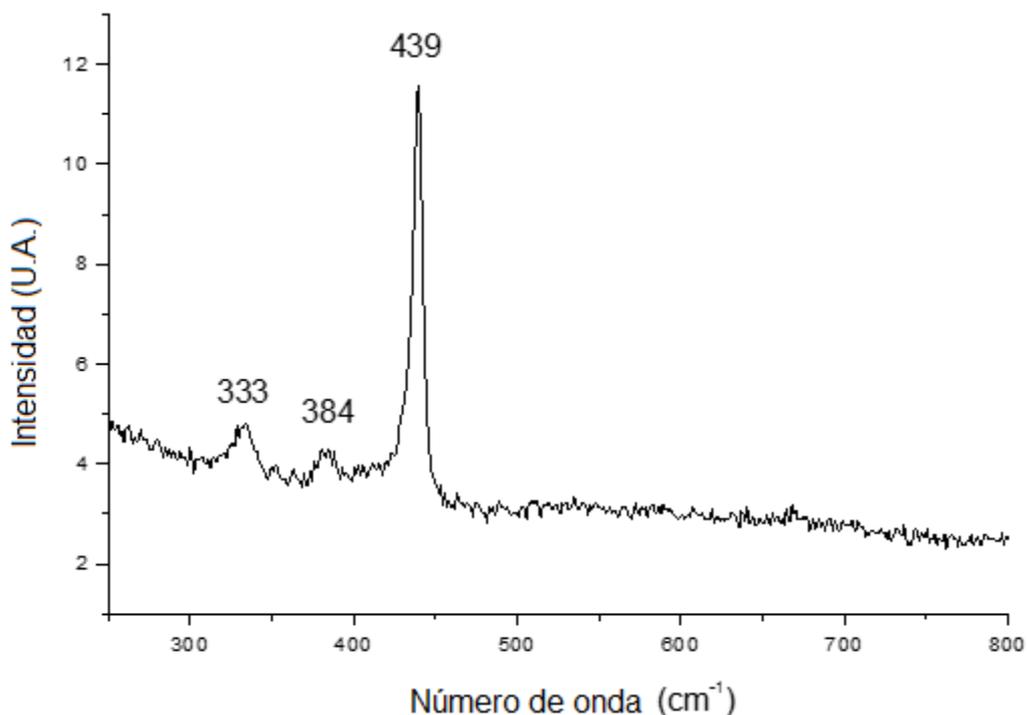


Figura 42. Espectro Raman del ZnO en polvo

El pico Raman a aproximadamente  $560\text{ cm}^{-1}$ , que se correlaciona a los modos de vibración  $E_1(\text{LO})$  y  $A_1(\text{LO})$ , indican el trastorno de cristal. El pico a  $560\text{ cm}^{-1}$  es una combinación de los dos modos, por lo tanto muy amplia y mejorada por el trastorno a pesar de que se mantienen en menor intensidad debido a estructuras más ordenadas de la wustzita como se ve por el pico  $444\text{ cm}^{-1}$ .

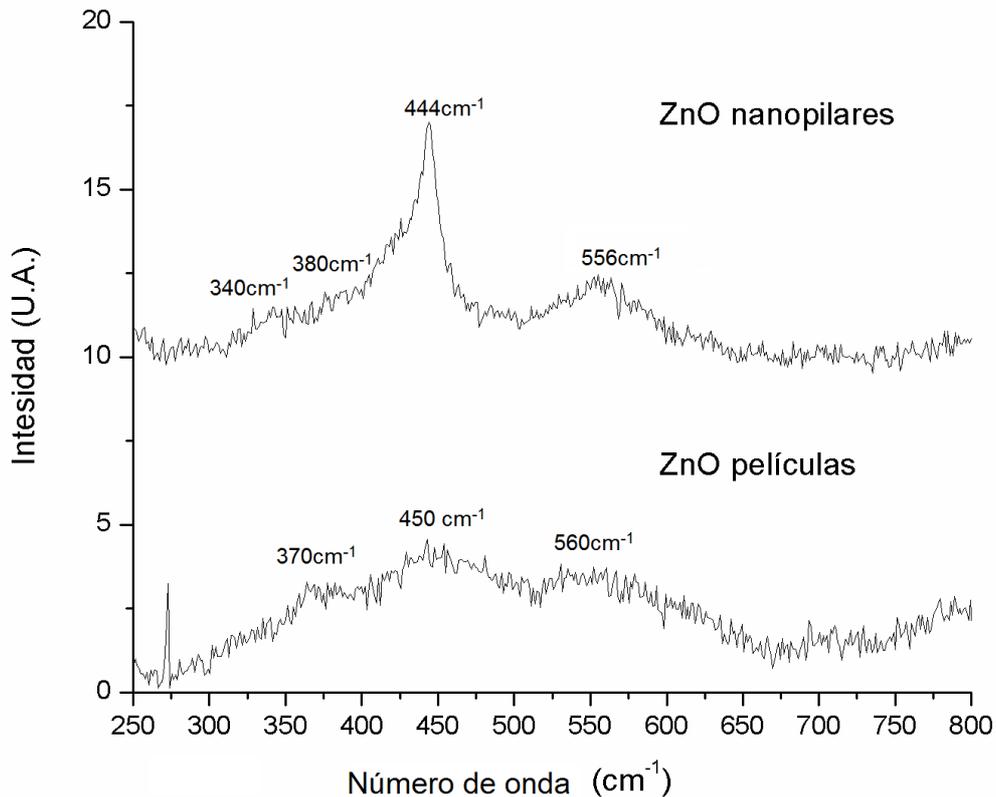


Figura 43. Espectros Raman de los sistemas ITO/ZnO<sub>película</sub> y ITO/ZnO<sub>NR</sub>.

#### 4.2.4 Análisis Difracción de Rayos X (DRX).

Todo lo que se ha mencionado anteriormente fue confirmado por mediciones de DRX realizados en las estructuras ITO/ZnO<sub>película</sub> y ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnO<sub>NRs</sub> (Figura 44). Para el sistema ITO/ZnO<sub>película</sub>, es difícil diferenciar el sustrato de la película de ZnO. Sin embargo, una reflexión observada a  $36,30^\circ$  se atribuye a la orientación cristalina de ZnO (101). La orientación del eje c observada es consistente con los estudios de Raman. El tamaño del cristal calculado para el pico de difracción (101), según la ecuación de Scherrer<sup>s</sup> es 40 nm.

<sup>s</sup> La ecuación de Scherrer, en DRX y cristalografía, es una fórmula que relaciona el tamaño de las partículas sub-micrométricas, o cristalitos, en un sólido con su ancho de pico en un patrón de difracción. Es limitado a las partículas en escala nano, no es aplicable para granos más largos de 0.1 a 0.2  $\mu\text{m}$ .

El patrón de difracción para el sistema ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnO<sub>NRs</sub> también se muestra en la Figura 44. El patrón de difracción y la distancia interplanar, coinciden con las que se encuentran en el patrón de difracción estándar del ZnO (JCPDS ICDD-36-1451). Los picos a  $2\theta = 31,67^\circ, 34,37^\circ, 36,09^\circ, 47,35^\circ, 56,37^\circ, 62,74^\circ, 66,25^\circ, 67,78^\circ, 68,93^\circ$  y  $72,30^\circ$  fueron asignados a los planos de reflexión respectivamente del ZnO hexagonal wurtzita (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), y (004), de acuerdo con la intensidad de los picos, los NRs tienen una orientación del eje c (002).

El análisis de los datos de difracción para calcular el tamaño de los cristalitas a partir de los picos de difracción (002) y (101) se llevó a cabo. El tamaño de pico (002) es de 28 nm. El tamaño medido (101) es 25 nm similares a los medidos para el (002).

Dado que la difracción de rayos X no tiene ningún pico adicional aparte de la característica picos de ZnO, esto sugiere que el producto formado está siendo nanopilares de ZnO de alta calidad.

Otro punto que se puede observar es que los tamaños de las micrografías de SEM hacen referencia a un cumulo (conjunto de granos de ZnO), en cambio, en el caso de DRX por medio de la ecuación de Scherrer nosotros lo que determinamos es el tamaño de grano, el cual es específico para ciertos planos preferenciales. Razón por la cual podemos ver dos valores totalmente diferentes pero en comparación concuerdan las mediciones.

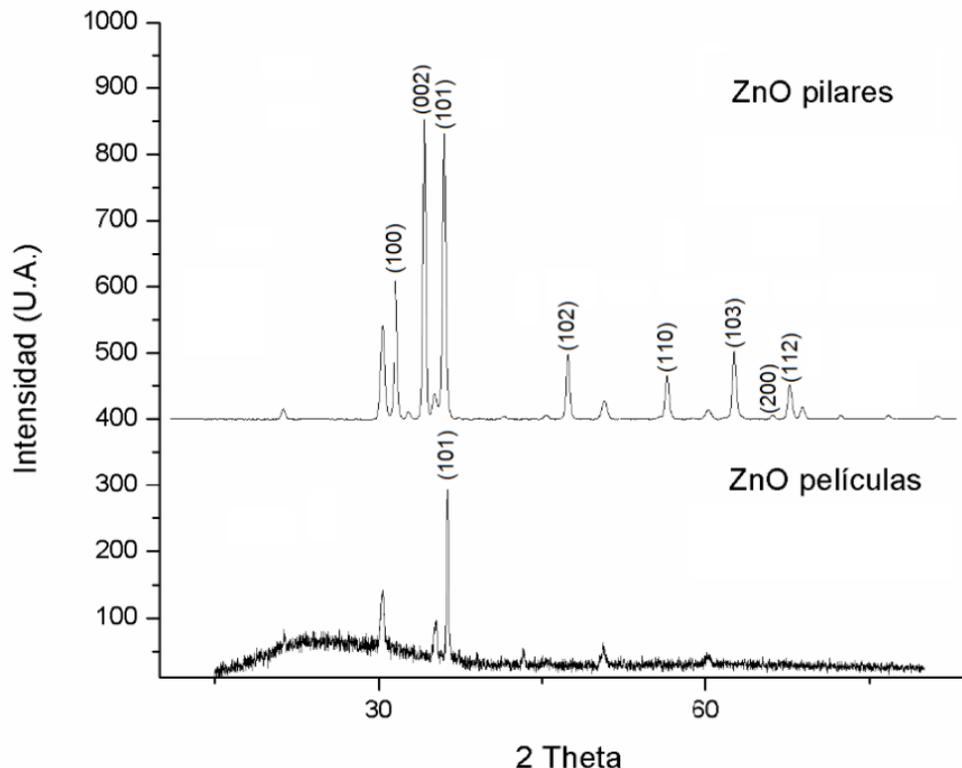


Figura 44. Difracción de Rayos X para el sistema ITO/ZnO<sub>película</sub> y sistema ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnO<sub>NRS</sub>

### 4.3 Caracterización de las nanopartículas de Oro.

Como ya se especificó en la sección 3.5 (página 30), el anclaje de NPs de Au sobre los NRs de ZnO se realizó variando varios parámetros de reacción. Los productos de reacción obtenidos a partir de estas experiencias fueron analizados.

#### 4.3.1 Análisis por UV-Vis.

Las absorción óptica de los ZnO<sub>NRS</sub>, de NPs de Au en dispersión y del nanocomposite ZnO<sub>Pilares</sub>/Au<sub>NP</sub> se muestran en la Figura 45 a modo de comparación. En los últimos dos casos, se observó la absorción de los plasmones superficiales en las NPs de Au, mientras que para ZnO<sub>NRS</sub>, este máximo de absorbancia no se registró.

Se observa una absorción óptica superior del nanocomposite ZnO<sub>Pilares</sub>/Au<sub>NP</sub> cerca de  $\lambda = 520$  nm. La absorción óptica de la dispersión coloidal de las NPs Au también se observa en este valor, un indicativo de que las NPs de Au se encuentran anclados al electrodo [87].

Cabe mencionar que se determinó si al finalizar el tiempo de reacción, todo el precursor de Au había reaccionado. Para ello se empleó la técnica de colorimetría, donde se adicionan 150  $\mu$ L de una disolución de bromuro de sodio (NaBr) 2,4 M a un mililitro de la dispersión final de oro. Los resultados mostraron que al menos 43,10 % de Au(III) no había reaccionado después de retirar el electrodo del medio de reacción.

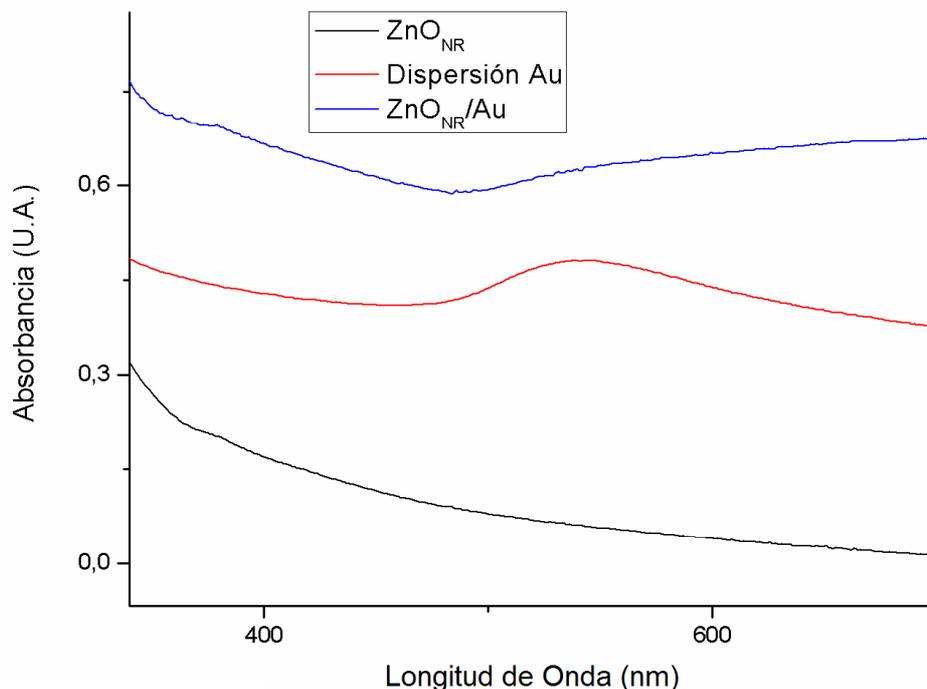


Figura 45. Espectros de Uv-Vis de la dispersión de nanopartículas de oro y de los sistemas ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnONRs y ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnONRs /Au

### 4.3.2 Análisis de Dispersión Dinámica de la Luz.

Para las reacciones llevadas a cabo con una concentración de HAuCl<sub>4</sub> 0.5 mM y variando la concentración de CitNa<sub>3</sub>, se realizaron análisis de DLS. Los resultados para los diámetros hidrodinámicos (D<sub>h</sub>) de NPs de Au en suspensión e índice de polidispersidad han sido realizadas por triplicado nombrándolas dilución 1, 2 y 3 las cuales han sido clasificadas según su índice de polidispersidad (PDI) las cuales, se representaron en forma gráfica para ver la dependencia que tiene el tamaño con respecto a la concentración de citrato trisódico [CitNa<sub>3</sub>] (Figura 46). Se puede observar una relación del D<sub>h</sub> en función de [CitNa<sub>3</sub>], el cual aumenta si el [CitNa<sub>3</sub>] aumenta, teniendo tamaños desde 25 a 125 nm. Por otro lado, también se aprecia una relación inversamente proporcional entre el PDI y la concentración de CitNa<sub>3</sub>, donde al aumentar esta última, el valor de PDI disminuye.

Las variaciones de tamaño entre cada medición (falta de linealidad entre repeticiones) que podemos tener, se puede ver afectada por la concentración de HAuCl<sub>4</sub> presente en nuestro medio de reacción, ya que al tener menor concentración lo podemos relacionar con menor formación de núcleos, los cuales pueden afectar en la medición, en el sentido que tenemos menos centros en los cuales la luz pueda dispersarse de manera adecuada, dando lugar a dispersiones y reflexiones de la misma luz.

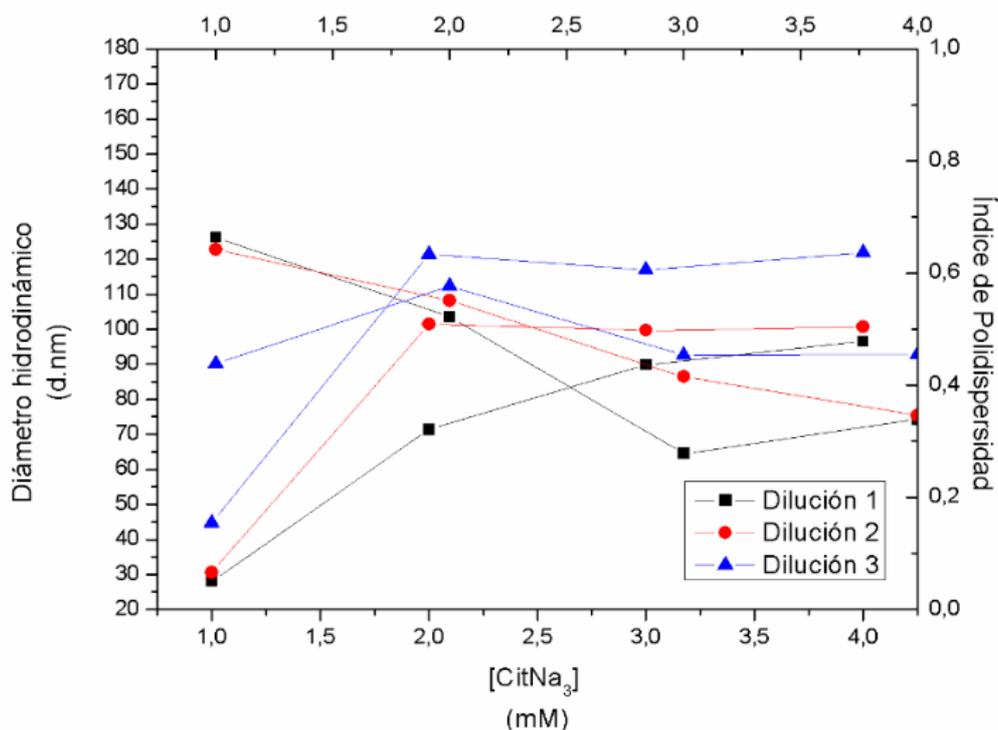


Figura 46. Gráfica de concentración de CitNa<sub>3</sub> con respecto al D<sub>h</sub> y PDI para las reacciones llevadas a cabo con 0.5 mM de HAuCl<sub>4</sub>

En la Figura 47 se muestran los resultados generados para las reacciones llevadas a cabo a una concentración constante de HAuCl<sub>4</sub> de 0.75 mM y variando la concentración de CitNa<sub>3</sub>. Los valores de D<sub>h</sub> van desde 35 a 175 nm observándose una tendencia lineal más definida, llegando hasta un valor máximo aproximadamente [CitNa<sub>3</sub>] = 3 mM. En el caso de PDI<sup>T</sup>, éste tiene una respuesta exponencial que se ajusta perfectamente en todos los casos de la siguiente ecuación:

$$PDI = \exp(a + b*[CitNa_3] + C[CitNa_3]^2)$$

Este tipo de comportamiento parece estar relacionado con la concentración de HAuCl<sub>4</sub>, la cual al aumentar, permitió mantener un mayor control sobre el desarrollo de la reacción.

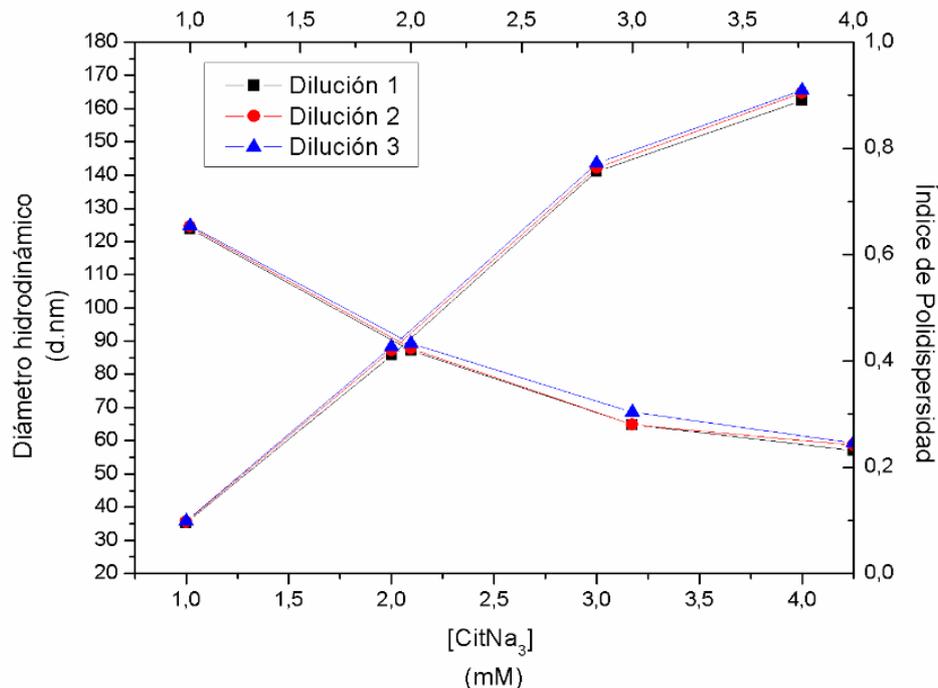


Figura 47. Gráfica de concentración de CitNa<sub>3</sub> contra D<sub>h</sub> e PDI a 0.75 mM de HAuCl<sub>4</sub>

En general, en ambos casos se observa que a menor concentración de CitNa<sub>3</sub>, menor es el tamaño de las NPs de Au. La causa de este fenómeno, no es otra que el efecto del pH de la disolución. La concentración de CitNa<sub>3</sub> presente controla el valor pH de una disolución, el cual afecta de manera directa la formación de distintos complejos de Au(III), y su estabilidad en la misma (Figura 48). Se encontró en la literatura que si el medio de reacción tiene un pH entre 3,7 y 6,5 debido a la concentración de [CitNa<sub>3</sub>],

<sup>T</sup> Todos los datos recolectados del DLS fueron en tener un IPD menor a 0.7, el cual nos diría que es mejor dispersadas en el medio, siendo 1 donde nuestras partículas están más aglomeradas.

la especie prioritaria es  $AuCl_3(OH)^-$ , cuya reducción de Au está favorecida. Tendiendo entonces a formar  $n$  número de núcleos, los cuales tienden a acoparse al azar y crecer entre ellos mismos [58].

Al aumentar la concentración de CitNa<sub>3</sub>, el intervalo de pH puede encontrarse en el rango de 6,5-7,7. De ser así, las especies prioritarias serían  $AuCl_2(OH)_2^-$  o  $AuCl(OH)_3^-$ , cuya cinética de reducción es más lenta en consideración del anterior, el número de núcleos disminuye. Esto implica una velocidad de crecimiento mayor. Aunque en nuestro caso la [CitNa<sub>3</sub>], se concluye entonces que es de vital importancia el cuidado del pH de nuestra disolución, por lo cual tenemos nanopartículas de un tamaño grande, donde estos valores obtenidos son referentes al diámetro hidrodinámico que es la nanopartícula con estabilizador.

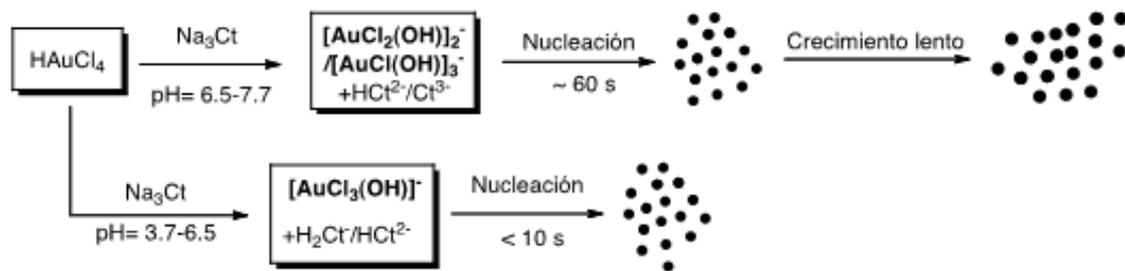


Figura 48. Representación esquemática de las dos vías de reacción para la síntesis de nanopartículas de oro por la reducción de CitNa<sub>3</sub> en función del pH [58].

#### 4.3.3 Análisis Difracción de Rayos X.

El patrón de difracción generado para el sistema ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnO<sub>NRs</sub>/Au<sub>Nps</sub> a partir de DRX se muestra en la Figura 49. Se hace la comparación con el patrón de difracción estándar del Au, donde los planos de reflexión para éste son (111), (200), (220), y (211). De acuerdo con la intensidad de los picos, el sistema ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnO<sub>NRs</sub>/Au<sub>Nps</sub> muestra una nueva señal en 38,29 °, el cual corresponde el plano (111) atribuido al oro.

Dado que la difracción de rayos X no tiene ningún pico adicional aparte de los característicos picos de ZnO y Au, podemos determinar que el producto está conformado por la combinación los NR de ZnO y NPs del Au, la cual no tiende a tener muchos conteos por la pequeña cantidad de Au que recubre el ánodo sintetizado.

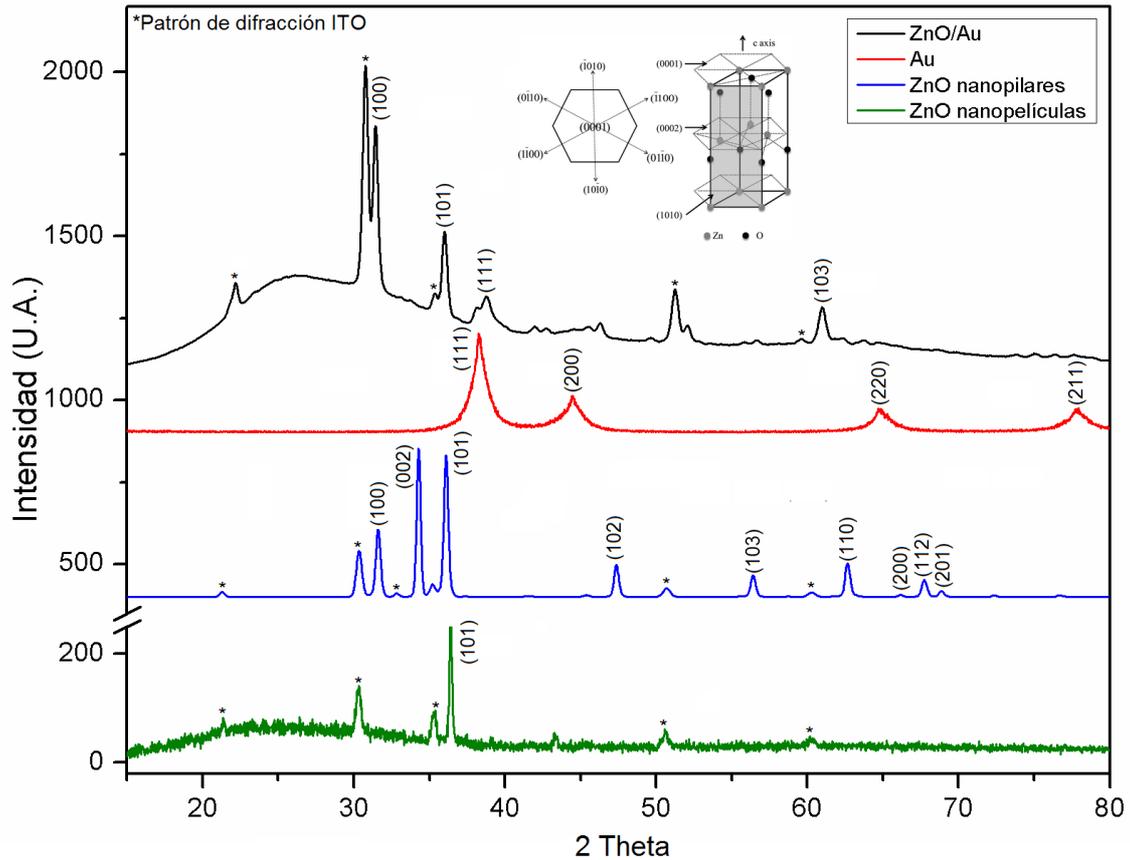


Figura 49. DRX de cada uno de los sistemas, ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnO<sub>NRs</sub> /Au, NPs de Au, ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnO<sub>NRs</sub> e ITO/ZnO<sub>película</sub>

#### 4.3.4 Análisis electroquímico.

La voltametría cíclica es un método de caracterización muy útil para determinar las especies inorgánicas presentes en un sistema, como es un electrodo modificado. Siendo que el oro, zinc y oxígeno, presentan potenciales estándar de reducción muy distintos, es posible distinguir individualmente en un barrido su presencia en una sola medida.

Con la finalidad de confirmar nuevamente la presencia de oro en el sistema ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnO<sub>NRs</sub>, se realizó el análisis en ácido perclórico 1 M, empleando como EW el sistema de interés. En la Figura 50, se muestra la voltametría cíclica de dos electrodos, la del sistema ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnO<sub>NRs</sub> y del ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnO<sub>NRs</sub>/Au<sub>NP</sub>, el rango de potencial va desde -1,0 a 1,75 V vs ESC. La velocidad de barrido se realizó a 50 mV s<sup>-1</sup>.

La curva que corresponde al sistema de ITO/ZnO<sub>película</sub>/ZnO<sub>NRs</sub> muestra un proceso de oxidación (O1) a valores de potencial de E = + 0.30 V vs ESC, asociado a la presencia

de  $Zn^0$ . Por otro lado, el proceso cátodico observado a  $E = +0.10$  V vs ESC, correspondería a la reducción de  $ZnO$  a  $Zn^0$ .

La curva que corresponde al sistema de  $ITO/ZnO_{película}/ZnO_{NRs}/Au_{NP}$  muestra un proceso de reducción (R2) aproximadamente a  $E = +0.77$  V vs ESC, asociado a la reducción del  $Au^{3+}$  a Au presente en el EW. Igualmente, pero a menor intensidad de corriente se observa el sistema de  $Zn^{2+}/Zn^0$ . Esta disminución en intensidad, se debe posiblemente a la disminución de área de  $ZnO$  expuesto sobre el electrodo, gracias al anclaje de NPs de Au en su superficie.

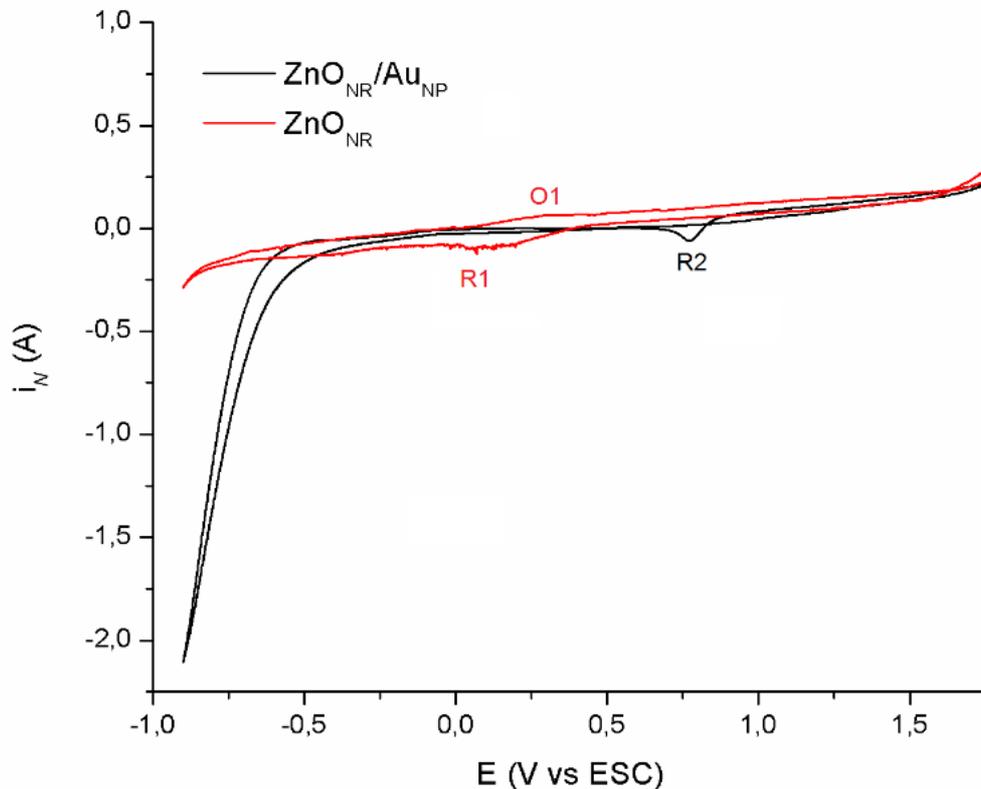


Figura 50. Voltametría cíclica de los electrodos  $ZnO_{NR}/Au_{NP}$  y  $ZnO_{NR}$  en ácido perclórico 1 M.

En la Figura 51 se presenta una ampliación de la voltametría cíclica de la Figura 50, donde se puede observar con mayor definición el proceso R2. Esta señal no se presenta en el voltamograma correspondiente al sistema  $ITO/ZnO_{película}/ZnO_{NRs}$ , confirmándose la presencia de oro en el sistema  $ITO/ZnO_{película}/ZnO_{NRs}/Au_{NP}$ . La intensidad de corriente correspondiente a la reducción de oro, es muy pequeña, pero esta está en función de la cantidad de oro presente. También, se ve el sistema  $O1'$  y  $R1'$ , que corresponden a la óxido reducción de  $Zn^{2+}/Zn^0$ , cuyos potenciales coinciden con los de  $O1$  y  $R1$  del sistema  $ITO/ZnO_{película}/ZnO_{NRs}$ .

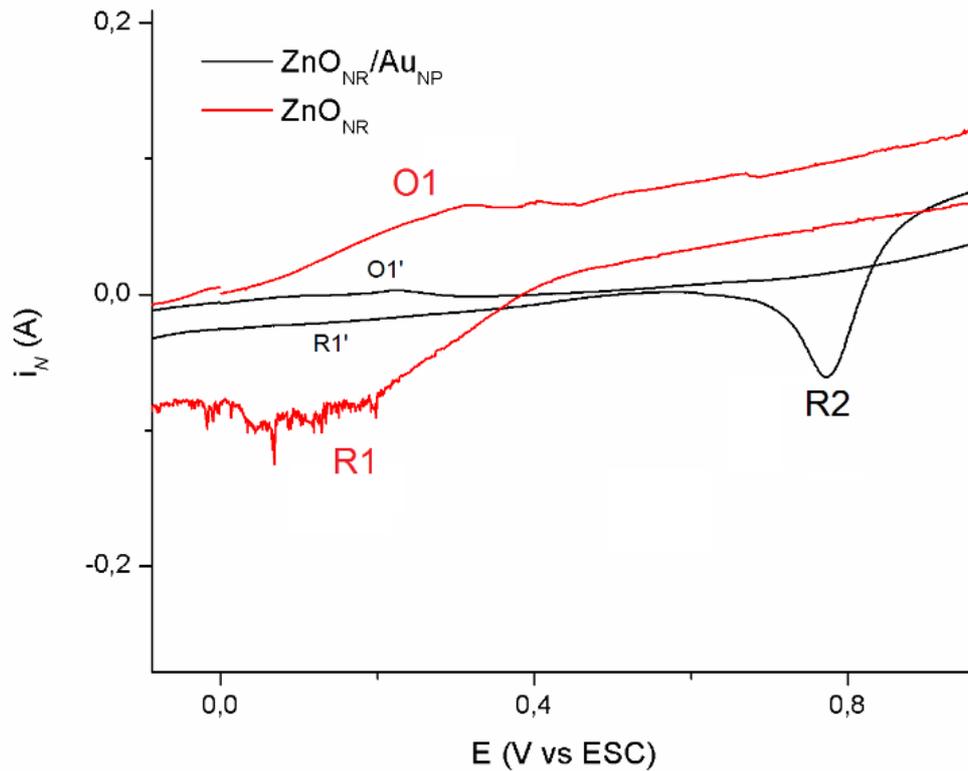


Figura 51. Aumento de la Voltametría cíclica presentada en la figura 50 de  $\text{ZnO}_{\text{NR}}/\text{Au}_{\text{NP}}$  y  $\text{ZnO}_{\text{NR}}$  en  $\text{HClO}_4$  1 M.

#### 4.3.5 Análisis por SEM.

Se empleó microscopía electrónica de barrido para estudiar la morfología de los sistemas  $\text{ITO}/\text{ZnO}_{\text{película}}/\text{ZnO}_{\text{NRs}}$ . En la Figura 52 podemos observar una micrografía SEM de NRs de ZnO, sistema obtenido con un  $E_{\text{ap}} = -0.7$  V vs ESC,  $t_{\text{rxn}} = 7,200$  s a  $T = 70$  °C, donde se le han anclado nanopartículas de oro, con 0.5 mM de  $\text{HAuCl}_4$  y una concentración de 0.1 M de  $\text{CitNa}_3$ . En esta micrografía se destaca la homogeneidad y dispersidad de las NPs de Au en el sistema, donde la relación tamaño de las nanopartículas y la estructura es adecuada para su anclaje en la misma. Es decir, las nanopartículas no se ven saturadas, al grado de no distinguirse los NRs de ZnO.

Después de dichos análisis podemos concluir que las características óptimas para la deposición de nanopartículas de oro, son cuando se usa como precursor una disolución con 0.5 mM de  $\text{HAuCl}_4$  y 0.1 M de  $\text{CitNa}_3$  como agente reductor, por 24 hrs, bajo agitación.

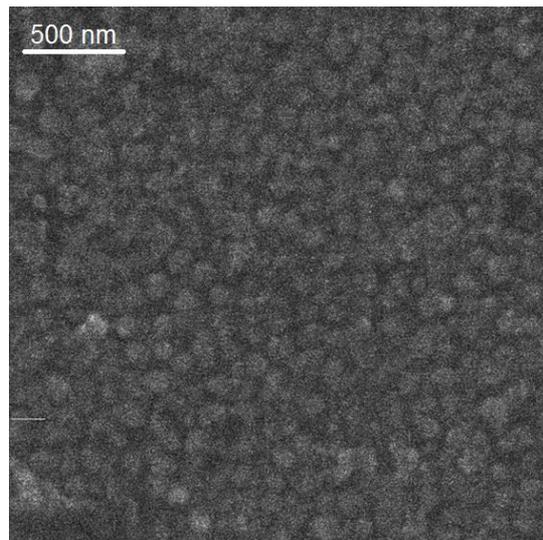


Figura 52. Micrografía SEM del sistema ITO/ZnO<sub>películas</sub>/ZnONR/Au

# CAPÍTULO 5:

# CONCLUSIONES

<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	<b>67</b>
5.1 <u>RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS</u> .....	68

## 5. Conclusiones.

Las condiciones óptimas para tener un depósito bidimensional de ZnO se deben realizar con 30 mL de disolución 5 mM de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  vs ESC con 0.1 M de  $KCl$ , con un  $E_{ap} = -1.2$  V vs ESC, durante 3,600 s a temperatura ambiente, sin agitación y sin oxígeno disuelto. Obteniendo la película de ZnO con las semillas hexagonales para hacer crecer los pilares, la cual tiene cierto grado de homogeneidad.

Para la síntesis de los nanopilares de ZnO se encontró que se necesita un potencial menor a -1.2 V vs ESC, así como el cuidado de la temperatura a 80 °C. Esta síntesis se debe realizar con 30 mL de 0.01 M de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  con 1% w/w óxido de polietileno, con  $E_{ap} = -0.9$  V vs ESC, durante 3,600 s a temperatura 80 °C, sin agitación y sin oxígeno disuelto. Con lo que pudimos observar la presencia de nanopilares de ZnO con una preferencia sobre el eje c con la estructura cristalina de la wurtzita, con diámetro es de 128 nm ( $\sigma = 22$ ) y la longitud es de 180 nm ( $\sigma = 29$ ).

A las muestras se les pudo determinar el ancho de banda para las  $ZnO_{películas}$  (3,6 eV) y para  $ZnO_{NR}$  (3,6 eV) el cual es muy similar al valor teórico (3,37 eV) a temperatura ambiente.

Para determinar de manera “rápida” la presencia de ZnO se utilizó espectrometría Raman, donde logran verse unas señales muy anchas en 370 y 562  $cm^{-1}$ . La señal en 444  $cm^{-1}$  es del modo vibracional  $E_2(\text{high})$  que está relacionado a la presencia de un material nanoestructurado, siendo indicativos de que la estructura cristalina de ZnO corresponde a la wurtzita.

El análisis morfológico mediante SEM confirmó la obtención de nanopilares, y permitió establecer las desviaciones de dicha morfología, el análisis de EDS permitió confirmar la presencia de los elementos característicos del sistema ITO/ $ZnO_{películas}$  y ITO/ $ZnO_{películas}$ / $ZnO_{NR}$  con un diámetro 128 nm ( $\sigma = 22$ ) y la longitud es de 180 nm ( $\sigma = 29$ ).

La síntesis de nanopartículas de oro (NPs de Au) fue realizada a partir de 10 mL de disolución acuosa 0.75 mM de ácido tetracloroaúrico, a la cual se le añadieron 3 mL de citrato trisódico bajo agitación magnética constante, donde los valores de  $D_h$  van desde 35 a 175 nm, los cuales son referentes al diámetro hidrodinámico que es la nanopartícula con estabilizador.

*5.1 Recomendaciones para trabajos futuros.*

Se recomienda estudiar el efecto que tiene el pH para la síntesis de nanopartículas de Au, la relación que tiene la distancia de los electrodos con la morfología de los mismos en el proceso de electrodeposición, el efecto que se tiene en la síntesis de los nanopilares de ZnO con diferentes tipos de precursores como  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  y el efecto del electrolito soporte. Para mejorar optimizar la homogeneidad de tamaño en todos los pilares.

También generar algunas nanopartículas bimetálicas para disminuir el precio del oro o buscar otro sustrato que pueda servir para generar la Barrera de Schottky.

# APÉNDICES

<b>APÉNDICE I: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>70</b>
A. <u>CRONOAMPEROMETRÍA.....</u>	70
B. <u>VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA (VC) .....</u>	70
C. <u>ESPECTROSCOPIA UV-VIS. ....</u>	71
<i>Principio.....</i>	72
D. <u>DISPERSIÓN DINÁMICA DE LA LUZ.....</u>	72
<i>El diámetro hidrodinámico.....</i>	73
E. <u>ESPECTROSCOPIA RAMAN .....</u>	74
<i>Teoría de las espectroscopía Raman .....</i>	74
<i>Excitación de los espectros Raman.....</i>	75
F. <u>DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) .....</u>	76
G. <u>EQUIPO SEM/EDS .....</u>	77
<i>Principio.....</i>	77
<i>Electrones secundarios.....</i>	78
<i>Electrones retrodispersos.....</i>	78
<i>Detector de rayos X (EDS).....</i>	79
<i>Formación de la imagen.....</i>	79
<i>Imagen de los electrones retrodispersos.....</i>	79
<b>APÉNDICE II: RESONANCIA DE PLASMONES SUPERFICIALES (SPR) .....</b>	<b>80</b>
<b>APÉNDICE III: NUCLEACIÓN.....</b>	<b>81</b>
A. <u>VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN.....</u>	81
B. <u>MODELO BEWICK-FLEISCHMAN-THIRSK (BFT).....</u>	82
<b>APÉNDICE IV: ANCHO DE BANDA (BAND GAP) ÓPTICO.....</b>	<b>84</b>

## Apéndice I: Técnicas de Caracterización

### A. Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica electroquímica donde la perturbación del electrodo se realiza aplicando un pulso de potencial partiendo de un potencial donde no ocurre una reacción faradaica y la concentración de especies electroactivas es efectivamente cero (Figura 53) [88].

La cronoamperometría es generalmente empleada para medir el coeficiente de difusión de las especies electroactivas o el área superficial del electrodo de trabajo. Una de las aplicaciones analítica recae en el estudio del mecanismo de los procesos que ocurren en el electrodo [88].

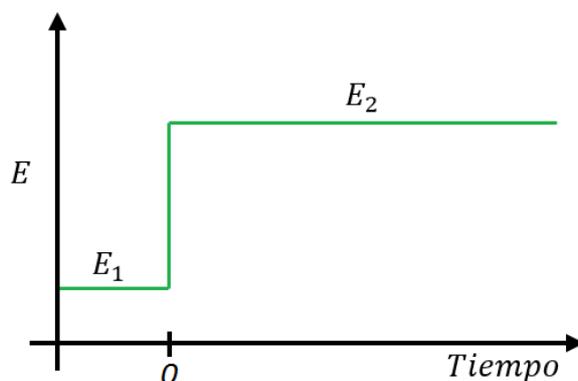


Figura 53. Aumento del potencial del electrodo de trabajo ( $E_2$ ), a partir de un potencial donde no ocurre una reacción faradaica ( $E_1$ )

### B. Voltamperometría Cíclica (VC)

También llamada Voltametría Cíclica, en esta técnica se aplica al electrodo de trabajo una forma de onda triangular (Ver Figura 54). Después de aplicar una rampa de voltaje lineal entre el tiempo  $t_0$  y  $t_1$  (normalmente muy pocos segundos), se invierte la rampa para volver a llevar el potencial a su valor inicial al tiempo  $t_2$ . El ciclo se puede repetir varias veces.

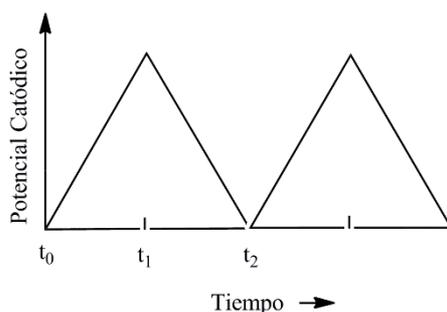


Figura 54. Cambio del potencial en función del tiempo

En la Figura 55 se puede apreciar un voltamperograma, la primer parte empieza a  $t_0$  y muestra una onda catódica. En lugar de estabilizarse el valor máximo de la onda, la corriente disminuye a medida que aumenta el potencial. Esta disminución tiene lugar porque desaparece el analito en las proximidades del electrodo, y la difusión es demasiado lenta para reponerlo cerca del electrodo. Cuando se alcanza el pico del voltaje ( $t_1$ ), la corriente catódica disminuye a un valor mínimo. Después de  $t_1$  se invierte el potencial y finalmente se oxida el producto reducido cerca del electrodo, dando lugar a una onda anódica. Por último, a medida que disminuye el producto reducido, de nuevo disminuye la corriente anódica a su valor inicial en el tiempo  $t_2$ .

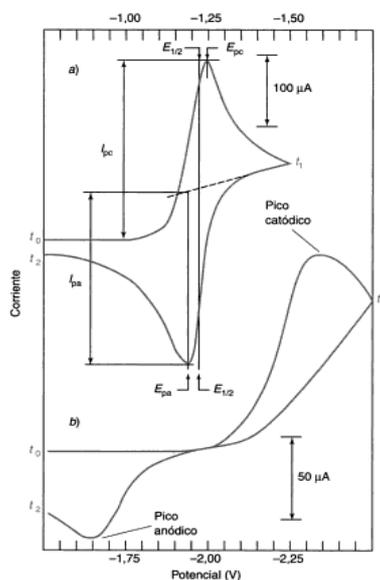


Figura 55. Curva corriente / potencial resultante en un experimento de voltametría cíclica

### C. Espectroscopía UV-Vis.

La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS) es una espectroscopia de emisión de fotones y una espectrofotometría. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380nm y 780nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas [89].

La espectroscopia UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia.

Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados.

### *Principio*

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda ( $\lambda$ ) comprende entre 190 y 800 nm <sup>[89]</sup>.

La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. Algunos enlaces, como los dobles, provocan coloración en las moléculas ya que absorben energía en el visible así como en el UV.

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una disolución conteniendo un analito absorbente, la intensidad incidente del haz ( $I_0$ ) es atenuada hasta  $I$ . Esta fracción de radiación que ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia ( $T$ ) ( $T = I/I_0$ ). Por aspectos prácticos, se utilizará la absorbancia ( $A$ ) en lugar de la transmitancia ( $A = -\log T$ ), por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente según la Ley de Beer-Lambert:  $A = \epsilon \cdot l \cdot c$  ( $\epsilon$ : coeficiente de absorptividad molar,  $l$ : camino óptico,  $c$ : concentración de la especie absorbente).

#### *D. Dispersión Dinámica de la Luz.*

Dispersión Dinámica de la Luz (DDL o DLS, por sus siglas en inglés de "Dynamic light Scattering") (Figura 56), espectroscopia de correlación de fotones o dispersión cuasi-elástica de luz es una técnica físico-química empleada para la determinación de la distribución de tamaños de partículas en suspensión.

A diferencia de la dispersión de luz estática, para determinar el tamaño de las partículas, la DLS no tiene en cuenta la dependencia del ángulo, sino la variación de la intensidad de dispersión en el tiempo <sup>[90]</sup>.



Figura 56. DLS Zetasizer Nano range

Al alcanzar las numerosas partículas que hay en una suspensión, la luz láser se dispersa en todas las direcciones posibles. Si se separa una dirección, los haces de luz dispersados por distintas partículas interfieren entre sí y se obtiene una intensidad de dispersión determinada.

Por norma general, en la DLS la suspensión de la muestra permanece en reposo. El término "dinámica" no se refiere al movimiento de la muestra como un conjunto, sino a la "vibración" de las partículas que la componen.

El movimiento browniano de las nanopartículas o moléculas en suspensión es aleatorio debido al choque constante con las moléculas de disolvente que las rodean. La velocidad del movimiento browniano depende de: tamaño de las nanopartículas, temperatura y la viscosidad del medio dispersante<sup>[91]</sup>.

Como consecuencia del movimiento de browniano, las posiciones relativas de las partículas varían constantemente entre sí, lo que también provoca cambios en las condiciones de interferencia y en la propia intensidad de dispersión. Cuando las partículas se mueven rápidamente (partículas pequeñas), la variación de la intensidad de dispersión se acelera. Por el contrario, las partículas lentas (grandes) llevan a variaciones más lentas. La medida empleando DLS debe realizarse a una temperatura conocida con exactitud, porque requiere el valor de la viscosidad (la viscosidad de un líquido está relacionada directamente con la temperatura). La temperatura también tiene que ser estable, de lo contrario las corrientes de convección en la muestra provocarán movimientos no aleatorios que arruinarían la interpretación correcta del tamaño. La velocidad del movimiento browniano se define por la propiedad conocida como el coeficiente de traslación (D)<sup>[91]</sup>.

*El diámetro hidrodinámico.*

El tamaño de una partícula, calculado como el diámetro hidrodinámico\* se estima a partir del coeficiente de difusión de traslación mediante el uso de la ecuación de Stokes-Einstein:

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

Donde:

$d(H)$ : Diámetro hidrodinámico<sup>U</sup>

$D$ : Coeficiente de difusión traslacional

$k$ : Constante de Boltzmann

$T$ : temperatura absoluta

$\eta$ : viscosidad

El coeficiente de difusión de traslación dependerá no sólo del tamaño de la partícula, sino también en cualquier estructura o especie que se encuentre en su superficie, así como la concentración y el tipo de iones en el medio. Los factores que afectan a la velocidad de difusión de las partículas se discuten en las siguientes secciones.

### *E. Espectroscopia Raman*

La Espectroscopia Raman consiste en un proceso de difusión que da información a nivel molecular a partir del análisis vibracional y rotacional de especies químicas. Como consecuencia del efecto de difusión, esta técnica no requiere ninguna preparación previa de la muestra [92].

En 1928, el físico hindú C. V. Raman descubrió que la longitud de onda visible de una pequeña fracción de la fracción dispersada por ciertas moléculas difiere de la del haz incidente y, además, que los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas causantes de la dispersión. Raman fue galardonado con el Premio Nobel de Física en 1931 por su descubrimiento y por el estudio sistemático de este fenómeno.

Una ventaja de la espectroscopía Raman reside en que en esta técnica el agua es un solvente muy útil. Ya que las señales por lo general están en la región visible o en el infrarrojo cercano, se pueden utilizar celdas de vidrio o de cuarzo, lo que evita el inconveniente de tener que trabajar con cloruro de sodio o de otros materiales inestables en la atmósfera.

### *Teoría de las espectroscopía Raman*

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo casi siempre 90°, con

---

<sup>U</sup> El diámetro que se mide en el DLS es un valor que se refiere a cómo una partícula se difunde dentro de un fluido por lo que se conoce como un diámetro hidrodinámico. El diámetro que se obtiene mediante esta técnica es el diámetro de una esfera que tiene el mismo coeficiente de difusión de traslación como la partícula

ayuda de un espectrómetro apropiado. Para evitar la fluorescencia, las longitudes de onda de la excitación se eliminan de una banda de absorción del analito. Las intensidades de las líneas Raman son - no mayores al 0.001% de intensidad de la fuente. Esto podría suponer que la detección y medición de bandas Raman sería más complicada que detección y medición de las bandas vibracionales en el infrarrojo. Sin embargo, la radiación Raman difundida está en las regiones visibles y del infrarrojo cercano, para las cuales hay detectores muy sensibles.

### Excitación de los espectros Raman

En la Figura 57 la muestra es irradiada con un haz monocromático de energía  $h\nu_{ex}$ . Como la longitud de onda de la excitación está muy lejos de una banda de absorción, se puede considerar que la excitación afecta un estado virtual del nivel energético  $j$ , indicado mediante una línea discontinua de la (Figura 57a). Una molécula en el nivel vibracional fundamental ( $\nu = 0$ ) puede absorber un fotón de energía  $h\nu_{ex}$  y volver a emitir un fotón de energía  $h(\nu_{ex} - \nu_V)$ , como se ilustra a la izquierda de la figura 18.1a. Cuando la radiación difundida es de frecuencia más baja que la radiación de excitación se denomina *difusión de Stokes*. Las moléculas en un estado vibracionalmente excitado ( $\nu = 1$ ) pueden difundir también la radiación de manera inelástica y producir una señal Raman de energía  $h(\nu_{ex} - \nu_V)$ .

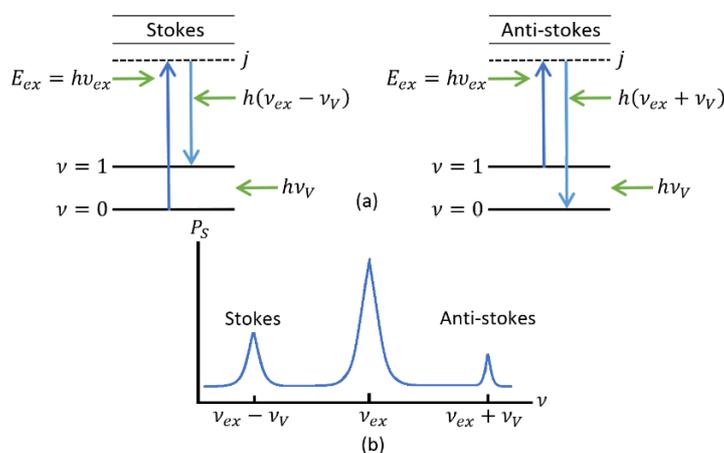


Figura 57. Origen de los espectros Raman. En (a) la radiación que procede de una fuente y que inciden en la muestra ocasiona dispersión en todas las direcciones. La radiación incidente causa excitación, (a), hasta un nivel virtual  $j$  y una reemisión posterior de un fotón de energía baja (izquierda) a alta (a la derecha). El espectro Raman (b) consiste en emisiones de baja frecuencia llamada difusión de Stokes y emisiones de frecuencia más altas denominadas difusión anti-stokes. Por lo regular el nivel vibracional fundamental ( $\nu=0$ ) está más altamente poblado que los niveles de vibración excitada, de modo que las líneas de Stokes son más intensas que las líneas anti-stokes. La radiación difundida elásticamente tiene la misma frecuencia que el haz de excitación y se denomina difusión Rayleigh.

La radiación difundida de una frecuencia más alta que la radiación de la fuente se llama *difusión anti-stokes*. Asimismo, la dispersión elástica también se presenta con

emisión de un fotón de la misma energía que el fotón de excitación  $h\nu_{ex}$ . La radiación difundida de la misma frecuencia que la fuente recibe el nombre *dispersión de Rayleigh*. Como se puede observar, los desplazamientos de la frecuencia de la radiación difundida en forma inelástica  $(\nu_{ex} + \nu_V) - \nu_{ex} = \nu_V$  y  $(\nu_{ex} - \nu_V) - \nu_{ex} = -\nu_V$  corresponden a la frecuencia de vibración  $\nu_V$ . El espectro Raman simplificado que corresponde a las transiciones mostradas se muestra en la (Figura 57 b)

#### F. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD) de policristal es una técnica no destructiva de análisis de caracterización estructural para muestras sólidas, proporcionando información sobre las fases cristalinas presentes en la muestra que se está analizando.

El fenómeno de XRD está basado en el proceso de dispersión elástica que tiene lugar cuando un haz de radiación electromagnética, monocromática y de longitud de onda del orden de la distancia interplanar o interatómicas (rayos X), incide sobre una muestra cristalina que se quiere estudiar. A la salida de dicha muestra, la mayor parte de las ondas dispersadas por el cristal interfieren en determinadas direcciones, y debido a la ordenación periódica de los átomos, las ondas dispersadas están en fase, interfiriendo de forma constructiva, dando lugar a la aparición de máximos de intensidad, denominándose a este fenómeno con el nombre de difracción.

Las condiciones necesarias para que se produzca la difracción vienen determinadas por la Ley de Bragg. En las sustancias cristalinas existen distintas familias de planos paralelos y equidistantes entre sí. Consideremos una de estas familias con índices de Miller ( $hkl$ ) y espaciado  $d_{hkl}$  (Figura 58). Si sobre estos planos incide un haz de rayos X monocromático con longitud de onda  $\lambda$ , del orden de las distancias interplanares, en una dirección que forma un ángulo  $\theta$  con la superficie de los planos, solamente se producirá la difracción cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación y el espaciado de la familia de planos cumplan la Ley de Bragg.

Ley de Bragg

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta$$

en donde es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d_{hkl}$  es el espaciado de la familia de planos ( $hkl$ ) y  $\theta$  es el ángulo de difracción.

Al ser  $\lambda$  y  $\theta$  parámetros conocidos, la obtención de  $d_{hkl}$  es inmediata. Como cada compuesto cristalino posee un conjunto de espaciados característicos, correspondientes a las distancias interplanares de su celda unitaria, su conocimiento

permite distinguir unos compuestos de otros, puesto que no existen dos sustancias cristalinas diferentes que tengan todos sus espaciados iguales.

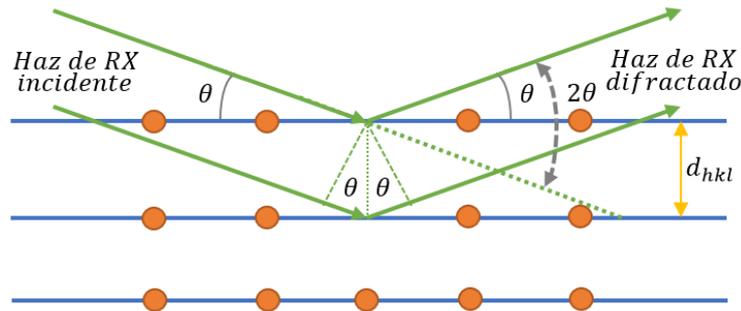


Figura 58. Difracción de los Rayos X por los planos de un cristal.

### G. Equipo SEM/EDS

El microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscopy), es una técnica no destructiva que permite el estudio de superficie de alta resolución, consiguiendo una imagen al detalle de la capa y el microanálisis de rayos X, para determinar los elementos químicos constituyentes de la muestra y cuantificarlos <sup>[93]</sup> <sup>[94]</sup>.

Esta técnica de observación y análisis se utiliza en todos los campos de la ciencia, medicina, química, biología, metalurgia e incluso mecánica.

#### Principio.

Una muestra al vacío se bombardea con un haz de electrones, los cuales impactan en la superficie de la muestra distribuyéndose de manera elástica o inelástica. Aquellos que se distribuyen de manera elástica, manteniendo su energía cinética, son los llamados electrones retrodispersados (back-scattered electrons). Durante el choque, algunos electrones primarios transfieren una parte de su energía cinética a los átomos, provocando la ionización del átomo por expulsión de un electrón, llamado electrón secundario.

La energía de los electrones secundarios es muy débil, (algunas decenas de eV), por tanto únicamente los electrones liberados de las capas superficiales surgen del material.

Es necesario que la muestra sea conductora para que se pueda conducir la electricidad con el fin de descargar los electrones. En caso de ser una muestra aislante, se recubre con una fina capa metálica (carbono u oro habitualmente).

La siguiente figura recoge el conjunto de radiaciones que son emitidas en la interacción del haz y la muestra. El conjunto de estas radiaciones se produce simultáneamente y permiten la observación y el análisis de los materiales.

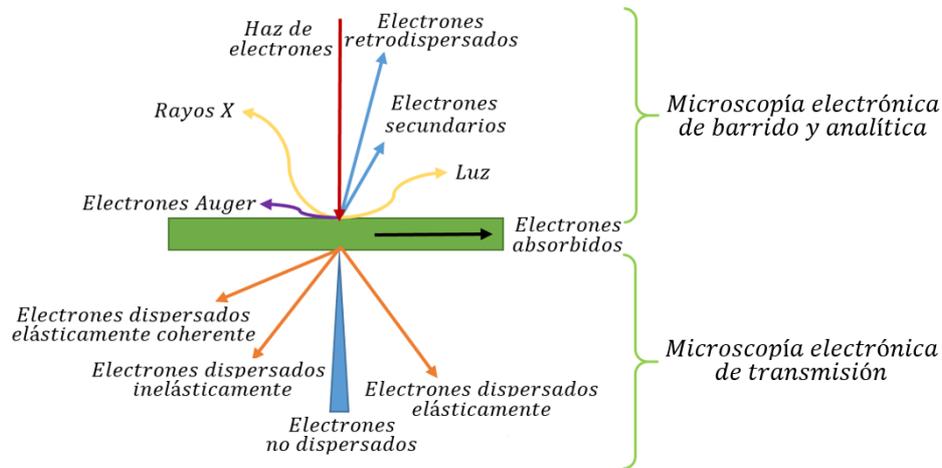


Figura 59. Esquema del conjunto de radiaciones emitidas con la interacción del haz en la muestra.

Como se observa en la Figura 59, se distinguen:

*Electrones secundarios.*

Los cuales son producidos por el paso de los electrones que inciden cerca del átomo. El electrón incidente puede transmitir parte de su energía a un electrón ligado a la banda de conducción, provocando así la ionización y expulsión de este último. La energía cinética de este último no podrá superar el 50 eV. Cada electrón incidente puede producir múltiples electrones secundarios, que constituyen la mayoría de las señales emitidas por la muestra. Debido a sus bajas energías, sólo los electrones secundarios emitidos cerca de la superficie (<10 nm) pueden abandonar la muestra y ser recogidos por el detector.

Cualquier variación topográfica cambiará la cantidad de electrones secundarios recogidos.

*Electrones retrodispersos.*

Se producen con la colisión entre un electrón del haz incidente y un átomo de la muestra. Estos son los electrones primarios que han respondido de forma elástica con los núcleos de los átomos en la muestra. Están dispersados en todas direcciones y sufren poca pérdida de energía. Debido a la gran cantidad de energía que conservan, los electrones retrodispersos recuperados pueden proceder de profundidades mayores a las de los electrones secundarios. Tiene una sensibilidad topográfica mucho menor. Debido a su origen, la cantidad de electrones retrodispersos aumenta con el número atómico de los átomos constitutivos de la muestra.

*Detector de rayos X (EDS).*

El detector de rayos X es un detector de energía, que se trata de un diodo de silicio dopado con litio, donde cada fotón que alcanza el diodo produce un pulso de voltaje de salida proporcional a la energía de este fotón X. El espectro obtenido es un histograma del número de pulsos en función de su altura (la altura es la energía de los fotones X).

*Formación de la imagen.*

La imagen se obtiene secuencialmente punto a punto moviendo el haz de electrones primarios en la superficie de la muestra, reconstruyendo la imagen mediante la señal generada por los distintos sensores para regular el brillo del tubo catódico. La relación entre la forma de la pantalla y el área escaneada de la muestra determina la ampliación.

*Imagen de los electrones retrodispersos.*

El sensor de electrones retrodispersos (BSE) consta de un anillo de semiconductores. Para una alta profundidad de penetración, se obtiene baja resolución. La energía media del haz primario va entre 5-30kV. La imagen de contraste de fase, en función del número atómico del elemento, indicará las áreas donde la muestra contiene áreas con un número atómico alto con un color más blando que aquellas que tienen un número atómico más bajo.

## Apéndice II: Resonancia de plasmones superficiales (SPR)

La resonancia de plasmones superficiales (SPR) es uno de los fenómenos más notables que tienen lugar en nanopartículas metálicas. Consisten en la energía de resonancia de una oscilación colectiva de los electrones de conducción al ser iluminados con luz de la longitud de onda apropiada que concentra el campo eléctrico de la luz en la superficie del volumen de las nanopartículas metálicas (NPs) como oro, plata y cobre Figura 60 <sup>[95]</sup>.

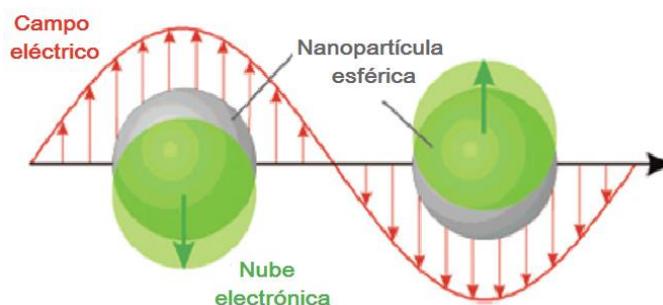


Figura 60. Esquema de oscilación del plasmón para una esfera. Muestra el desplazamiento de la nube cargada de electrones de conducción en relación con los núcleos.

Copyright 2003 American Chemical Society <sup>[96]</sup>.

Por ello, los plasmones de superficie confieren a las nanopartículas algunas propiedades ópticas difíciles de obtener con los materiales ópticos tradicionales como semiconductores, moléculas fluorescentes o pigmentos. Además, pueden utilizarse para mejorar las propiedades de otros materiales.

La longitud de onda resonante es una función relacionada con el tipo de metal, tamaño, morfología, medio dieléctrico que la rodea, distancia entre los objetos vecinos y la configuración de su conjunto.

Las nano estructuras plasmónicas, actúan como antenas para concentrar la energía de la luz, la cual mejora la intensidad de campos entre las nanopartículas plasmónicas generando “hot spots” (puntos calientes) <sup>[31]</sup>.

### Apéndice III: Nucleación.

Existen mecanismos de reacción de nucleación, en el caso de nanomateriales se debe aportar información de la cinética. Se sabe que los electrodepósitos ocurren mediante un proceso de nucleación y crecimiento, esto es, los núcleos aparecen en sitios activos del sustrato mediante algún tipo de ley de velocidad de nucleación, y después crecen mediante la incorporación de otros iones desde la disolución.

La nucleación y crecimiento pueden clasificarse en dos tipos, según el fenómeno que los controla.

- Control por difusión: En el que el crecimiento del núcleo está limitado por la velocidad a la que el material es transportado a través de la disolución a la superficie del electrodo.
- Control interfacial o de carga pasada: En este caso la velocidad de crecimiento del núcleo está limitada a la transferencia electrónica.

El primer tipo está favorecido por bajas concentraciones y altos sobrepotenciales, mientras que el segundo ocurre trabajando con altas concentraciones y bajos sobrepotenciales.

#### A. Velocidad de nucleación.

Cualquiera que sea el tipo de crecimiento, siempre hay un paso previo que es la nucleación o formación de núcleos superficiales. Y en 1955, Fleischman y Thirsk<sup>[97]</sup> presentaron la ley de velocidad de nucleación. Para obtenerla introdujeron el método de trabajar a sobrepotencial constante, en el que se aplica un potencial constante mediante un salto desde un potencial inicial en el que no se produce el proceso a estudiar, registrando la corriente que circula a lo largo el tiempo.

Los transitorios de corriente y tiempo obtenidos muestran un máximo, seguido aproximadamente por un decaimiento exponencial, lo que sugiere que los núcleos se forman de acuerdo a la siguiente expresión<sup>[97]</sup>:

$$\frac{dN}{dt} = AN_0 \cdot e^{-At}$$

$$N = N_0 \cdot (1 - e^{-At})$$

En la que  $t$  es el tiempo tomado como  $t = 0$  desde que se aplicó el potencial donde se produce la nucleación,  $N$  es el número de núcleos,  $N_0$  es el número de sitios

superficiales activos, esto es, el mayor número posible de núcleos que se pueden formar en la superficie y  $A$  es la constante de velocidad de nucleación, que es dependiente del potencial con unidades de núcleo·s<sup>-1</sup>. Observando la ley de velocidad de nucleación existen dos casos límite para tiempos cortos.

El primero, para valores grandes de la constante de velocidad de nucleación ( $A$ ) es la llamada nucleación instantánea y supondría que todos los núcleos se formarían a la vez y de forma instantánea una vez realizado el salto de potencial. Sobre la ecuación de la ley de velocidad supone:

$$N \cong N_0$$

El segundo, la llamada nucleación progresiva, ocurre para valores pequeños de la constante de velocidad de nucleación, y supone que el número de núcleos ( $N$ ) varía con el tiempo, formándose nuevos núcleos a lo largo del tiempo y teniendo núcleos de diferente tamaño. Sobre la ecuación de la ley de velocidad y realizando aproximación lineal del término exponencial ( $-e^{-At} \cong (1 - At)$ ) se obtiene:

$$N = A \cdot N_0 \cdot t$$

A partir de la definición de estos dos tipos de nucleación, se puede observar que, puesto que la constante de velocidad de nucleación es dependiente del potencial aplicado podemos, utilizando las condiciones adecuadas, preparar depósitos con núcleos de un mismo tamaño (nucleación instantánea) o distintos tamaños (nucleación progresiva) según las características deseadas o necesarias para la aplicación a la que posteriormente queramos destinar el depósito.

### B. Modelo Bewick-Fleischman-Thirsk (BFT).

Este modelo fue desarrollado en los años 60, y describe el crecimiento bidimensional de los núcleos con incorporación de átomos a la periferia de estos, teniendo en cuenta el solapamiento entre las zonas de alimentación de los núcleos <sup>[98]</sup>.

Este modelo considera los dos tipos de nucleación, instantánea y progresiva, antes comentados, que se describen con las siguientes ecuaciones:

$$I_{ins} = \left( \frac{2\pi nFMhN_0k_g^2}{\rho} \right) \cdot t \cdot \exp\left( -\frac{\pi N_0M^2k_g^2t^2}{\rho^2} \right)$$

$$I_{prog} = \left( \frac{\pi nFMhAN_0k_g^2}{\rho} \right) \cdot t^2 \cdot \exp\left( -\frac{\pi AN_0M^2k_g^2t^3}{3\rho^2} \right)$$

Donde,  $N_0$  es el número de sitios superficiales activos,  $k_g$  es la constante de la velocidad de crecimiento de un núcleo,  $A$  corresponde a la constante de velocidad de nucleación ( $s^{-1}$ ),  $M$  es la masa molar y  $\rho$  la densidad del elemento que se está depositando,  $n$  es el número de electrones transferidos durante el electrodeposición,  $F$  es la constante de Faraday y  $h$  es la altura de la monocapa.

El valor de la constante de velocidad de crecimiento del núcleo ( $k_g$ ) depende del potencial, y se puede modelizar mediante una expresión del tipo Butler-Volmer [98]. Para el crecimiento se tiene:

$$k_g = k_g^0 \cdot \exp \left[ -(1 - \beta) \frac{nFE}{RT} \right]$$

Donde  $\beta$  es el coeficiente de transferencia.

Para determinar si el modelo BFT es aplicable para unos datos experimentales, debe de haber una dependencia lineal del logaritmo de la densidad de corriente y el tiempo a los que aparece el máximo con el potencial [99], de acuerdo a la siguiente expresión.

$$\frac{\delta(\log I_{max})}{\delta E} = \frac{\delta(\log t_{max})}{\delta E}$$

Utilizando los valores  $I_{max}$  y  $t_{max}$  es posible obtener expresiones teóricas adimensionales para la nucleación instantánea y progresiva [100], de forma que también se pueden emplear para determinar si los datos se ajustan a este modelo, para ello se representa  $\frac{I}{I_m}$  vs  $\frac{t}{t_m}$  y se compara con las curvas teóricas cuyas expresiones matemáticas son:

$$\frac{I}{I_m} = \frac{t}{t_m} \exp \left[ \frac{-\left(\left(\frac{t}{t_m}\right)^2 - 1\right)}{2} \right]$$

$$\frac{I}{I_m} = \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \exp \left[ \frac{-2\left(\left(\frac{t}{t_m}\right)^3 - 1\right)}{3} \right]$$

La dependencia de los transitorios de corriente para un crecimiento de nucleación bidimensional (2D) instantánea (Ec. 1) y progresiva (Ec. 2) debido a un crecimiento de núcleos solapados.

### Apéndice IV: Ancho de banda (band gap) óptico.

Se realiza la estimación del ancho de banda (band gap) óptica de la capa, teniendo así toda la información necesaria para el uso de esta capa en un dispositivo fotovoltaico. La banda prohibida óptica de un material semiconductor dispuesto es una lámina delgada, puede calcularse empleando entre otras técnicas: elipsometría y mediante el espectro de transmisión de la capa [101].

Dado que ya se tienen los espectros de transmisión del ZnO obtenido, parece lógico obtener el ancho de banda óptico:

$$2\alpha t = \ln \left( \frac{(I_{max} - I_{min})}{(I - I_{min})} \right)$$

$$2\alpha t = \ln \left( \frac{(R_{max} - R_{min})}{(R - R_{min})} \right)$$

Donde  $R$  es la reflectancia y es dada por  $R = I/I_0$ . A partir de los cuales se puede calcular el coeficiente de absorción  $\alpha$ , siguiendo la relación:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

- De los cuales  $A$  es una constante que es diferentes para diferentes transiciones,  $I_{min}$  es estimada con la caída del espectro de reflexión por la película. En las ecuaciones es claro observar la proporcionalidad de la relación entre  $\ln[(R_{max} - R_{min})/(R - R_{min})]$  y  $\alpha$  donde  $R_{max}$  y  $R_{min}$  son el máximo y el mínimo de reflectancia en la espectro de reflexión y  $R$  es la reflectancia para cualquier fotón de energía media [102].

Para transformar la  $\lambda$  (nm) a  $E$  (eV), tomamos la relación de Planck  $E = h\nu$  donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ) y  $\nu$  la frecuencia la cual es  $\nu = c/\lambda$  interviniendo la velocidad de la luz  $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$  y la longitud de onda ( $\lambda$ ) en (nm), obteniendo:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) (2.9979 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}) \left( \frac{1 \text{ eV}}{1.60 \times 10^{-19} \text{ J}} \right)}{(X \text{ nm}) \left( \frac{1 \times 10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}} \right)}$$

$$E = \frac{-18.375 \text{ m} \cdot \text{eV}}{(X \text{ nm}) \left( \frac{1 \times 10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}} \right)}$$

Además sabiendo que sabiendo que  $\alpha = \frac{\ln T}{d}$  donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción (específico para cada material),  $d$  es el grosor de la película y  $T$  la transmitancia, dejamos en función de los valores conocidos el grosor de la película  $d = \frac{\ln T}{\alpha}$

Entonces se puede determinar la pendiente graficando  $\left( \alpha \lambda \left( \frac{\ln T}{\alpha} \right) h\nu \right)^{1/2}$  contra energía en eV.

En el caso de espectro de absorción, se traza un gráfico entre  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  (ordenada) y  $h\nu$  (abscisa) obteniendo una línea recta. La extrapolación de la línea recta de la abscisa a  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  nos da el valor del ancho de banda directo <sup>[103]</sup><sup>[104]</sup>.

## Referencias

1. Cembrero, J. and D. Busquets-Mataix, *ZnO crystals obtained by electrodeposition: Statistical analysis of most important process variables*. *Thin Solid Films*, 2009. **517**(9): p. 2859–2864.
2. Zheng, Y.-Z., et al., *Novel ZnO-Based Film with Double Light-Scattering Layers as Photoelectrodes for Enhanced Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells*. *Chemistry of Materials*, 2009. **22**(3): p. 928-934.
3. Ito, D., T. Tomita, and T. Hatazawa, *Room temperature observation of negative differential resistance effect using ZnO nanocrystal structure with double Schottky barriers*. *Applied Physics Letters*, 2007. **90**(14): p. -.
4. M.A. Green, K.E., D.L. King, S. Igari and S. Warta, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 19)*. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 2002. **10**: p. 55-62.
5. Zha, J., *Recent Advances of High-Efficiency Single Crystalline Silicon Solar Cells in Processing Technologies and Substrate Materials*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004. **82**: p. 53–64.
6. T. Gessert, T.C., A. Duda, R. Dhere, S. Johnston, and D. Levi, *NREL National Center for Photovoltaics and Solar Program*. 2014, Review Meeting: Denver, Colorado.
7. Chen, H., et al., *Effects of preparing conditions on the nanostructures electrodeposited from the Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> electrolyte containing KCl*. *Thin Solid Films*, 2013. **534**: p. 205–213.
8. Shah, A., *Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells*. *Science* 1990. **285**: p. 692-698.
9. Halme, J., *Dye-Sensitized Nanostructured and Organic Photovoltaic Cells: Technical Review and Preliminary Tests*, in *Engineering Physics and Mathematics*. 2002, Helsinki University of Technology.
10. J. Versluys, P.C., P. Nollet, S. Degraeve, M. Burgelman, *Characterization of deep defects in CdS/CdTe thin film solar cells using deep level transient spectroscopy*. *Thin Solid Films*, 2003. **148**: p. 431–432
11. Pandey, S.C.a.R.K., *Semiconductor Photoelectrochemical Solar Cells*. *Phys. Stat. Sol.*, 1982. **72**: p. 415-454.
12. D. Mao, K.K., and A.J. Frank, *Open Circuit Photovoltage and Charge Recombination at Semiconductor /Liquid Interfaces*. *J. Electrochem. Society*, 1994. **141**: p. 1231-1236.
13. Grätzel, B.O.R.a.M., *A Low Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Film*. *Nature*, 1991. **353**: p. 737-746.
14. Grätzel, M., *Highly Efficient Nanocrystalline Photovoltaic Devices*. *Platinum Metals Rev.*, 1994. **38**(4): p. 151-1509.
15. P.V.V. Jayaweera, A.G.U.P., K. Tennakone, *Why Gratzel's cell works so well*. *Inorganica Chimica Acta*, 2008. **361**: p. 707–711.
16. O'Boyle N M, C.C.M., and Hutchison G R, *Computational desing and selection of optimal organic photovoltaic materials*. *J. Phys. Chem. C*, 2011. **115**: p. 16200.
17. R, T., *Principles of photovoltaic conversión of solar energy*, in *12th School of Optoelectronics: Photovoltaics – Solar Cells and Infrared Detectors Opto-Electr*. 1997: Kazimierz Dolny, Poland. p. 271.
18. Chen Z H, T.Y.B., Liu C P, Leung Y H, Yuan G D, Chen L M, Wang Y Q, Bello I, Zapien J A, Zhang W J, Lee C S, and Lee S T *Vertically Aligned ZnO Nanorod Arrays Sensitised whit Gold Nanoparticles for Schottky Barrier Photovoltaic Cells*. *J. Phys. Chem. C* 2009 **113**: p. 13433.
19. Bhat S V, K.S.B., and Rao C N R, *A comparative study of the effect of metallic Au and ReO<sub>3</sub> nanoparticles on the performance of silicon solar cells*. *Appl Phys. Exp.*, 2010 **3**: p. 115001.

20. Zhang R, K.S., Zou S, and Kerr L L *High-Density Vertically aligned ZnO Rods with a Multistage Terrace Structure and Their improved Solar cell Efficiency* Cryst. Growth Des., 2008. **8**: p. 381.
21. Su Y-H, T.S.-L., Su Y-H, and Chang S-H *Wave-like energy resonance transfer of plasmonic absorption gap in plasmon, sensitized solar cell, plasmonic solar cells, and plasmonic photovoltaics*. J. Chin Chem. Soc., 2010. **57**: p. 1191.
22. Jimenez-Cadena G, C.E., Ferroni M, Vomiero A, and Sberveglieri G *Synthesis of different ZnO nanostructures by modified PVD process and potential use for dye-sensitized solar cells*. Mater Chem. Phys., 2010. **124**: p. 694.
23. Anderson I E, B.A.J., Olson J D, Yang L, Sahoo Y, and Carter S A *All-inorganic spin-cast nanoparticle solar cells with nonselective electrodes*. Applied Physics Letters, 2009. **94**: p. 063101.
24. Dhas V, M.S., Lee W, Han S-H, and Ogale S *Enhanced conversion efficiency in dye-sensitized solar cells based on ZnO bifunctional nanoflowers loaded with gold nanoparticles*. Applied Physics Letters, 2008. **93**: p. 243108/1.
25. Huang, J., Z. Yin, and Q. Zheng, *Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(10): p. 3861-3877.
26. Chen W-H, K.W.-Y., Chen C-Y, Chan C-M, and Lin K-J *Growth of copper Phthalocyanine Rods on Au Plasmon electrodes through Micelle Disruption Methods*. Langmuir, 2010 **26**: p. 2191.
27. Yang M D, S.G.W., Wang J S, Shen J L, Wu C H, Lin C A J, Chang W H, Lin T Y, Lu T C, and Kuo H C *Improving performance of InGaN/GaN light-emitting diodes and GaAs solar cells using luminescent gold nanoclusters*. J. Nanomater, 2009(840795).
28. P, L.J.Y.P., *The origin enhanced optical absorption in solar cells with metal nanoparticles embedded in the active layer*. Opt. Express, 2010. **18**: p. 10078.
29. Zhu, G., Yang, R. S., Wang S. H., & Wang, Z. L. , *Flexible high-output nanogenerator based on lateral ZnO nanowire array*. Nano Lett., 2010. **10**: p. 3151-3155.
30. K.J. Chen, F.Y.H., S.J. Chang, S.J. Young, *Optoelectronic characteristics of UV photodetector based on ZnO nanowire thin films*. Journal of Alloys and Compounds 2009. **479**: p. 674–677.
31. Saji Thomas Kochuveedu, Y.H.J.a.D.H.K., *A study on the mechanism for the interaction of light with noble metal-metal oxide semiconductor nanostructures for various photophysical applications*. Chem. Soc. Rev., 2013. **42**: p. 8467-8493.
32. V. Subramanian, E.E.W.a.P.V.K., *Catalysis with TiO<sub>2</sub>/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration*. J. Am. Chem. Soc., 2004. **126**: p. 4943.
33. Peh C K-N, K.L., and Ho G-W *Modification of ZnO nanorods through Au nanoparticles surface coating for dye-sensitized solar cells applications* Mater. Lett., 2010. **64**: p. 1372.
34. Tatsuma, Y.T.a.T., *Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO<sub>2</sub> Films Loaded with Gold Nanoparticles*. J. Am. Chem. Soc., 2005. **127**(20): p. 7632–7637.
35. Shengjun Tian, J.L., Tao Zhu, and Wolfgang Knoll, *Polyaniline/Gold Nanoparticle Multilayer Films: Assembly, Properties, and Biological Applications*. Chem. Mater., 2004. **16**(21): p. 4103–4108.
36. Shahroosvand H, A.P., Ameri M, and Dehkordi M R R *Dye sensitized nanocrystalline ZnO solar cells based on ruthenium (II) phendione complexes*. Int. J. Photoenergy, 2011: p. 10.
37. Bao, X., et al., *Antireflection and band gap extension effects of ZnO nanocrystalline films grown on ITO-coated glasses by low temperature process*. Materials Science and Engineering: B, 2013. **178**(4): p. 263-266.

38. Li, Q., et al., *Fabrication of ZnO Nanorods and Nanotubes in Aqueous Solutions*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(5): p. 1001-1006.
39. Lu, H., et al., *One-step electrodeposition of single-crystal ZnO nanotube arrays and their optical properties*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **588**(0): p. 217-221.
40. F. Hu, K.C.C., T. M. Yue, and C. Surya, *Dynamic Template Assisted Electrodeposition of Porous ZnO Thin Films Using a Triangular Potential Waveform*. J. Phys. Chem. C 2010. **114**: p. 5811–5816.
41. Lin, Y.-Y., et al., *The influence of interface modifier on the performance of nanostructured ZnO/polymer hybrid solar cells*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(6): p. -.
42. Özgür, Ü., et al., *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(4): p. -.
43. Zhuo Zhang, G.M., Qiaoling Xu, Yemin Hu, Qiang Wu, and Zheng Hu, *Aligned ZnO Nanorods with Tunable Size and Field Emission on Native Si Substrate Achieved via Simple Electrodeposition*. J. Phys. Chem. C, 2010. **114**: p. 189-193.
44. Elias, J., R. Tena-Zaera, and C. Lévy-Clément, *Electrodeposition of ZnO nanowires with controlled dimensions for photovoltaic applications: Role of buffer layer*. Thin Solid Films, 2007. **515**(24): p. 8553-8557.
45. Ming Chang, X.C.a.H.Z., *Electrodeposition Growth of Vertical ZnO Nanorod/Polyaniline Heterostructured Films and Their Optical Properties*. J. Phys. Chem. C, 2009. **113**: p. 15544–15547.
46. G. Hodes, i.I.R.E., *Physical Electrochemistry*, ed. M. Dekker. 1995, New York, NY.
47. M. Schlesinger, i.M.S., M. Punovic (Eds), *Modern Electroplating*, J.W.a. sons, Editor. 2000: New York, NY.
48. R. K. Pandey, S.N.S., S. Chandra, *Handbook of Semiconductor Electrodeposition*, M. Dekker, Editor. 1996: New York, NY.
49. Lifen Xu, Y.G., Qing Liao, Jianping Zhang, and Dongsheng Xu, *Morphological Control of ZnO Nanostructures by Electrodeposition*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109**: p. 13519-13522.
50. Marí, B., et al., *Raman measurements on nanocolumnar ZnO crystals*. physica status solidi (a), 2005. **202**(8): p. 1602-1605.
51. Steven J. Limmer, E.A.K., and Jay A. Switzer, *Epitaxial Electrodeposition of ZnO on Au(111) from Alkaline Solution: Exploiting Amphoterism in Zn(II)*. Langmuir 2006. **22**: p. 10535-10539.
52. Loitongbam, R.S., et al., *Studies On Electrodeposition Of Highly Oriented Three Dimensional ZnO Microarrays*. AIP Conference Proceedings, 2010. **1276**(1): p. 100-106.
53. Fang, F., et al., *Effect of zinc precursor on the morphology and optical properties of ZnO nanostructures prepared by electrodeposition*. AIP Conference Proceedings, 2011. **1399**(1): p. 251-252.
54. Zarebska, K., et al., *Electrodeposition of Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnO thin films and nanosheet-like Zn seed layers and influence of their morphology on the growth of ZnO nanorods*. Electrochimica Acta, 2013. **98**(0): p. 255-262.
55. V. Manzano, C., et al., *ZnO Morphology Control by Pulsed Electrodeposition*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **117**(3): p. 1502-1508.
56. Meng, Y., Y. Lin, and Y. Lin, *Electrodeposition for the synthesis of ZnO nanorods modified by surface attachment with ZnO nanoparticles and their dye-sensitized solar cell applications*. Ceramics International, 2014. **40**(1, Part B): p. 1693-1698.
57. Ojea-Jiménez, I., et al., *Small Gold Nanoparticles Synthesized with Sodium Citrate and Heavy Water: Insights into the Reaction Mechanism*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(4): p. 1800-1804.
58. Ji, X., et al., *Size Control of Gold Nanocrystals in Citrate Reduction: The Third Role of Citrate*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(45): p. 13939-13948.

59. Wu, X., et al., *Photovoltage Mechanism for Room Light Conversion of Citrate Stabilized Silver Nanocrystal Seeds to Large Nanoprisms*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(29): p. 9500-9506.
60. Kumar, S., K.S. Gandhi, and R. Kumar, *Modeling of Formation of Gold Nanoparticles by Citrate Method†*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **46**(10): p. 3128-3136.
61. Gammons, C.H., Y. Yu, and A.E. Williams-Jones, *The disproportionation of gold(II) chloride complexes at 25 to 200°C*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997. **61**(10): p. 1971-1983.
62. Xiaohui Ju, W.F., Kittichungchit Varutt, Tetsuro Hori, Akihiko Fuji, and Masanori Ozaki, *Fabrication of oriented ZnO nanopillar self-assemblies and their application for photovoltaic devices*. Nanotechnology, 2008. **19**: p. 435706.
63. Amy C. Cruickshank, S.E.R.T., Benoit N. Illy, Raffaello Da Campo, Stefan Schumann, Tim S. Jones, Sandrine Heutz, Martyn A. McLachlan, David W. McComb, D. Jason Riley, and Mary P. Ryan, *Electrodeposition of ZnO Nanostructures on Molecular Thin Films*. Chem. Mater., 2011. **23**: p. 3863–3870.
64. Jamil elias, R.T.-Z., and Claude Lévy-Clément, *Effect of the chemical nature of the anions on the electrodeposition of ZnO nanowire arrays*. J. Phys. Chem. C, 2008. **112**(15): p. 5736-5741.
65. Hames, Y., et al., *Electrochemically grown ZnO nanorods for hybrid solar cell applicatins*. Solar Energy, 2010. **84**(3): p. 426-431.
66. Jingbiao Cui, a.U.J.G., *A simple Two-Step electrodeposition of Cu<sub>2</sub>O/ZnO Nanopillar solar Cells*. J. Phys. Chem. C., 2010. **114**: p. 6408-6412.
67. Pradhan D, a.L.K.T., *Controlled Growth of Two-Dimensional and One-Dimensional ZnO Nanostructures on Indium Tin Oxide Coated Glass by Direct Electrodeposition*. Langmuir, 2008. **24**: p. 9707.
68. Jehl Z, R.J., Donsanti F, Renou G, Naghavi N, and Lincot, *Electrodeposition of ZnO nanorod arrays on ZnO substrate with tunable orientation and optical properties*. Nanotechnology, 2010. **21**: p. 395603.
69. Schwarz, M., et al., *Controlled electrodeposition of ZnO nanostructures for enhanced light scattering properties*. Journal of Applied Electrochemistry, 2014: p. 1-8.
70. Ahmad Alshammari, A.K., Venkata Narayana Kalevaru, Abdulaziz Bagabas, Andreas Martin, *Influence of Single Use and Combination of Reductants on the Size, Morphology and Growth Steps of Gold Nanoparticles in Colloidal Mixture* Open Journal of Physical Chemistry, 2012. **2**: p. 252-261.
71. Ibeth Nathaly Rendón Enríquez, Bernado Frontana Uribe, *Tratamiento y caracterización electroquímica de electrodos de óxido de indio dopado con óxido de estaño (ITO) y su aplicación en electrodos descontaminación de fenol en agua*, in Instituto de Química. 2013, UNAM: México.
72. Cao, B., et al., *Morphology evolution and photoluminescence properties of ZnO films electrochemically deposited on conductive glass substrates*. Journal of Applied Physics, 2006. **99**(7): p. -.
73. Abé, S.Y., et al., *Nucleation and growth mechanism of polycarbazole deposited by electrochemistry*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2007. **18**: p. 601-606.
74. Kumar, R.T.R., et al., *Growth of ZnO nanostructures on Au-coated Si: Influence of growth temperature on growth mechanism and morphology*. Journal of Applied Physics, 2008. **104**(8): p. 084309.
75. Mouet, T., et al., *Growth and characterization of thin ZnO films deposited on glass substrates by electrodeposition technique*. Applied Surface Science, 2010. **256**(13): p. 4114-4120.

76. Kuriakose, S., et al., *Structural, optical and photocatalytic properties of flower-like ZnO nanostructures prepared by a facile wet chemical method*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2013. **4**: p. 763-770.
77. Barrón, Y.E., *ZnO inducido por irradiación láser de pulsos ultracortos* in *Óptica Física*. 2013, CICESE: Ensenada, Baja California, México.
78. Alver, U., et al., *Temperature dependence of ZnO rods produced by ultrasonic spray pyrolysis method*. Materials Chemistry and Physics, 2007. **106**(2–3): p. 227-230.
79. Karber, E., et al., *Photoluminescence of spray pyrolysis deposited ZnO nanorods*. Nanoscale Research Letters, 2011. **6**(1): p. 359.
80. Arguello, C.A., D.L. Rousseau, and S.P.S. Porto, *First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals*. Physical Review, 1969. **181**(3): p. 1351-1363.
81. Skompska, M. and K. Zarębska, *Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrates a Review*. Electrochimica Acta, 2014(0).
82. Calizo, I., et al. *Micro-Raman spectroscopic characterization of ZnO quantum dots, nanocrystals and nanowires*. 2007.
83. Londoño-Calderon, A., Jurado, J.F., Vargas- Hernández, C., *Estudio vibracional de Nanoestructuras de ZnO Sintetizadas por Reacción en Estado Sólido*. Revista Colombiana de Física, 2010. **44**(1).
84. Saravanokumar, K., C. Gopinathan, K. Mahalakshmi, V. Ganesan, V. Sathe, y C. Sanjeeviraja, *XPS and Raman Studies on (002) Oriented Nanocrystalline ZnO Films Showing Temperature Dependent Optical Red Shift* Adv. Studies Theor. Phys., 2011. **5**(4): p. 155 - 170.
85. T. Pandiyarajan, R.U., B. Karthikeyan, *Role of Fe doping on structural and vibrational properties of ZnO nanostructures*. Appl Phys A, 2012. **107**: p. 411–419.
86. Li, C., et al., *Wet Chemical Approaches to Patterned Arrays of Well-Aligned ZnO Nanopillars Assisted by Monolayer Colloidal Crystals*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(5): p. 891-897.
87. Bora, T., et al., *Highly efficient ZnO/Au Schottky barrier dye-sensitized solar cells: Role of gold nanoparticles on the charge-transfer process*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2011. **2**: p. 681-690.
88. Zoski, C.G., *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, Editor. 2007: Las Cruces, New Mexico, EEUU.
89. Jentoft, F.C., *Diffuse Reflectance IR and UV-vis Spectroscopy 2004*: Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft.
90. Brookhaven, S.W.T., *Photon Correlation Spectroscopy in Particle*, in *Instruments Corporation*. Holtsville, NY, USA.
91. Haruhisa Kato, A.N., Kayori Takahashi and Shinichi Kinugasa, *Accurate Size and Size-Distribution Determination of Polystyrene Latex Nanoparticles in Aqueous Medium Using Dynamic Light Scattering and Asymmetrical Flow Field Flow Fractionation with Multi-Angle Light Scattering*. Nanomaterials, 2012. **2**: p. 15-30.
92. Harrys, C.M., *Anal. Chem.* 2003. p. 72, 74.
93. P. E. J. Flewitt, R.K.W., *Physical Methods for Materials Characterisation* in *IOP Publishing Ltd. Techno House*. 1994: Redcliffe House, Bristol BS1 6NX, UK.
94. D. E. Newbury, D.C.J., P. Echlin, C. E. Fiori, J. I. Goldstein, *Advanced Scanning Electron Microscopy an X-Ray Microanalysis*, P. Press, Editor. 1983, Plenum Publishing Corporation: Spring Street, New York, N. Y.
95. Kaminskiene I, P.e., J. Stonkute and A. Guobiene, *Evaluation of Optical Properties of Ag, Cu, and Co Nanoparticles Synthesized in Organic Medium*. Acta Physica Polonica A, 2013. **123**.
96. K. L. Kelly, E.C., L. L. Zhao and G. C. Schatz *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*. J. Phys. Chem. B, 2003. **107**(3): p. 668-677.

97. Hyde, M.E. and R.G. Compton, *A review of the analysis of multiple nucleation with diffusion controlled growth*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003. **549**(0): p. 1-12.
98. Bewick, A., M. Fleischmann, and H.R. Thirsk, *Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel*. Transactions of the Faraday Society, 1962. **58**(0): p. 2200-2216.
99. Gerischer, H., *Transient Techniques in Electrochemistry*. Von D. D. MacDonald. Angewandte Chemie, 1979. **91**(4): p. 358-359.
100. Hasse, U., S. Fletcher, and F. Scholz, *Nucleation-growth kinetics of the oxidation of silver nanocrystals to silver halide crystals*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2006. **10**: p. 833-840.
101. Zhang Qi-Xian, W.W.-S., and Ruan Fang-Ping, *Ellipsometric analysis and optical absorption characterization of gallium phosphide nanoparticulate thin film*. Chinese Phys. B 2011 **20** p. 047802.
102. Vipin Kumar, S.K.S., T.P. Sharma, V. Singh, *Band gap determination in thick films from reflectance measurements*. Optical Materials, 1990. **12**: p. 115-119.
103. Goodman, A.M., *Optical interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer*. Appl. Opt., 1978. **17**: p. 2779.
104. Cheng, C.W., et al., *Surface plasmon enhanced band edge luminescence of ZnO nanorods by capping Au nanoparticles*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(7): p. 071107.