

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO**



**“CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE  
NANOESTRUCTURAS UNIDIMENSIONALES”**

**TESIS**

**PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA**

**PRESENTA:**

**IRVING GILBERTO FERNÁNDEZ ÁLVAREZ**

**DIRECTORES:**

**DR. HUGO ALEJANDRO BORBÓN NUÑEZ**

**DRA. EUNICE VARGAS VIVEROS**

**ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO, 07 DE SEPTIEMBRE DE 2017.**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**  
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

**"CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE NANOESTRUCTURAS UNIDIMENSIONALES"**

**TESIS**

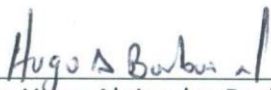
**PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA**

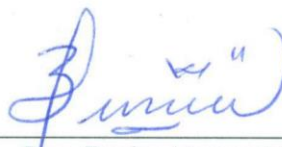
**PRESENTA:**

**IRVING GILBERTO FERNÁNDEZ ÁLVAREZ**

**Aprobada por:**



Dr. Hugo Alejandro Borbón Nuñez  
Director  
(Presidente)



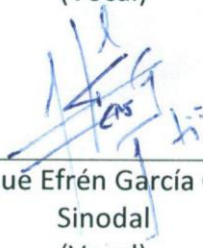
Dra. Eunice Vargas Viveros  
Codirector  
(Secretario)



Dr. Franklin David Muñoz Muñoz  
Sinodal  
(Vocal)



Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez  
Sinodal  
(Vocal)



Dr. Enrique Efrén García Guerrero  
Sinodal  
(Vocal)

## RESUMEN

Actualmente, la investigación y desarrollo científico en la nanociencia y nanotecnología ha ido en incremento, tomando vital importancia debido a las interesantes y distintas propiedades dentro de la amplia gama de nanoestructuras que existen, así como la reducción de costos en diversos procesos. Las nanoestructuras de una dimensión (1D) se distinguen por su alta relación superficie-volumen, característica atractiva para aplicaciones que dependen de la cantidad de superficie, por ejemplo catálisis o desarrollo de sensores.

En el presente trabajo se fabricaron nanotubos de óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ ) utilizando la técnica de Depósito por Capa Atómica (ALD, por sus siglas en inglés) y nanotubos de carbono como plantillas y soporte. El recubrimiento sobre los nanotubos de carbono con los óxidos metálicos fue caracterizado por medio de la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). Las propiedades morfológicas de las nanoestructuras 1D fueron caracterizadas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). Las propiedades estructurales fueron evaluadas mediante Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) en función de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas en atmosfera inerte.

## **ABSTRACT**

At present, research and scientific development in nanoscience and nanotechnology has been increasing, acquiring a vital importance due to the interesting and diverse properties within the wide range of nanostructures that exist, as well as the reduction of costs in various processes. Nanostructures of one dimension (1D) are distinguished by their high surface volume ratio, attractive feature for applications that depend on the amount of surface, for example catalysis or sensor development.

In the present work metallic oxide nanotubes ( $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$ ) were synthesized using the Atomic Layer Deposit (ALD) technique and carbon nanotubes as support templates. The coating on carbon nanotubes with metal oxides was characterized by the technique of X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The morphological properties of 1D nanostructures were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM). Structural properties depending of thermal treatments at different temperatures in an inert atmosphere, were evaluated using X-Ray Diffraction (XRD).

## **DEDICATORIA**

Les dedico este trabajo a mis padres Ramón Gilberto Fernández y Luz Mylade Álvarez López, por estar a mi lado y apoyarme constantemente en toda mi carrera profesional.

Así como a mis hermanas Karla Mylade Fernández Álvarez y Giovvana Candelaria Fernández Álvarez.

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer primeramente a mis padres, quienes siempre me apoyaron en todos los caminos que elegí y estuvieron ahí para mí, sin ellos nada de esto hubiera sido posible.

Gracias enormes a todas las personas que contribuyeron en el desarrollo de este trabajo y culminación de mi carrera, principalmente al Dr. Hugo Alejandro Borbón Nuñez, quien me ha asesorado y acompañado en toda la etapa terminal de mi carrera, y ahora en la elaboración de la tesis de licenciatura. Gracias al Dr. Hugo Tiznado Vázquez e integrantes del departamento de fisicoquímica de nanomateriales por dejarme ser parte de su equipo y trabajar en sus laboratorios. Agradezco al M.C. David Domínguez por la aportación de los resultados del XPS y a la Dra. Eunice Vargas por apoyarme e introducirme en el tema de la difracción de rayos X.

Doy gracias especiales a la M.C. Eloisa Aparicio por su cooperación y aportación en el conocimiento y enseñanzas del uso y manejo del análisis de estructuras cristalográficas, así como orientación en varios ámbitos del desarrollo de este trabajo. De igual forma agradezco a Javier Dávalos por su asesoría y enseñanza en la fabricación del portamuestras.

Gracias a mis hermanas menores, quienes siempre me han impartido amor y de las que espero ser un ejemplo a seguir.

Gracias a mis compañeros de clase y laboratorio, quienes hicieron más amena esta experiencia de vida y a quienes les deseo siempre éxito en sus vidas.

Un agradecimiento especial para la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la Universidad Nacional Autónoma de México (DGAPA-UNAM) por el apoyo económico otorgado para el desarrollo de esta tesis mediante los proyectos PAPIIT IN105114, IN112117, IN107715, y PAPIME PE101317, PE101517.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Ejemplos de los arreglos de átomos en materiales monocristalinos, policristalinos y amorfos.
- Figura 2.** Ejemplo de dos posibles direcciones en una medición de un material anisotrópico.
- Figura 3.** Formas correctas (paralelepípedo 1, 2 y 3) e incorrectas (paralelepípedo 4) de trazar los vectores de traslación primitivos de la red.
- Figura 4.** Redes de Bravais agrupadas según los 7 sistemas cristalinos y clasificados según su tipo de celda unidad.
- Figura 5.** Índices de planos importantes en un cristal cubico.
- Figura 6.** Sistema de 4 ejes para los índices de Miller.
- Figura 7.** Las 4 posibles estructuras de bandas para un sólido.
- Figura 8.** Representación del experimento de la doble rendija de Young.
- Figura 9.** Esquema convencional de un tubo de rayos X.
- Figura 10.** Reflexión de los rayos X en las capas reflectantes de un cristal.
- Figura 11.** Diagrama en dos dimensiones de una red, donde se muestran las intercepciones medidas en unidades  $a$  y  $b$ . (a) Planos con intercepciones relativas  $a$ ,  $b$ ,  $\infty$ ; índices de Miller 110. (b) Planos con intercepciones relativas  $a$ ,  $2b$ ,  $\infty$ ; índices de Miller 210. (c) Planos con intercepciones relativas  $a$ ,  $\infty$ ,  $\infty$ ; índices de Miller 100.
- Figura 12.** Esquema de los 4 pasos principales en un recubrimiento mediante la técnica de Depósito por Capa Atómica.
- Figura 13.** Modelo de estructura wurtzita.
- Figura 14.** Estructuras cristalinas de  $\text{TiO}_2$ . (a) Rutilo, (b) Anatasa, (c) Brookita.
- Figura 15.** Capsula de acero inoxidable y filtro de latón de 60 y 180  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro.
- Figura 16.** Sistema de Depósito por Capa Atómica del departamento de síntesis de nanomateriales, CNyN, UNAM.
- Figura 17.** Diseño por AutoCAD del portamuestras.
- Figura 18.** Espectros XPS de nanotubos de  $\text{ZnO}$ .
- Figura 19.** Espectros XPS de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 20.** Imágenes TEM de nanotubos de ZnO MWCNT recubiertos a 100 ciclos mediante la técnica de Depósito por Capa Atómica a diferentes escalas.

**Figura 21.** Imágenes TEM de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  MWCNT recubiertos a 100 ciclos mediante la técnica de Depósito por Capa Atómica a diferentes escalas.

**Figura 22.** Esmerilado del portamuestras de vidrio.

**Figura 23.** Generación de la concavidad en el portamuestras de vidrio a partir del uso de fresadora.

**Figura 24.** Portamuestras (a) bruker, (b) aluminio, y (c) vidrio.

**Figura 25.** Patrones de Difracción de Rayos X de los distintos portamuestras (a) Bruker, (b) aluminio, (c) vidrio y (d) comparación entre portamuestras de Bruker y el fabricado de vidrio.

**Figura 26.** Comparación de patrones de difracción de rayos X de las muestras de nanotubos de carbono recubiertas con  $\text{TiO}_2$  y ZnO obtenidos usando el portamuestras de Bruker y de vidrio.

**Figura 27.** Patrones de Difracción de Rayos X de los nanotubos de ZnO recién sintetizados y con tratamiento térmico.

**Figura 28.** Comparación de los patrones de Difracción de Rayos X de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  recién sintetizados y tratados térmicamente.



## LISTA DE TABLAS

**Tabla 1.** Siete sistemas cristalinos para tres dimensiones.

**Tabla 2.** Propiedades de ZnO con estructura cristalina Wurtzita.

**Tabla 3.** Propiedades de las estructuras cristalinas del TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 4.** Condiciones de depósito de ZnO.

**Tabla 5.** Condiciones de depósito de TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 6.** Tamaño de grano cristalino en nanotubos de ZnO.

# CONTENIDO

|                                                                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| RESUMEN .....                                                                                                                                 | I   |
| DEDICATORIA .....                                                                                                                             | III |
| AGRADECIMIENTOS.....                                                                                                                          | IV  |
| LISTA DE FIGURAS.....                                                                                                                         | V   |
| LISTA DE TABLAS.....                                                                                                                          | VII |
| 1. INTRODUCCION .....                                                                                                                         | 1   |
| 2. HIPÓTESIS .....                                                                                                                            | 3   |
| 3. OBJETIVO GENERAL.....                                                                                                                      | 4   |
| 3.1. OBJETIVOS PARTICULARES .....                                                                                                             | 4   |
| 4. ANTECEDENTES .....                                                                                                                         | 5   |
| 4.1 Sólidos cristalinos .....                                                                                                                 | 5   |
| 4.1.1 Estructura cristalina y redes de Bravais.....                                                                                           | 6   |
| 4.1.2 Índices de Miller.....                                                                                                                  | 9   |
| 4.1.3 Teoría de bandas.....                                                                                                                   | 11  |
| 4.2 Difracción de Rayos X (XRD) .....                                                                                                         | 13  |
| 4.2.1 Rayos X.....                                                                                                                            | 15  |
| 4.2.2 Ley de Bragg.....                                                                                                                       | 15  |
| 4.3 Estructuras nanométricas y su clasificación .....                                                                                         | 17  |
| 4.3.1 Nanoestructuras unidimensionales .....                                                                                                  | 18  |
| 4.4 Métodos de recubrimientos nanométricos.....                                                                                               | 18  |
| 4.4.1 Depósito por capa atómica .....                                                                                                         | 19  |
| 4.5 Óxido de zinc (ZnO).....                                                                                                                  | 20  |
| 4.5.1 Propiedades ZnO.....                                                                                                                    | 21  |
| 4.6 Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....                                                                                              | 23  |
| 4.6.1 Propiedades del TiO <sub>2</sub> .....                                                                                                  | 24  |
| 5. METODOLOGÍA.....                                                                                                                           | 26  |
| 5.1 Materiales .....                                                                                                                          | 26  |
| Materiales utilizados en la fabricación de los nanotubos de óxidos metálicos y del portamuestras para el equipo de Difracción de Rayos X..... | 26  |
| 5.2 Desarrollo experimental .....                                                                                                             | 27  |
| 5.2.1 Fabricación de nanotubos semiconductores mediante la técnica de ALD .....                                                               | 27  |

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| 5.2.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) .....    | 29 |
| 5.2.3 Tratamiento térmico.....                                 | 29 |
| 5.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....        | 29 |
| 5.2.5 Difracción de Rayos X (XRD).....                         | 29 |
| 5.2.6 Diseño y fabricación de portamuestras .....              | 30 |
| 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....                               | 31 |
| 6.1 Caracterización química de estructuras 1D .....            | 31 |
| 6.2 Caracterización morfológica estructuras 1D .....           | 32 |
| 6.3 Diseño y fabricación del portamuestras .....               | 34 |
| 6.3.1 Proceso de fabricación del portamuestras de vidrio ..... | 34 |
| 6.4 Caracterización estructural de las estructuras 1D .....    | 39 |
| 7. CONCLUSIONES .....                                          | 42 |
| 8. REFERENCIAS .....                                           | 43 |
| APÉNDICES                                                      |    |

## 1. INTRODUCCION

Las nanoestructuras han tenido una creciente importancia en el mundo científico debido a que presentan una alta eficiencia en comparación a otros materiales, esto se debe a la disminución de sus dimensiones (e.g. de algunas micras al intervalo de 10 a 100 nanómetros), por lo que el área superficial aumenta de forma considerable<sup>1</sup>. Conforme las dimensiones de los materiales disminuyen, el ordenamiento a nivel de átomos y moléculas es vital para controlar sus propiedades. Para conocer y, posteriormente, modificar los arreglos atómicos o cristales, es fundamental la caracterización cristalográfica. Una técnica que nos permite conocer las propiedades cristalinas es la técnica de difracción de rayos X, que genera un espectro (patrón) característico que corresponde a su estructura cristalina<sup>2</sup>. Una limitación de la técnica, es que solo genera información para materiales no cristalinos o amorfos.

Los nanotubos se encuentran clasificados como una nanoestructura unidimensional debido a que solo una de sus dimensiones sobrepasa los 100 nm, han tomado importancia y creado altas expectativas en sus aplicaciones, no sólo por su fácil y amplia reducción de la escala, sino también por su morfología peculiar, otorgando elevada importancia tanto a sus paredes internas como externas, es decir, la relación área-volumen es alta. La relación área-volumen es ventajosa para mejorar el desempeño de fotocatalizadores de diversos materiales. Un material tecnológicamente importante es  $\text{TiO}_2$ , que puede presentar tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita, destacando la anatasa y rutilo para estas aplicaciones.  $\text{ZnO}$  es otro material semiconductor con amplia variedad de aplicaciones, su fase cristalina más conocida es wurtzita<sup>3,4</sup>. La relación área -volumen está dada por la siguiente ecuación

$$AS:V = \frac{\sum_i^n a_i}{V} \quad (1)$$

Donde  $AS:V$  es relación área superficial-Volumen,  $a_i$  es el área  $i$  del objeto específico y  $V$  es el volumen.

En el presente proyecto de tesis, el conocimiento de las propiedades estructurales de los nanotubos fabricados de ZnO y TiO<sub>2</sub>, es primordial para sus próximas aplicaciones como fotocatalizadores, por lo que el tener una fase cristalina ideal es necesario para obtener una mayor eficiencia en los procesos designados. Para la evaluación de estos arreglos cristalinos fue requerido el diseño y elaboración de un portamuestras especial para el equipo de difracción de rayos X D2 PHASER, utilizado en este trabajo.

## **2. HIPÓTESIS**

Las propiedades estructurales de nanomateriales unidimensionales de óxidos metálicos, sintetizados por la técnica de depósito de capa atómica, se pueden modular variando las condiciones de los tratamientos térmicos.

### **3. OBJETIVO GENERAL**

Fabricar nanoestructuras unidimensionales de óxidos metálicos por la técnica de depósito por capa atómica y caracterizar sus diversos estados cristalinos por medio de difracción de rayos X.

#### **3.1. OBJETIVOS PARTICULARES**

1. Sintetizar nanoestructuras unidimensionales de ZnO y TiO<sub>2</sub> mediante la técnica de ALD.
2. Tratar térmicamente las nanoestructuras 1D obtenidas a diferentes temperaturas en atmosferas de N<sub>2</sub>.
3. Caracterizar químicamente las nanoestructuras sintetizadas mediante Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X.
4. Evaluar la morfología de las nanoestructuras sintetizadas mediante Microscopía electrónica de Transmisión.
5. Diseñar y fabricar un portamuestras para realizar los análisis cristalográficos de nanoestructuras mediante Difracción de Rayos X.

## 4. ANTECEDENTES

### 4.1 Sólidos cristalinos

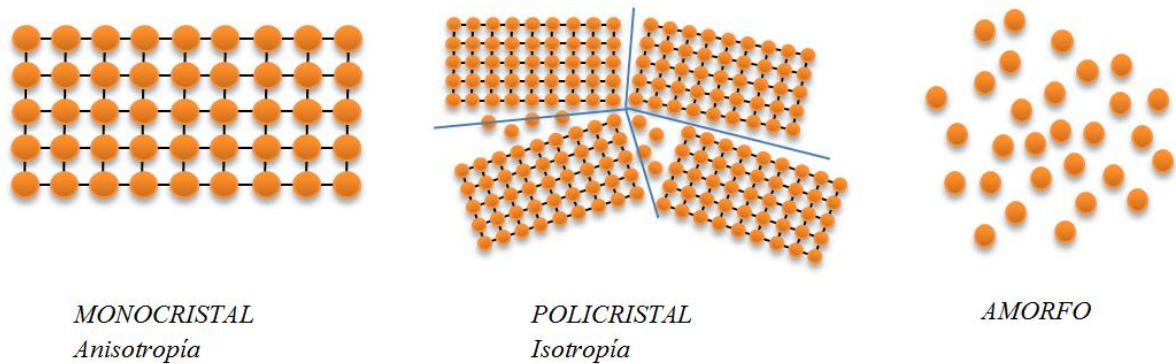
Todos los materiales están conformados por átomos y moléculas distribuidas en el espacio e interaccionando por fuerzas intermoleculares; en el caso de los materiales que se encuentran en estado sólido, esta distribución espacial ha sido clasificada en dos ramas, cristalinos y amorfos (**Figura 1**). Los sólidos cristalinos son conformados por arreglos periódicos de átomos, en cambio en los materiales amorfos no se cumple un patrón u orden establecido, por lo que carecen de una estructura ordenada<sup>7</sup>. La morfología y algunas otras de las propiedades de los materiales dependen de su arreglo tridimensional de los átomos; un ejemplo es el carbono y sus estados alotrópicos, manifestándose como trozos de carbón o hasta diamantes, láminas de grafeno o nanotubos de carbono<sup>8</sup>.

Los sólidos cristalinos pueden encontrarse como un monocristal o en su mayoría como policristales. Los monocristales presentan una disposición atómica continua sin interrupciones, mientras que los policristales están conformados por varios monocristales unidos con distintas orientaciones, separados por rupturas que generan ángulos entre ellos. A estos monocristales que conforman a un policristal se les llama comúnmente como cristalitos o granos<sup>9</sup>.

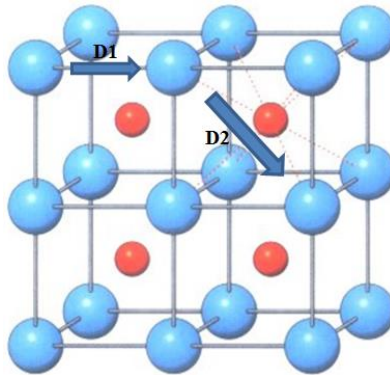
Un material anisotrópico es aquel en el que la magnitud de sus propiedades varían según la orientación de la medición de las mismas; es decir, la absorción o refracción de la luz, la conductividad térmica, la elasticidad, del material etc., dependerán de la dirección en que se midan<sup>4</sup>. Esto se debe a las distintas distancias que existen entre los átomos; cuando se trata de un material monocristalino, su estructura cristalina es replicada en el espacio sin interrupciones. Por ejemplo, Si se traza un vector que cruza por las aristas de un grupo de cubos adyacentes (estructura cristalina bcc, ver sección 4.1.1) y otro vector que cruza por los átomos que componen la hipotenusa de las caras de los cubos, las distancias entre estos átomos son distintas (**Figura 2**), alterando por ende el comportamiento de las propiedades medidas. Los policristales también son anisotrópicos si los cristalitos que los conforman están texturizados, pero si estos se encuentran orientados al azar, las



propiedades no varían con la dirección por lo que son isotrópicos, o bien “estadísticamente isotropos”, debido a que la anisotropía de los granos aislados se compensa en conjunto<sup>10</sup>. Los materiales sólidos amorfos presentan isotropía por naturaleza, debido a que su orden atómico no es lineal<sup>4</sup>.



**Figura 1.** Ejemplos de los arreglos de átomos en materiales monocristalinos, policristalinos y amorfos.



**Figura 2.** Ejemplo de dos posibles direcciones en una medición de un material anisotrópico. D1 es la distancia entre los átomos de una arista en el cubo y D2 es la distancia entre los átomos en la hipotenusa de la cara del cubo

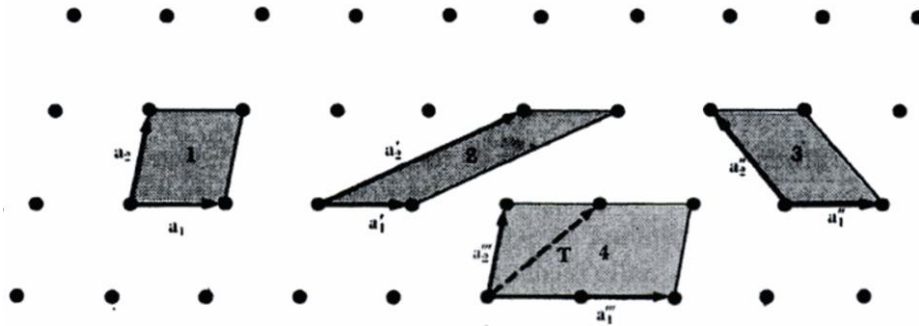
#### 4.1.1 Estructura cristalina y redes de Bravais

En un material cristalino se encuentra una disposición repetida o periódica de átomos a lo largo de muchas distancias atómicas<sup>11</sup>. Esta disposición tridimensional en el espacio es conocida como red y los distintos átomos que la conforman es llamada base.

Para determinar la celda unidad o celda primitiva que designa la celda de menor volumen y mínima representación de átomos para llenar todo el espacio a partir de su repetición, se utilizan los llamados ejes primitivos  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , los cuales parten de un punto común, el cual es un átomo  $j$  de la base y red

$$r_j = x_j a_1 + y_j a_2 + z_j a_3 \quad (2)$$

En la **Figura 3** se puede observar la forma correcta de trazar los ejes primitivos, también conocidos como vectores de traslación en dos dimensiones, donde  $a_1''$  y  $a_2''$  no son vectores de traslación debido a que el vector de traslación  $T$  no puede formarse a partir de la combinación de números enteros de  $a_1''$ ,  $a_2''$ <sup>12</sup>.



**Figura 3.** Formas correctas (paralelepípedo 1, 2 y 3) e incorrectas (paralelepípedo 4) de trazar los vectores de traslación primitivos de la red<sup>12</sup>.

Estos vectores de traslación pueden variar en sus longitudes y ángulos entre ellos, por lo que se ha generado un sistema de coordenadas que describe las variantes posibles, este es llamado sistema cristalino. En un sistema tridimensional, existen 7 sistemas representados en la **Tabla 1**<sup>13</sup>.

**Tabla 1.** Siete sistemas cristalinos para tres dimensiones.

| Sistema Cristalino | Base Cristalográfica                                      |
|--------------------|-----------------------------------------------------------|
| Triclínico         | $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$                          |
| Monoclínico        | $a, b, c, \beta \neq 90^\circ = \alpha = \gamma$          |
| Ortorrómbico       | $a, b, c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$             |
| Tetragonal         | $a = b, c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$            |
| Trigonal           | $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$        |
| Hexagonal          | $a = b, c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |
| Cubico             | $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$           |

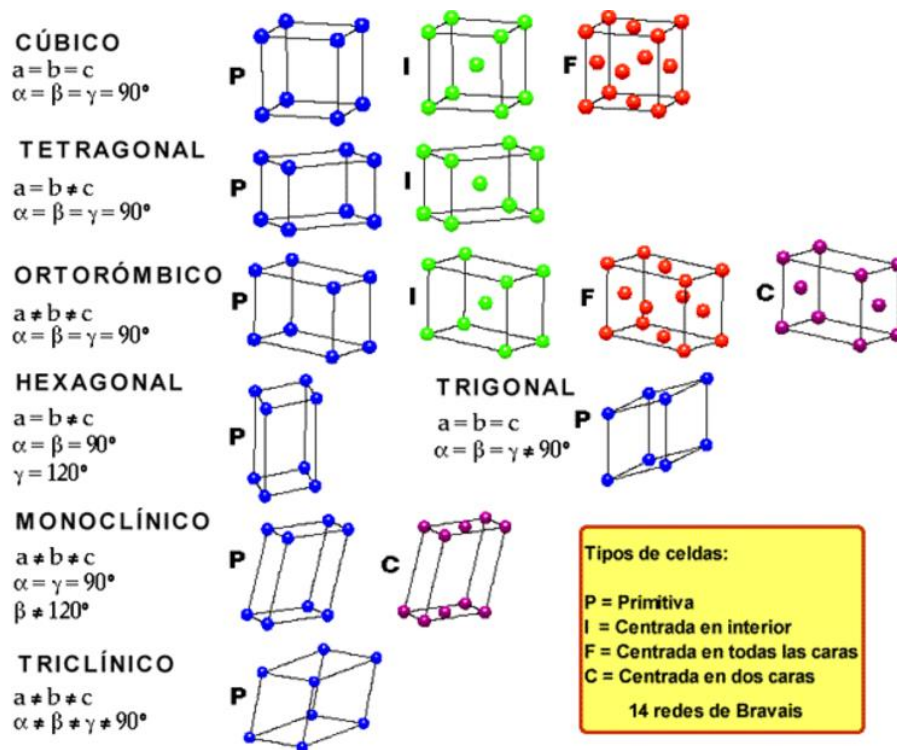
A partir de estos 7 sistemas cristalinos es posible obtener las 14 redes de Bravais que se muestran en la **Figura 4**, las cuales son la mínima representación en el espacio de una red cristalina, por lo que si tenemos un paralelepípedo con los ejes  $a_1, a_2, a_3$  su volumen es

$$V_c = |a_1 \cdot a_2 \times a_3| \quad (3)$$

Este volumen pertenecerá a la celda unitaria, la cual es una celda primitiva al tener un volumen mínimo y ser una estructura fundamental, que al repetirse en el espacio, genera al cristal. Esta distribución periódica en el espacio está conformada por los nodos de la red, los cuales son representados por los átomos, y pueden ser ubicados con la siguiente ecuación una vez que se selecciona un punto de partida según la base cristalográfica que se considere.

$$t_L \sum_{i=1}^3 L_i a_i \quad (4)$$

donde  $L_i$  son enteros<sup>13</sup>.



**Figura 4.** Redes de Bravais agrupadas según los 7 sistemas cristalinos y clasificados según su tipo de celda unidad. Recuperado de: <http://recursos.cnice.mec.es/biosfera>

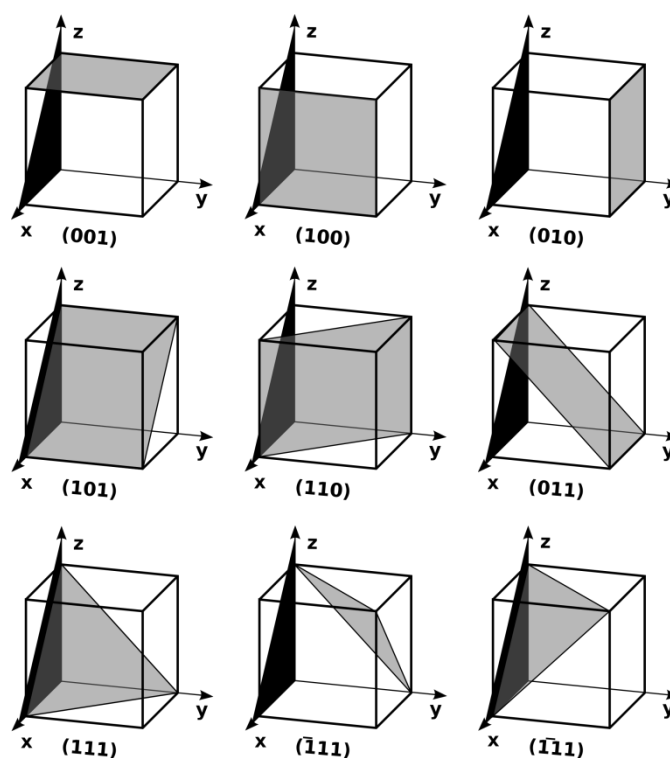
#### 4.1.2 Índices de Miller

Es conveniente el proponer para diversas investigaciones, sobre todo en el área de la difracción, que los cristales están conformados por planos cristalinos que conforme avanzan en una dirección comprenden a los infinitos átomos que se distribuyen periódicamente en el material. El grupo de planos que se encuentran mutuamente paralelos se les llama familia de planos<sup>13</sup>.

Los índices de Miller ( $hkl$ ) son una notación utilizada para poder representar estos planos y direcciones en un cristal. Para determinar los índices de Miller se toma un punto en cada eje cristalográfico X, Y, Z, donde estos puntos serán posicionados según la longitud de las constantes de la red  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ . Para obtener los índices primeramente se saca el recíproco del valor de los puntos que intersectan los ejes. Por ejemplo, si se

tienen  $a_1, a_2, a_3$  como 3, 4, 1, estos serían  $\frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \frac{1}{1}$ . Posteriormente, se busca el mínimo común múltiplo con el cual se vuelvan enteros todos los recíprocos, en este caso 12, por lo que los índices de Miller quedarían como  $(431)^{10,14}$ . Si un plano corta un eje por la parte negativa, el índice correspondiente se escribirá con un menos arriba de él, por ejemplo  $(1\bar{2}2)$ . Los planos equivalentes mediante relaciones de simetría, pueden escribirse sus índices entre llaves, por lo que el conjunto de caras de un cubo sería  $\{100\}$ . Una representación de los índices más comunes se muestra en la **figura 5**<sup>12</sup>.

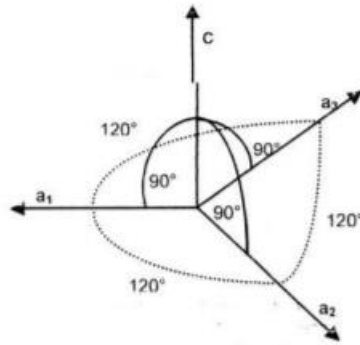
Los índices de Miller pueden describir satisfactoriamente las familias de puntos, direcciones y planos en los sistemas cúbicos, tetragonales, ortorrómbicos y parcialmente en los monoclinicos. Hay una excepción en los sistemas hexagonales debido a que los ángulos de sus aristas en la base no son de  $90^\circ$  si no de  $120^\circ$ , por ello se desarrolló un nuevo tipo de índices, llamados de Miller – Bravais, estos describen a los sistemas hexagonales y ocasionalmente a los trigonales<sup>14</sup>.



**Figura 5.** Índices de los planos importantes en un cristal cubico. Recuperado de:

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Miller\\_Indices\\_Cubes2.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Miller_Indices_Cubes2.svg)

La diferencia entre estos dos tipos de índices radica en que se agrega un cuarto número, lo que se representaría como un plano de tres ejes colocados a  $120^\circ$  entre ellos, descritos como  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  y un eje “c” perpendicular al plano, esto se muestra geométricamente en la **Figura 6**. El cálculo de estos nuevos índices es exactamente igual a lo visto anteriormente, la única diferencia es que el tercer número será la suma de los primeros dos pero con signo contrario<sup>14</sup>.



**Figura 6.** Sistema de 4 ejes para los índices de Miller<sup>14</sup>.

#### 4.1.3 Teoría de bandas

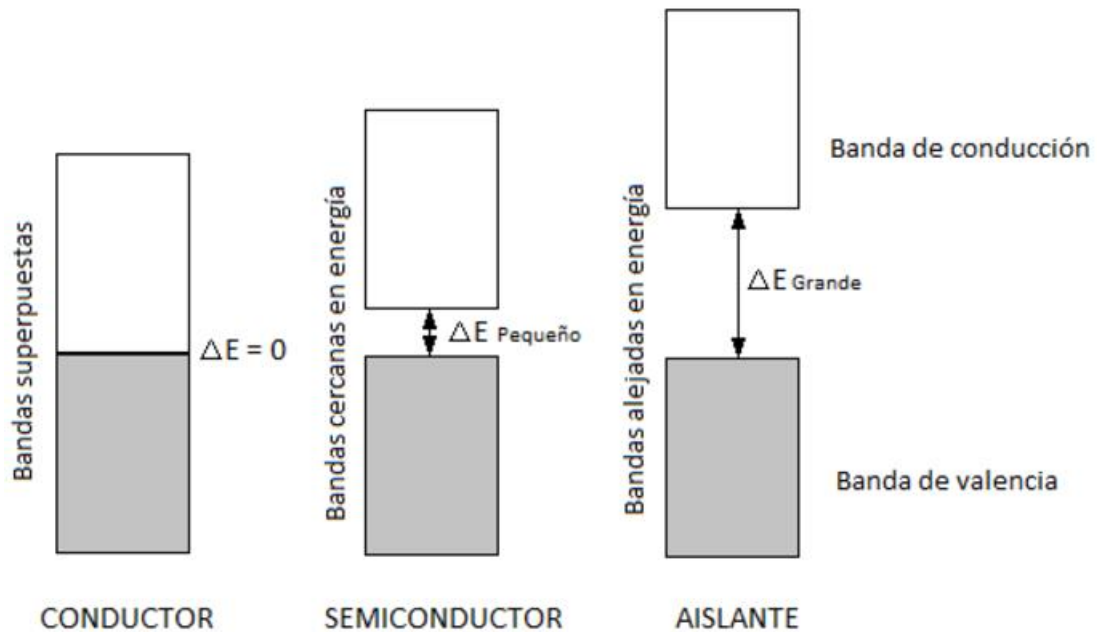
La teoría de bandas consiste en explicar el comportamiento eléctrico de los materiales conocidos como aislantes, conductores y semiconductores. Se sabe que las resistividades ( $\rho$ ), varían enormemente entre aislantes y conductores; por ejemplo, para un aislante típico como el cuarzo se tiene un valor de  $\rho \sim 10^{16} \Omega \cdot m$ , mientras que para un conductor típico  $\rho \sim 10^{-8} \Omega \cdot m$ <sup>15</sup>. Para poder entender esto hay que recordar primero el principio de exclusión de Pauli, el cual dicta que no puede haber dos fermiones con todos los números cuánticos idénticos en un mismo sistema cuántico, en este caso los fermiones serán los electrones que se encuentran en los niveles de energía de un átomo<sup>11</sup>. Cuando se tiene aislado a un átomo de cualquier elemento, este tendrá sus niveles de energía sin ser perturbados, pero al acercarse a otros átomos idénticos los estados cuánticos no serán ya los de un átomo aislado simple, por lo que los niveles energéticos se separan formando una banda de energía. Estas bandas de energía son

relativamente anchas a comparación de los niveles de energía que son considerados estrechos.<sup>16</sup> Esto ocurre en el caso de los sólidos, donde los átomos se encuentran muy próximos, el orden del número de partículas es de alrededor de  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$  y se sabe cómo una de sus características importantes, que los núcleos atómicos que lo componen se encuentran más o menos fijos, según lo demuestran experimentos como la difracción de rayos X y la difracción de electrones<sup>17</sup>.

Las bandas de más baja energía corresponden a los niveles de menor energía del átomo en la red, son más estrechas y están llenas de electrones ligados al átomo debido a que son las más próximas a él, por lo que los electrones que se encuentran en la banda de valencia son los que pueden brincar a la banda de conducción. Entre las distintas bandas de energía que comprenden a los átomos sobresalen las denominadas bandas de energía prohibida o “gaps”, en las cuales no hay electrones estacionarios ni niveles de energía<sup>15</sup>. Del estado de la banda de valencia depende el comportamiento del sólido. Si esta se encuentra llena y, por ende, completando el octeto, no habrá estados energéticos vacíos y será un material aislante; mientras que un material conductor, la banda de valencia se encuentra sólo parcialmente llena, por lo que ésta misma será también la banda de conducción<sup>15</sup>.

La cuestión con los materiales aislantes es que su banda de valencia y su banda de conducción se encuentran separadas por una banda prohibida muy ancha, por lo que los electrones ocupan mucha energía cinética para poder pasar. Esto quiere decir que incluso al inducir energía térmica, son muy pocos los electrones que logran cruzar. Al contrario, en el caso de los semiconductores que también tienen una banda de valencia llena, a diferencia de los aislantes, cuentan con una banda prohibida más estrecha, por lo que algunos electrones logran cruzar y generar pequeñas corrientes eléctricas<sup>15</sup>. Los distintos tipos de estructuras de bandas se muestran en la **Figura 7**; donde (a) es el material que presenta una banda de valencia parcialmente llena, por lo que también se comporta como la banda de conducción; (b) es el material conductor como el Magnesio, que tiene la banda de valencia ocupada pero existe una banda por encima que lo solapa, generando una banda de conducción-valencia; (c) es un aislante típico que posea una banda prohibida que divide a la banda de valencia y banda de conducción; y (d) un

semiconductor que a diferencia del aislante cuenta con una banda prohibida de menor energía, por lo que algunos electrones son excitados y pasan a la banda de conducción.



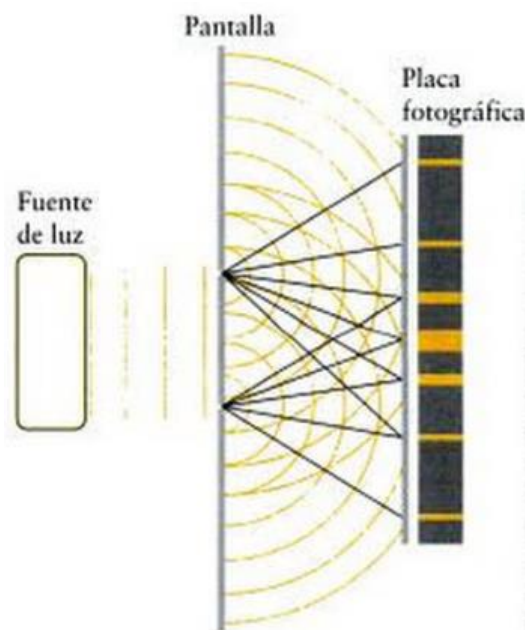
**Figura 7.** Posibles estructuras de bandas para un sólido<sup>15</sup>.

## 4.2 Difracción de Rayos X (XRD)

La Difracción de Rayos X es una técnica de caracterización muy importante en el área de la investigación, empleada para determinar el arreglo de átomos en los materiales, medir longitudes y ángulos de enlace e incluso determinar ciertas estructuras biológicas como proteínas y ácidos nucleicos<sup>2</sup>. Esta técnica consiste en incidir un haz de rayos X monocromático sobre una muestra, la cual dispersará la radiación en diversas direcciones. La interferencia que se genera entre las ondas dispersadas por un objeto es denominado difracción. Esta interferencia es constructiva cuando las ondas se encuentran en fase y suman sus amplitudes, lo que sucederá cuando el objeto que las disperse presente un arreglo o espaciado periódico de átomos, como es el caso de los sólidos cristalinos.



Un experimento fundamental para la comprensión de esta técnica y que dio una demostración al fenómeno de interferencia fue el de la doble rendija de Young, en el cual se hace incidir un haz de luz que pasa por dos rendijas y genera un patrón de franjas oscuras e iluminadas en una pantalla con cierta distancia de separación de la primera pared. Cada franja representa una distinta distancia recorrida para las ondas dispersadas, donde las iluminadas son las interferencias constructivas y las oscuras las interferencias destructivas, como se muestra en la **figura 8**. Si se conoce la longitud de la onda de la luz y la distancia entre la pantalla de detección y barrera con las rendijas, es posible calcular la distancia entre las dos rendijas. Por ello es que la difracción de rayos X puede verse como una versión más elaborada del experimento de Young, donde las capas regulares de átomos en un cristal, actúan como un conjunto tridimensional de rendijas y genera un patrón de difracción que varía según el ángulo de incidencia en la muestra<sup>2</sup>.



**Figura 8.** Representación del experimento de la doble rendija de Young<sup>2</sup>.

### 4.2.1 Rayos X

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con una longitud de onda de  $10 \text{ nm} - 0,1 \text{ nm}$ . La generación de rayos X es posible a partir de dos procedimientos: por radiación de frenado (bremsstrahlung) y por emisión de la capa K. En la difracción de rayos X es necesario el uso del segundo método, puesto que la radiación incidente debe ser monocromática y con una longitud similar al espaciado entre las capas de átomos, para que pueda ocurrir la difracción<sup>18,19</sup>.

La emisión de la capa K se obtiene cuando se incide un electrón con la suficiente energía como para llegar y desplazar a un electrón de la capa K, al suceder esto, un electrón de mayor energía proveniente de una nivel superior bajara a tomar la vacante generada, para compensar su exceso de energía este arrojará un fotón de rayos X, el cual tendrá la energía de la diferencia de energías de las dos capas<sup>18,20</sup>. La radiación K es característica del elemento a bombardear, se dice que es como su huella digital, debido a que esta depende según de su número atómico del elemento. Para generar estos rayos X, se utiliza comúnmente un arreglo como se muestra en la **figura 9**, donde un filamento de cobre ubicado en el cátodo es calentado, de esta forma incidirá electrones sobre el ánodo, el cual, normalmente es de tungsteno. El voltaje ánodo-cátodo medido en miles de electronvolts (keV) determinará la energía cinética de los electrones y la energía máxima del espectro de radiación. La cantidad de electrones que chocan en el ánodo es proporcional a la intensidad de la corriente que fluye por el filamento de cobre, la cual se mide en miliamperes (mA)<sup>18</sup>.

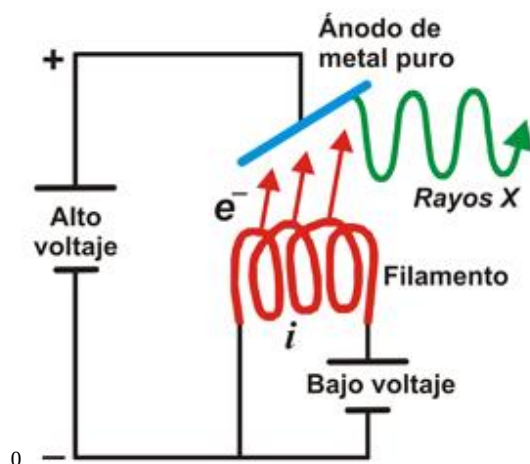
### 4.2.2 Ley de Bragg

La ecuación fundamental que describe la Difracción de Rayos X está dada por la ley de Bragg

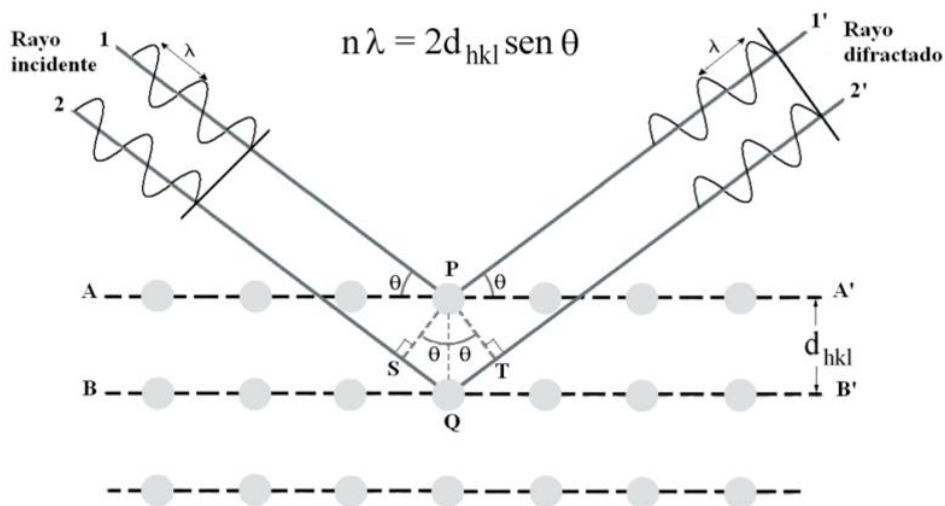
$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin \theta \quad (5)$$

Donde  $n\lambda$  son múltiplos de la longitud de onda del haz incidente,  $n$  es un número entero,  $d_{hkl}$  es el espaciado de la familia de los planos y  $\theta$  es el ángulo formado entre el rayo

incidente y el plano. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva. En la **figura 10** se puede observar la representación de este comportamiento en la reflexión de los rayos X<sup>21</sup>.

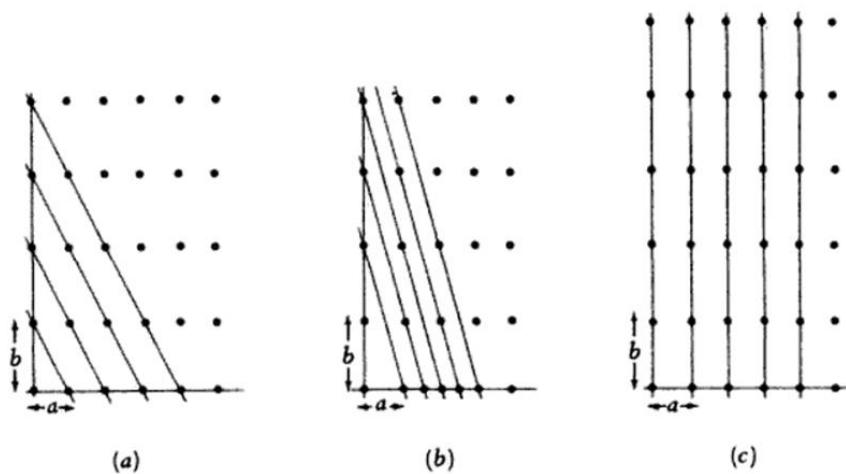


**Figura 9.** Esquema convencional de un tubo de rayos X. Recuperado de:  
[http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_02.html](http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_02.html)



**Figura 10.** Reflexión de los rayos X en las capas reflectantes de un cristal<sup>21</sup>.

La Difracción de Rayos X revela el espaciado que existe entre los átomos en el cristal. Para poder realizar el análisis pertinente a la estructura cristalina es necesario un método conveniente para poder describir los planos existentes. Se ha propuesto el uso de los índices de Miller como análisis de los datos obtenidos por difracción. Los índices de Miller se obtienen aplicando el procedimiento descrito en la sección 5.1.2 a los coeficientes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Estos coeficientes son múltiplos enteros de las dimensiones de la celda unitaria, y se obtienen como se muestra en la **Figura 11** a partir de la intersección de las series de planos más importantes en un cristal en los ejes  $x$ ,  $y$ ,  $z$ <sup>22</sup>.



**Figura 11.** Diagrama en dos dimensiones de una red, donde se muestran las intercepciones medidas en unidades  $a$  y  $b$ . (a) Planos con intercepciones relativas  $a$ ,  $b$ ,  $\infty$ ; índices de Miller 110. (b) Planos con intercepciones relativas  $a$ ,  $2b$ ,  $\infty$ ; índices de Miller 210. (c) Planos con intercepciones relativas  $a$ ,  $\infty$ ,  $\infty$ ; índices de Miller 100<sup>22</sup>.

### 4.3 Estructuras nanométricas y su clasificación

Debido a la gran cantidad y diversidad en la arquitectura de los nanomateriales existentes, se ha propuesto una clasificación muy bien aceptada, la cual se divide en base a las dimensiones de los mismos<sup>23</sup>. Se establecen 4 categorías: 0D, 1D, 2D y 3D; esta nomenclatura indica cuantas dimensiones de la nanoestructura sobrepasan el intervalo de la nanoescala (100 nm). Algunos ejemplos de nanoestructuras serían nanoesferas y clusters para la categoría 0D; en la 1D se encontrarían nanotubos, nanovarillas o nanocables; para la categoría 2D serían películas delgadas, y por último en la 3D debido a que el 3 nos indica

que todas sus dimensiones sobrepasan los 100 nm, se consideran materiales nanoestructurados 3D, aquellos que utilizan nanoestructuras (0D, 1D o 2D) como bloques de construcción, replicándose en las 3 direcciones del espacio de forma ordenada<sup>24</sup>.

#### **4.3.1 Nanoestructuras unidimensionales**

Desde el descubrimiento del nanotubo de carbono en 1991, las nanoestructuras unidimensionales han tenido una gran atención en la última década debido a sus diversas aplicaciones reportadas, tales como memorias de acceso aleatorio ferroeléctricas, sistemas nano-electromecánicos, dispositivos de recolección de energía, sensores avanzados, biotecnología y en fotocátalisis<sup>1,23</sup>. Dado que las nanoestructuras 2D se encuentran confinadas en geometría, las 1D poseen propiedades especiales que difieren de los correspondientes materiales 2D y 3D<sup>1</sup>. Atraen la atención debido a sus efectos de tamaño finito y posible nuevos fenómenos físicos que surgen debido a la reducción de la escala, aportando excelentes sistemas modelo para estudiar la dependencia del transporte de carga, spin y calor sobre la dimensionalidad y el tamaño. Esto es particularmente interesante para los materiales con estructuras de cristal anisotrópico, donde las propiedades anisotrópicas pueden ser mejoradas o reducidas dependiendo de la dirección cristalográfica de las nanoestructuras 1D<sup>23</sup>.

Las nanoestructuras 1D también muestran una gran ventaja ante el aumento de sensibilidad debido a la alta relación superficie-volumen que presenta. Por ello, ha predominado su uso en aplicaciones catalíticas o biosensores; los nanotubos y nanocables se han utilizado especialmente como detectores eléctricos; mientras que los nanocanales, son marcos prometedores para la detección óptica en aplicaciones tales como separación, preconcentración y mapeo de ADN<sup>4</sup>.

#### **4.4 Métodos de recubrimientos nanométricos**

Existen diversas técnicas de recubrimiento, que se han ido mejorando y adaptando a las necesidades de la industria y tecnología; antes los espesores que se conseguían eran

apenas de micras, mientras hoy en día ya es posible generar depósitos de escalas nanométricas mediante una diversa gama de métodos<sup>3</sup>. Estos diversos métodos son catalogados a groso modo como procesos de depósito de vapor, los cuales consisten en someter al sustrato deseado a reacciones químicas mediante gases de los compuestos que se desea depositar. La gama de metales que se pueden depositar es extensa, pueden ser metales, aleaciones, carburos, nitruros, boruros, cerámicos u óxidos. Hoy en día ya existen otras técnicas alternativas como son sol-gel y/o pirólisis<sup>25,26</sup>.

Hay dos procesos principales de depósito de vapor: el depósito físico (PVD por sus siglas en inglés: Physical Vapor Deposition), del cual se tienen tres tipos básicos de depósito a) evaporación al vacío o de arco, b) pulverización catódica, y c) depósito iónico. Por otro lado, se tiene el depósito químico, conocido comúnmente como CVD (por sus siglas en inglés: Chemical Vapor Deposition). En las técnicas de depósito físico de vapores, las partículas a depositar se arrastran físicamente al sustrato, y no mediante reacciones químicas, como en el depósito químico de vapores<sup>25</sup>.

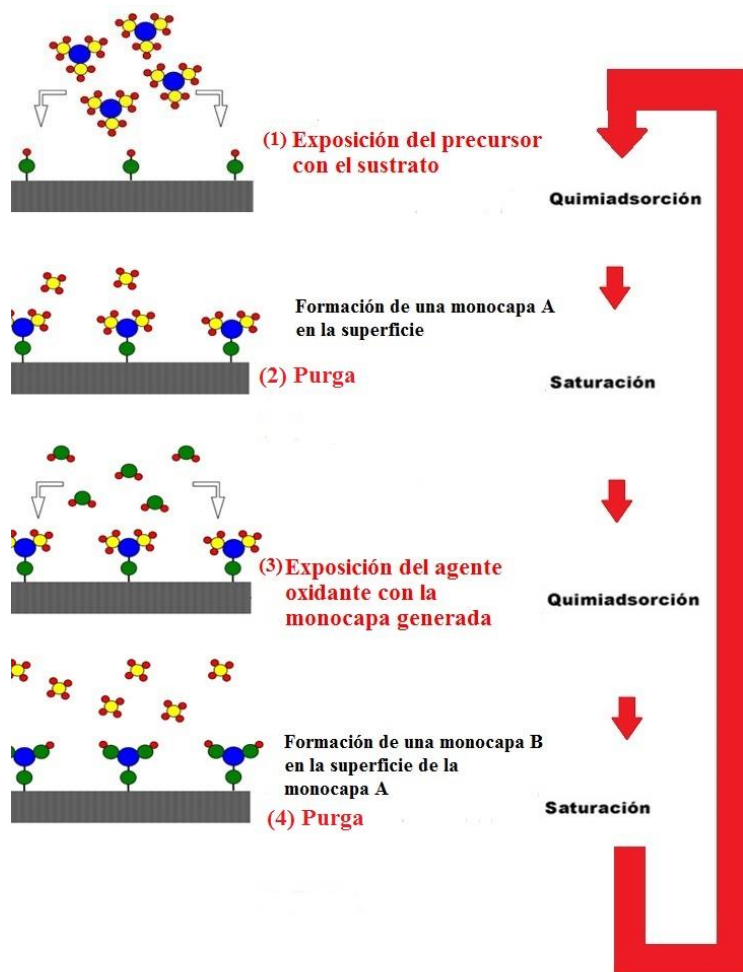
#### **4.4.1 Depósito por capa atómica**

La técnica de Depósito por Capa Atómica (ALD) es uno de los tantos métodos utilizados para realizar recubrimientos, diferenciándose de CVD y PVD, por ser un proceso en fase gaseosa auto limitante, controlado por la superficie<sup>26,27</sup>. Debido a esto, es posible obtener un recubrimiento homogéneo y conformal en escala nanométrica, además de ser un proceso que requiere de relativamente bajas temperaturas, pero con tiempos de depósito un poco más extensos comparado con CVD y PLD<sup>28</sup>.

Esta técnica permite controlar el crecimiento de películas delgadas a nivel atómico con depósitos que se basan en la obtención secuencial de estados estables y autocontrolados en la superficie del sustrato<sup>28</sup>.

Se requiere de dos precursores como mínimo, cuya reacción dará como resultado el recubrimiento deseado. El proceso de depósito por capa atómica consiste en 4 pasos esenciales: 1) la exposición del precursor con el sustrato, 2) purga del precursor excedente

y los subproductos fuera de la cámara de reacción, 3) exposición de los reactantes, típicamente oxidantes, 4) purga de los reactantes excedentes y los subproductos fuera de la cámara (**Figura 12**)<sup>27,28</sup>. El paso crítico para lograr un depósito conformal sobre estructuras complejas es la saturación de la adsorción de los precursores sobre toda la superficie. Esto a su vez, está determinado por algunos factores tales como el flujo molecular, la probabilidad de adsorción (o desorción), la difusión sobre la superficie y la presión<sup>27</sup>.



**Figura 12.** Esquema de los 4 pasos principales en un recubrimiento mediante la técnica de Depósito por Capa Atómica.

#### 4.5 Óxido de zinc (ZnO)

El ZnO es un material semiconductor que ha tomado gran importancia en la actualidad junto al auge de la nanotecnología, puesto que posee características muy

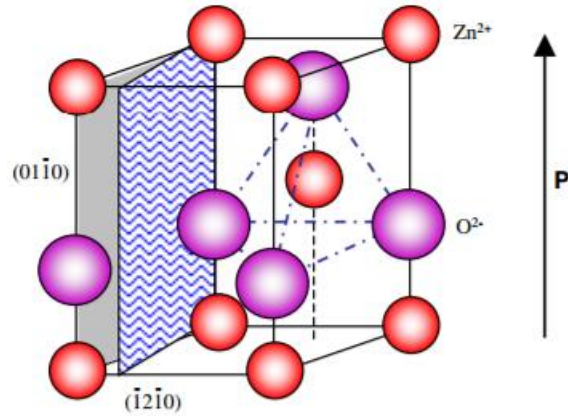
particulares, siendo el único material que exhibe múltiples propiedades semiconductoras, piezoeléctricas y piroeléctricas; además de ser un material probablemente con la familia más rica en nanoestructuras<sup>29</sup>. Controlando las condiciones específicas de crecimiento es posible obtener desde nanoesferas, nanotazones y nanocajas hasta nanocables, nanotubos o nanocinturones, entre otras nanoestructuras<sup>30</sup>. Utilizando técnicas como Depósito por Láser Pulsado (PLD, por sus siglas en inglés), Epitaxia por Haz Molecular (MBE, por sus siglas en inglés), o incluso Pulverización Catódica Reactiva (del inglés Sputtering), se puede depositar ZnO de buena calidad a temperaturas de crecimiento bajas<sup>31</sup>.

Dadas las propiedades únicas del ZnO y su versatilidad para obtener nanoestructuras con diversas morfologías, lo hace un material con un alto potencial de aplicaciones, siendo posible usarse en cuestiones ópticas, optoelectrónicas, catalíticas, y piezoeléctricas, para desarrollo de sensores, transductores o uso en cuestiones biomédicas<sup>5,29</sup>.

#### 4.5.1 Propiedades ZnO

El ZnO es un semiconductor con bandgap directo de 3,4 eV, a temperatura ambiente. El valor del bandgap puede disminuir hasta ~3,0 eV al ser dopado el cristal de ZnO con cadmio, o aumentar hasta ~4,0 eV al ser dopado con magnesio<sup>31</sup>. El ZnO puede cristalizar en tres diferentes estructuras cristalinas; wurtzita, blenda de zinc y sal de roca, siendo la más común y estable la wurtzita; la cual tiene una estructura hexagonal con parámetros de la red  $a = 0.3296$  y  $c = 0.52065\text{nm}$ . La estructura de ZnO también puede ser descrita simplemente como un número de planos alternados compuestos de los iones  $\text{O}^{-2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  coordinados tetraédricamente y apilados a lo largo del eje  $c$ , como se muestra en la **Figura 13**<sup>5</sup>.





**Figura 13.** Modelo de estructura de la wurtzita<sup>5</sup>.

Las propiedades del ZnO como wurtzita se pueden observar en la **Tabla 2**. La coordinación tetraédrica da como resultado una estructura simétrica no central, lo que provoca propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas en el material. Otra característica importante son las superficies polares, la superficie polar más común es la del plano basal, donde los iones de carga opuesta producen Zn (0001) como cargas positivas y O (000 $\bar{1}$ ) como cargas negativas, dando como resultado un momento dipolar normal y polarización espontánea a lo largo del eje  $c$ , así como una divergencia en la energía superficial. Para mantener una estructura estable, las superficies polares generalmente tiene facetas o exhiben masivas reconstrucciones superficiales, pero ZnO  $\pm(0001)$  son excepciones, ya que son atómicamente planas, estables y sin reconstrucción<sup>5</sup>.

**Tabla 2.** Propiedades de ZnO con estructura cristalina Wurtzita.

| Propiedad                                            | Valor                                                                                                                            |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Parámetros de la red a 300 K:                        | $a = 0.32495 \text{ nm}$<br>$c = 0.52069 \text{ nm}$<br>$a/c = 1.602$ (1.633 para una estructura hexagonal ideal)<br>$u = 0.345$ |
| Densidad                                             | $5.606 \text{ g/cm}^3$                                                                                                           |
| Fase estable a 300 K                                 | Wurtzita                                                                                                                         |
| Punto de fusión                                      | $1975 \text{ }^\circ\text{C}$                                                                                                    |
| Conductividad térmica                                | 0.6, 1-1.2                                                                                                                       |
| Coeficiente de expansión lineal ( $^\circ\text{C}$ ) | $a: 6.5 \times 10^{-6}$ , $c: 3.0 \times 10^{-6}$                                                                                |
| Constante dieléctrica estática                       | 8.656                                                                                                                            |
| Índice de refracción                                 | 2.008, 2.029                                                                                                                     |
| Gap de energía                                       | 3.4 eV (directo)                                                                                                                 |
| Energía de unión de excitón                          | 60 meV                                                                                                                           |

#### 4.6 Dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)

El TiO<sub>2</sub> ha sido ampliamente utilizado desde su producción comercial a principios del siglo XX, como pigmento y en protectores solares, pinturas, pomadas, pasta de dientes, etc.<sup>32</sup>, debido a sus interesantes propiedades eléctricas, magnéticas, catalíticas y electroquímicas<sup>33</sup>. A partir del descubrimiento de sus propiedades fotocatalíticas bajo luz ultravioleta por parte de Fujishima y Honda, su estudio e investigación ha ido en incremento, desarrollando y vislumbrando diversas aplicaciones prometedoras en áreas

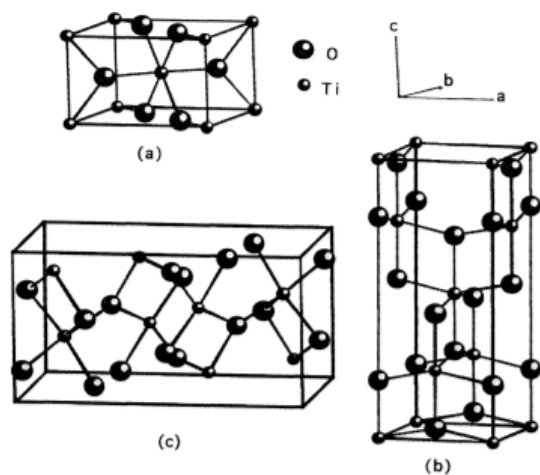
como las fotovoltaicas, fotocatalíticas y de sensores, debido a que puede resultar ser un material económico<sup>34</sup>.

Los estudios se concentran en sus tres principales fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita, así como múltiples formas (bultos, nanopartículas, nanotubos, películas delgadas, etc)<sup>34</sup>. La fase de rutilo es la estructura cristalina termodinámicamente más estable; sin embargo, los métodos de preparación o crecimiento de  $\text{TiO}_2$  favorecen generalmente la estructura anatasa, lo que se atribuye principalmente a la energía superficial y la química de la reacción de crecimiento<sup>35</sup>.

#### 4.6.1 Propiedades del $\text{TiO}_2$

El mayor interés e investigación en los nanomateriales de  $\text{TiO}_2$  radica en la modificación de sus propiedades ópticas, ya que muchas de las aplicaciones de estos materiales están relacionadas con estas propiedades, por ello que mediante dopaje o sensibilización, es posible mejorar la sensibilidad óptica y actividad en la región de la luz visible<sup>32</sup>. El rutilo es el polimorfo termodinámicamente estable a cualquier temperatura, aunque la formación de anatasa está favorecida cinéticamente a temperaturas inferiores de los 600 °C. En cambio, la fase brookita es poco estudiada sobre todo en aplicaciones fotocatalíticas<sup>6</sup>.

Cuando se sintetizan nanopartículas amorfas, se pueden convertir a su fase anatasa a 600 °C y para la más termodinámicamente estable fase rutilo a 900 °C, las nanopartículas son transformadas en anatasa cuando son calentadas desde 200 °C a 750 °C y en rutilo a temperaturas mayores que 750 °C<sup>32</sup>. Las celdas unidad de las tres estructuras básicas del  $\text{TiO}_2$  se muestran en la **Figura 14**, mientras que los parámetros del cristal, y el ángulo de enlace se encuentran en la **Tabla 3**.



**Figura 14.** Estructuras cristalinas de  $\text{TiO}_2$ . (a) Rutilo, (b) Anatasa, (c) Brookita<sup>33</sup>.

**Tabla 3.** Datos de la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$ <sup>33</sup>.

|                                                          | <b>Rutilo</b>          | <b>Anatasa</b>       | <b>Brookita</b>               |
|----------------------------------------------------------|------------------------|----------------------|-------------------------------|
| <b>Estructura cristalina</b>                             | Tetragonal             | Tetragonal           | Ortorrónica                   |
| <b>Constantes de red</b>                                 | a=b=4.5936<br>c=2.9587 | a=b=3.784<br>c=9.515 | a=9.184<br>b=5.447<br>c=5.145 |
| <b>Moléculas/celda</b>                                   | 2                      | 4                    | 8                             |
| <b>Volumen/molécula (<math>\text{\AA}^3</math>)</b>      | 31.2160                | 34.061               | 32.172                        |
| <b>Densidad (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>             | 4.13                   | 3.79                 | 3.99                          |
| <b>Ti-O longitud de enlace (<math>\text{\AA}</math>)</b> | 1.949(4)<br>1.980(2)   | 1.937(4)<br>1.965(2) | 1.87~2.04                     |
| <b>O-Ti-O ángulo de enlace</b>                           | 81.2°<br>90.0°         | 77.7°<br>92.6°       | 77.0°~105°                    |

## 5. METODOLOGÍA

### 5.1 Materiales

Materiales utilizados en la fabricación de los nanotubos de óxidos metálicos y del portamuestras para el equipo de Difracción de Rayos X.

- Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno sintetizados por spray pirolisis (MWCNTs) en laboratorios de CNyN.
- Precursor Dietilzinc ( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>Zn (DEZn), proveedor STREM con pureza del 98%.
- Precursor Tetrakis(dimetilamino)titanio  $C_8H_{24}N_4Ti$  (TDMAT), proveedor STREM con pureza del 98%
- Vidrio BK7 grado A con índice de refracción 1.517.
- Abrasivo de carburo de silicio 200.
- Horno ATV con flujo de atmósfera controlable.

## 5.2 Desarrollo experimental

### 5.2.1 Fabricación de nanotubos semiconductores mediante la técnica de ALD

Se colocó una pequeña cantidad de nanotubos MWCNTs (10 mg) sintetizados en laboratorios de CNyN, en una cápsula de acero inoxidable con filtros adaptables, en este caso de 60  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, como se muestra en la **Figura 15**, dicha capsula es primordial en el sistema de recubrimiento utilizado debido a que retiene la muestra en las purgas pertinentes del proceso de ALD. La cápsula con la muestra se introdujo al reactor del sistema de depósito por capa atómica.



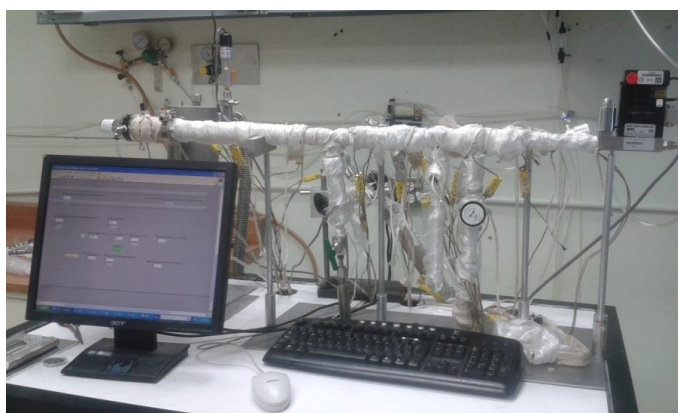
**Figura 15.** Cápsula de acero inoxidable y filtro de latón de 60 y 180  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro.

El recubrimiento de ZnO se llevó a cabo mediante ciclos alternados de dietilzinc (DEZ) como precursor de zinc y agua desionizada como agente oxidante. Cada ciclo consistió en tiempos de dosis de 150 ms y 100 ms para DEZ y H<sub>2</sub>O desionizada, respectivamente, con un tiempo de residencia de 8 s, y sus respectivas purgas de 30 s, para eliminar el exceso de precursor u oxidante. Se utilizó N<sub>2</sub> como gas de arrastre. La presión utilizada dentro del reactor fue en un intervalo de ~10 mTorr y ~3 Torr. El número de ciclos totales para la obtención del recubrimiento de ZnO fue de 100 DEZ- H<sub>2</sub>O. Este procedimiento se repitió las veces necesarias para obtener la cantidad de muestra requerida en los distintos tratamientos térmicos.

El recubrimiento de los nanotubos con TiO<sub>2</sub> consistió en el mismo procedimiento que para el ZnO, utilizando Tetrakis(dimetilamino)titanio (TDMAT) como precursor de

iones de Ti. Los parámetros utilizados para el crecimiento de  $\text{TiO}_2$  fueron 150 ms para el TDMAT y 100 ms para el  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada como tiempo de dosis, con tiempos de residencia de 10 s y 5 s y purgas de 70 y 30 s, respectivamente. Se realizó un total de 100 ciclos. En las **Tabla 4** y **5** se muestran las condiciones de depósito.

El sistema de depósito por capa atómica utilizado para realizar el recubrimiento de los MWCNTs se muestra en la **Figura 16**, ubicado en el laboratorio de Ingeniería de Superficies del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM.



**Figura 16.** Sistema de depósito por capa atómica del departamento de síntesis de nanomateriales, CNyN, UNAM.

**Tabla 4.** Condiciones de depósito de  $\text{ZnO}$ .

| Precursor            | Dosis  | Purga | Residencia | Ciclos |
|----------------------|--------|-------|------------|--------|
| DEZ                  | 150 ms | 45s   | 8s         | 100    |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 100ms  | 45s   | 8s         |        |

**Tabla 5.** Condiciones de depósito de  $\text{TiO}_2$ .

| Precursor            | Dosis  | Purga | Residencia | Ciclos |
|----------------------|--------|-------|------------|--------|
| TDMAT                | 150 ms | 70s   | 10s        | 100    |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 100ms  | 30s   | 5s         |        |

### **5.2.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)**

Con el objetivo de corroborar el recubrimiento de los nanotubos con el material deseado, se realizó la caracterización de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X en un sistema de XPS marca SPECS de alta resolución con fuente de aluminio (Al) monocromática micro enfocada (1486.7 eV).

### **5.2.3 Tratamiento térmico**

Se realizaron distintos tratamientos térmicos con el fin de encontrar la temperatura y tiempo ideal para definir la estructura cristalina de los nanotubos, sin eliminar la plantilla de MWNTCs. La temperatura para los nanotubos de ZnO fue de 500 °C, 600 °C y 700 °C durante 6 horas, mientras que para los nanotubos de TiO<sub>2</sub> fue de 300 °C, 400 °C, 500 °C, y 600 °C. Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo por 3 horas, con un flujo de 30 mL/min de nitrógeno.

### **5.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

La caracterización morfológica de las muestras sintetizadas se llevó a cabo mediante un Microscopio Electrónico de Transmisión con el fin de confirmar el recubrimiento homogéneo y la estructura tubular de las nanoestructuras. Para esto se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión marca JEOL modelo JEM-2010 utilizando un voltaje de 20kV.

### **5.2.5 Difracción de Rayos X (XRD)**

Para evaluar el efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre la estructura cristalina de los nanotubos de ZnO y TiO<sub>2</sub>, se realizó un análisis de Difracción de Rayos X, mediante un Difractómetro de Rayos X marca Bruker modelo D2 PHASER, tubo de ánodo de cobre con longitud de onda de 1.54184 Å y sistema de enfriamiento. El



detector es Lynxeye. Los parámetros programados fueron: ángulo recorrido de 10° a 80° con un paso de 0.02 grados y tiempo de análisis de 0.2 segundos.

Posteriormente se determinó el tamaño de grano cristalino a partir de la ecuación de Scherrer

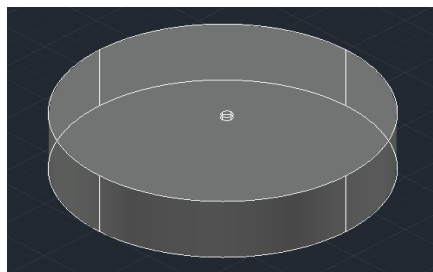
$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

Donde  $t$  es el tamaño de cristalito,  $k$  es una constante igual a 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación en este caso 1.5409 Å,  $\theta$  es el ángulo de Bragg, y  $\beta$  es el ancho medio del pico considerado para el cálculo.

### 5.2.6 Diseño y fabricación de portamuestras

Se diseñó en AutoCAD el portamuestras a fabricar como se muestra en la **Figura 17**. Una vez obtenido el diseño digital, se procedió a elaborar el portamuestras a partir de una varilla de vidrio BK7 de diámetro de 1500 mil. Primeramente, se cortó un trozo del ancho aproximado deseado y se comenzó a esmerilar el diámetro con una piedra de diamante en una centradora de ejes para lentes, hasta llegar a 1324 mil.

Una vez obtenidas las dimensiones mencionadas, se utilizó carburo de silicio 200 como abrasivo en un disco de fierro vaciado para esmerilar y reducir el ancho de la pieza, biselando constantemente hasta llegar a 334 mil. Finalmente, se hizo una concavidad mediante el uso de la fresadora de 8 mil de radio y 1 mil de profundidad en la superficie del portamuestras. La fabricación se realizó en el taller de óptica del CICESE.



**Figura 17.** Diseño del portamuestras por AutoCAD.

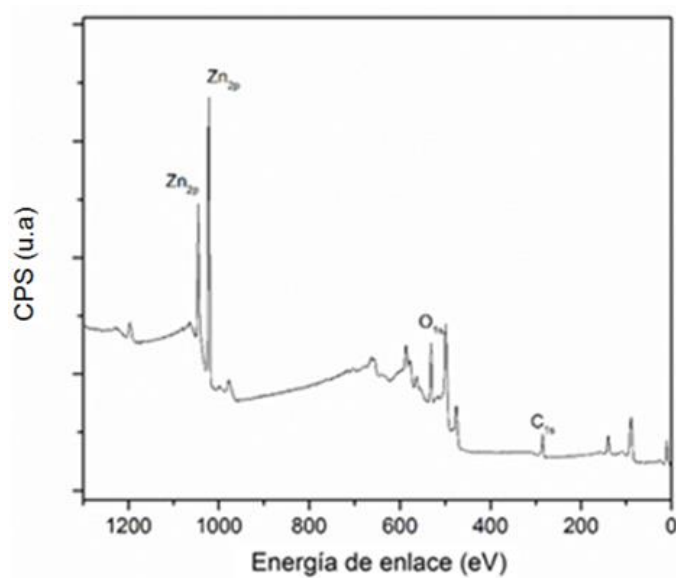
## 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 6.1 Caracterización química de estructuras 1D

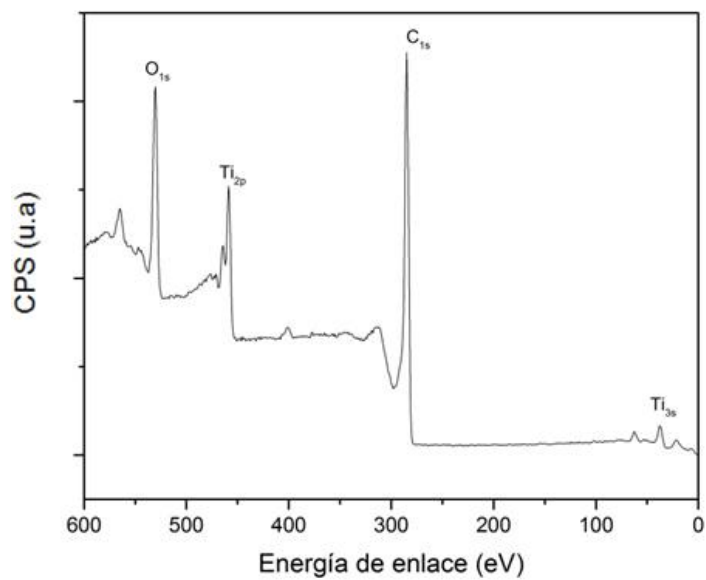
Los espectros obtenidos a partir de la Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X se muestran en las **Figuras 18 y 19**, para los nanotubos de ZnO y TiO<sub>2</sub>, respectivamente. Estos gráficos muestran espectros en cuentas por segundo (u.a.) en función de la energía de enlace en electron volts (eV). En el espectro de XPS de la muestra de nanotubos recubiertos con 100 ciclos de ZnO se puede observar la presencia de los picos relacionados con carbono 1s, oxígeno 1s y zinc 2p, localizados a 286 eV, 532 eV, 1023 eV y 1045 eV, respectivamente; sin la presencia de picos relacionados a impurezas de los precursores químicos utilizados.

Por otra parte, en el espectro de XPS de la muestra recubierta con 100 ciclos de TiO<sub>2</sub> se puede observar la presencia de los picos relacionados con carbono 1s, oxígeno 1s y titanio 2p, localizados a 286 eV, 532 eV y 462 eV, respectivamente, sin la presencia de picos relacionados a impurezas de los precursores químicos utilizados.

Los resultados obtenidos por XPS demuestran que la composición química de los recubrimientos corresponde a los óxidos metálicos deseados.



**Figura 18.** Espectros de XPS de los nanotubos de ZnO.



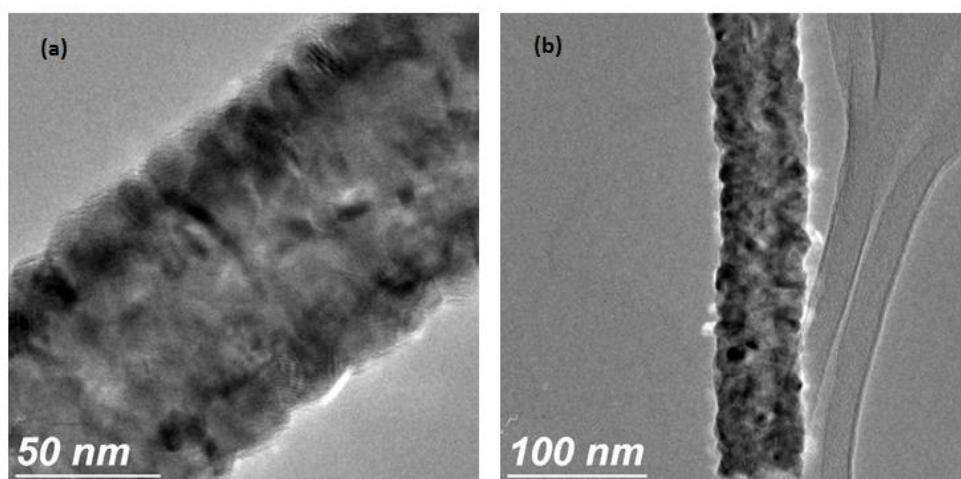
**Figura 19.** Espectros de XPS de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

## 6.2 Caracterización morfológica estructuras 1D

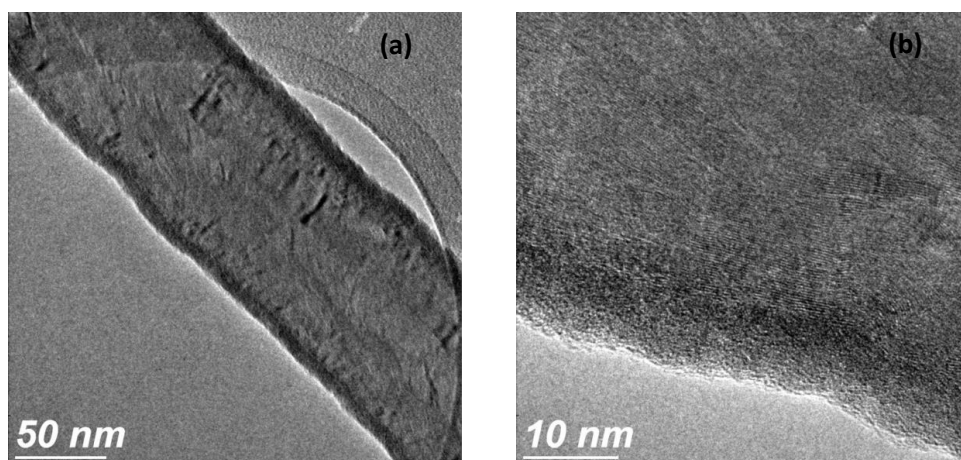
Mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión, se corroboró el crecimiento homogéneo de los óxidos metálicos sobre la superficie de los nanotubos de

carbono. En las imágenes de la **Figura 20** se puede observar un crecimiento homogéneo y conformal de ZnO, con un espesor aproximado de 20 nm. Así mismo, se observa que el recubrimiento de ZnO se encuentra en forma de pequeños granos, lo que sugiere un proceso de cristalización de ZnO.

En la imagen **(a)** de la **Figura 21** se puede observar el depósito de  $\text{TiO}_2$  sobre los MWCNTs. En la imagen **(b)** de la **Figura 21**, se puede distinguir claramente la interfase entre el depósito de  $\text{TiO}_2$  y las paredes del nanotubo de carbono, con un espesor aproximado de 8 nm. A diferencia de los recubrimientos de ZnO sobre los MWCNTs, el recubrimiento se ve continuo y uniforme, sugiriendo un menor grado de cristalinidad de los recubrimientos obtenidos.



**Figura 20.** Imágenes de TEM de los nanotubos de ZnO MWCNT recubiertos a 100 ciclos mediante la técnica de Depósito por Capa Atómica. (a) escala de 50 nm, (b) escala de 10 nm.



**Figura 21.** Imágenes de TEM de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  MWCNT recubiertos a 100 ciclos mediante la técnica de Depósito por Capa Atómica. (a) escala de 50 nm, (b) escala de 10 nm.

### 6.3 Diseño y fabricación del portamuestras

Debido a que la cantidad de muestra que se puede introducir a la cámara de depósito está limitada, sólo una pequeña cantidad de nanotubos de carbono pueden recubrirse durante el proceso. Ésta es una desventaja desde el punto de vista de la caracterización cristalográfica de los recubrimientos, ya que el portamuestras del Difractómetro de Rayos X D2 PHASER requiere de cantidades grandes de polvo (~1 g) para cumplir con las condiciones óptimas de medición y de esta forma evitar que interfiera en el análisis de las muestras realizadas.

Con el objetivo de solucionar este problema, y optimizar la cantidad de muestra necesaria para obtener un patrón de Difracción de Rayos X de fácil interpretación, se optó por diseñar un portamuestras alternativo, el cual no interfiera con el análisis de las muestras.

#### 6.3.1 Proceso de fabricación del portamuestras de vidrio

En la **Figura 22** se muestran algunas fotografías del equipo utilizado y la fabricación del portamuestras, comenzando por esmerilar para reducir su diámetro. En la **Figura 23** se observa como se realizó la concavidad del centro del portamuestras, utilizando la fresadora.



**Figura 22.** Esmerilado del portamuestras de vidrio.



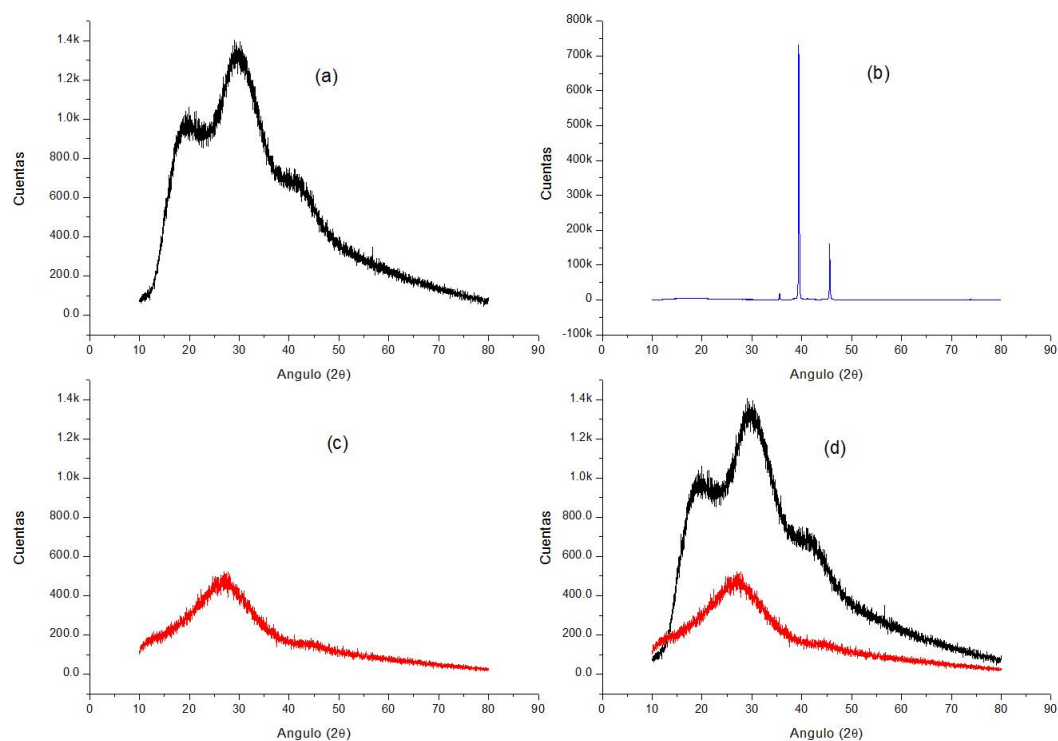
**Figura 23.** Generación de la concavidad en el portamuestras de vidrio a partir del uso de la fresadora.

Los tres tipos de portamuestras utilizados en este trabajo se presentan en la **Figura 24**; la imagen (a) es el portamuestra de Bruker, la (b) y (c) son los portamuestras de aluminio y vidrio, diseñados y fabricados para este trabajo de tesis.

En la **Figura 25** se presentan los patrones de Difracción de Rayos X de los diferentes portamuestras; en la imagen **(a)** de dicha figura se presenta una señal muy intensa entre  $14$  y  $45^\circ$ , la cual interfiere en muestras que presentan picos de difracción poco intensos en esa región. Este patrón amorfo del portamuestras presenta tres lomos, con el principal en el centro, siendo este el más ancho e intenso, oscilando con intensidades de  $1000$  a  $1400$  entre  $23$  y  $37^\circ$ . Los otros dos lomos se presentan con intensidades de  $200$  a  $1000$  y  $200$  a  $700$ , entre  $14$  a  $22^\circ$  y  $38$  a  $45^\circ$ , respectivamente.



**Figura 24.** Portamuestras de (a) Bruker, (b) aluminio, y (c) vidrio.



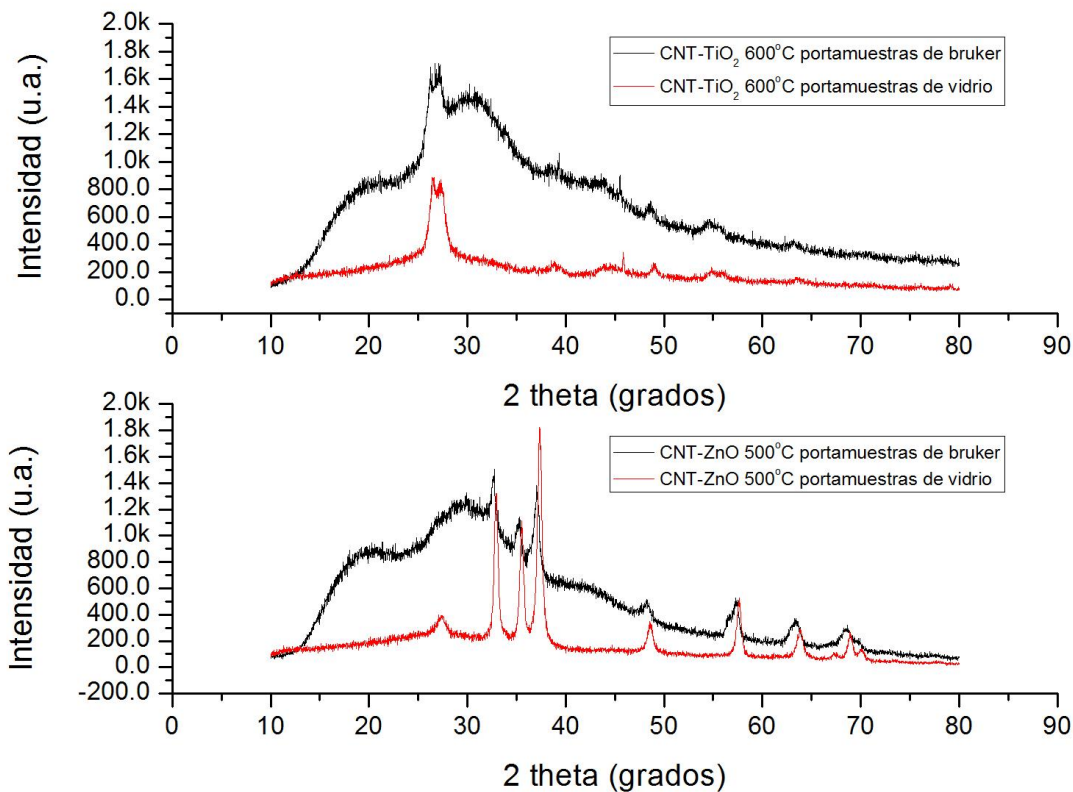
**Figura 25.** Patrones de Difracción de Rayos X de los distintos portamuestras (a) Bruker, (b) aluminio, (c) fabricado de vidrio y (d) comparación entre portamuestras de Bruker y el fabricado de vidrio.

Primeramente, se diseñó y fabricó un portamuestras de aluminio, siendo este un material comúnmente reportado en la literatura como portamuestras para Difracción de Rayos X. Sin embargo, al momento de obtener el patrón de Difracción de Rayos X del portamuestras se observaron varios picos intensos (**Figura 25b**), provenientes de la estructura policristalina del aluminio utilizado para fabricar el portamuestras.

Posteriormente se utilizó una placa de vidrio BK7, debido a que el material es sólido amorfo, presenta bajas intensidades de difracción, y buena resistencia térmica (**Figura 24c**). A diferencia de los portamuestras de Bruker y de aluminio, el portamuestras de vidrio mostró un pico ancho de baja intensidad localizado entre  $10$  y  $40^\circ$  con un máximo de intensidad de 521 e intensidades oscilantes entre 200 a 500 (**Figura 25c**), esto debido a la naturaleza amorfa del vidrio. La Figura 25d muestra la comparación del portamuestras de Bruker y el de vidrio, donde podemos observar que el patrón del portamuestras de vidrio es hasta 3 veces menos intenso que el de Bruker, además de presentar una forma menos compleja.

La comparación de los patrones de Difracción de Rayos X de los nanotubos de carbono recubiertos con  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  tratados térmicamente a  $600$  y  $500^\circ\text{C}$ , respectivamente, se muestran en la **Figura 24**. En esta figura (**24a**) se puede observar que, con el portamuestras de vidrio se obtiene un patrón de Difracción de Rayos X más definido para los CNT- $\text{TiO}_2$ , sin interferencia del portamuestras en los picos ubicados en ángulos bajos, a diferencia del portamuestras de Bruker. De forma similar, en la **Figura 24b** se observa que el patrón de Difracción de Rayos X de los CNT- $\text{ZnO}$ , muestra con mayor claridad las señales de los picos característicos, usando el portamuestras de vidrio, sin presentar interferencia por parte de éste e incluso mostrándose un pico a los  $27^\circ$  que desaparecía completamente con el portamuestras de Bruker.





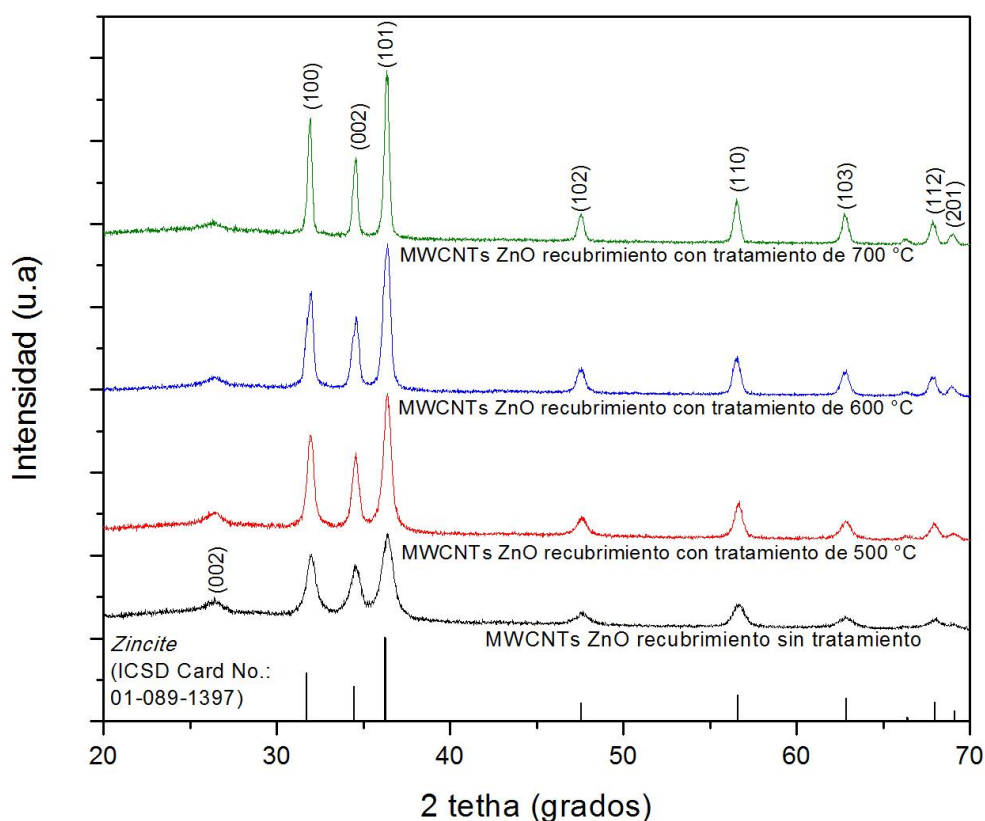
**Figura 26.** Comparación de patrones de Difracción de Rayos X de las muestras de nanotubos de carbono recubiertas con TiO<sub>2</sub> y ZnO obtenidos usando el portamuestras de Bruker y de vidrio.

El portamuestras de vidrio puede utilizarse con cualquier muestra en polvo, con una cantidad aproximada de 10 mg, mientras que el de Bruker se recomienda con el uso de 1 gramo. Esto beneficia a los métodos de síntesis en los que se obtengan pequeñas cantidades de muestra, debido a que si la muestra analizada es mucho menor al gramo recomendado para el portamuestras de Bruker, su patrón amorfo comienza a interferir sobre el patrón de la misma, como se observa en el caso de los nanotubos analizados.

En el mercado existen portamuestras que solucionan esta problemática, conocidos como portamuestras de “ruido cero” o “bajo fondo”, con un costo aproximado de \$140 dólares, los cuales tienen una oblea metálica de silicio monocristalino. Portamuestras de vidrio no se encontraron en venta pero si registrados como utilizados en algunos análisis.

## 6.4 Caracterización estructural de las estructuras 1D

Una vez realizados los tratamientos térmicos a los nanotubos recubiertos de ZnO y  $\text{TiO}_2$ , se evaluaron sus propiedades cristalográficas mediante la Difracción de Rayos X. La **Figura 25** muestra los patrones de difracción de los CNT-ZnO recién sintetizados y tratados térmicamente a 500, 600 y 700 °C en atmósfera de nitrógeno. Los patrones de difracción de rayos X son comparados con el patrón de ZnO en su fase hexagonal wurtzita (ICSD Card No.: 01-089-1397). Como se puede observar en esta figura, los nanotubos de ZnO son cristalinos al ser depositados. Al incrementar la temperatura del tratamiento térmico, se observan picos más agudos, indicando un incremento en el grado de cristalinidad de las muestras. El pico localizado aproximadamente en 26° indica la presencia del plano (002) de la estructura hexagonal del grafito. No se observa la presencia de picos adicionales relacionados con impurezas de otros compuestos.



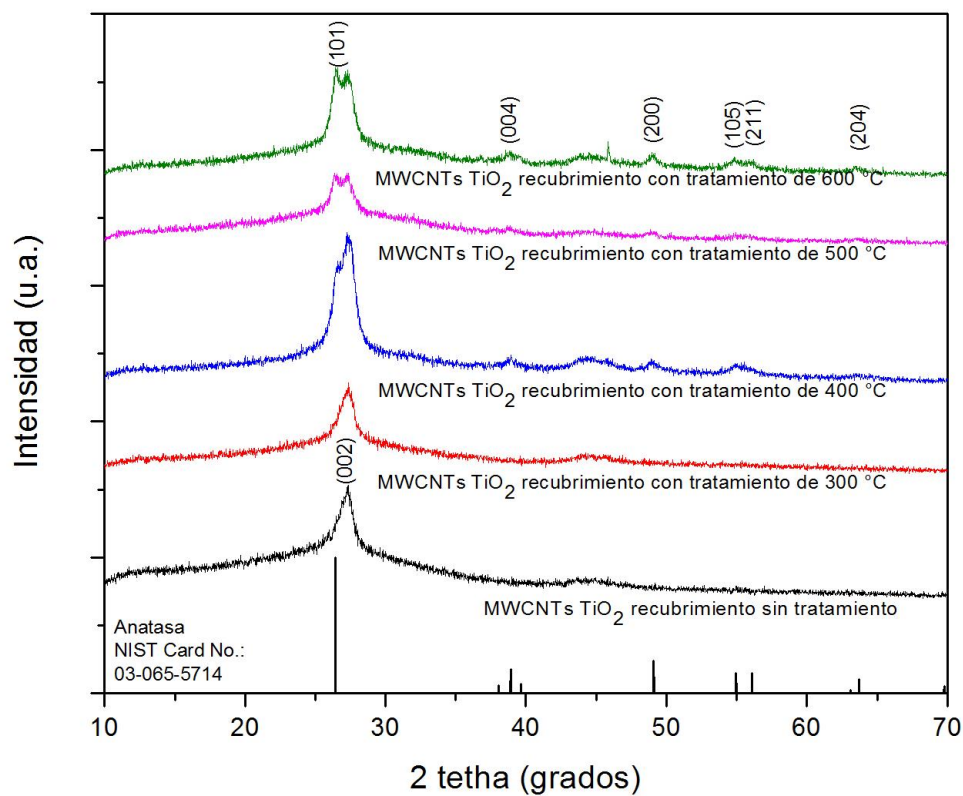
**Figura 27.** Patrones de Difracción de Rayos X de los nanotubos de ZnO recién sintetizados y con tratamiento térmico.

El tamaño de grano cristalino obtenido a partir de la ecuación de Sherrer para los nanotubos de ZnO se muestra en la **Tabla 6**. En esta tabla se puede observar que el tamaño de grano incrementa conforme se aplica un tratamiento térmico de mayor temperatura, aumentando el grado de cristalinidad de los nanotubos.

**Tabla 6.** Tamaño de grano cristalino en nanotubos de ZnO

| Muestras de nanotubos (°C) | Tamaño de cristal $\left(\frac{nm}{rad}\right)$ en los tres principales ángulos de difracción |         |         | Promedio $\left(\frac{nm}{rad}\right)$ |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|----------------------------------------|
|                            | 31.9°                                                                                         | 34.5°   | 36.3°   |                                        |
| 700                        | 16.09                                                                                         | 18.5324 | 13.9591 | 16.1938                                |
| 600                        | 12.232                                                                                        | 13.3653 | 10.4749 | 12.024                                 |
| 500                        | 9.1229                                                                                        | 9.75245 | 6.9327  | 8.6026                                 |
| Sin tratamiento            | 5.5911                                                                                        | 6.5417  | 4.888   | 5.6736                                 |

Los patrones de difracción de los nanotubos de carbono recubiertos con TiO<sub>2</sub>, recién sintetizados y tratados térmicamente a 300, 400, 500 y 600 °C en atmósfera de nitrógeno se muestran en la **Figura 26**. Estos patrones de Difracción de Rayos X se comparan con el patrón de TiO<sub>2</sub> en su fase Anatasa (NIST Card No.: 03-065-5714). Como se puede observar en esta figura, los nanotubos de TiO<sub>2</sub> recién sintetizados presentan picos de Difracción de Rayos X localizados aproximadamente en 26 y 45°, indicando la presencia de los planos (002) y (100) de la estructura hexagonal del grafito. Este resultado indica que el TiO<sub>2</sub> obtenido después de haber hecho el depósito, es amorfo, pues no hay ninguna señal que lo identifique. Al tratar térmicamente la muestra a 300 °C se observa una disminución de los picos de difracción relacionados con los nanotubos de carbono. Al incrementar la temperatura a 400 °C se pueden observar picos a 25.3°, 37.7°, 48° y 47.8° relacionados con el TiO<sub>2</sub> en su fase anatasa. A temperaturas de 500 °C y 600 °C se resuelve mejor el pico principal de Anatasa, en 25°, sobre el pico principal del nanotubo de carbono, 26°, lo que indica un aumento en el grado de cristalinidad de los nanotubos recubiertos con TiO<sub>2</sub>.



**Figura 28.** Comparación de los patrones de Difracción de Rayos X de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> recién sintetizados y tratados térmicamente.

En el caso de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> no fue posible calcular el tamaño de grano cristalino, debido a que la fase cristalina de anatasa no se encuentra definida y su pico principal es opacado por el de los nanotubos de carbono. La atmosfera de nitrógeno en los tratamientos térmicos reduce el punto de degradación de los nanotubos a comparación de una atmosfera de oxígeno o aire.

## 7. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que la técnica de ALD es una técnica confiable para recubrir nanotubos de carbono con óxidos metálicos.

Se obtuvieron estructuras unidimensionales de ZnO y TiO<sub>2</sub>, sin la presencia de impurezas durante el crecimiento de recubrimientos. Como se puede observar en las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión, se obtuvieron recubrimientos homogéneos y conformales de ZnO y TiO<sub>2</sub> con las condiciones de depósito utilizadas.

El portamuestras incluido en el equipo de Difracción de Rayos X D2 PHASER de Bruker, presenta intensa difracción en ángulos bajos, lo cual interfiere en caso de tener poca muestra para analizar. Para solucionar esto se fabricó un portamuestras de vidrio BK7. El portamuestras fabricado presenta una emisión menos intensa, menos ancha y menos compleja, lo cual permite obtener patrones de Difracción de Rayos X más claros y sin interferencia, por lo que permite la visualización de los picos característicos de los material analizados, utilizando una cantidad de muestra menor (~10 mg). Sin embargo, se observa un pequeño desfase en los picos, esto se debe a una posible descalibración del equipo o problemas de diseño del portamuestras.

Al analizar las muestras recubiertas con ZnO se observó que el material depositado presenta cierto grado de cristalinidad, coincidiendo los picos con la fase hexagonal wurtzita del ZnO. A medida que se incrementó la temperatura del tratamiento térmico se observó un incremento en la cristalinidad del material recubierto. Debido a que el pico principal del patrón de difracción de la estructura hexagonal del grafito en los 26° no desaparece completamente, y en los espectros de XPS no disminuye considerablemente el pico de carbono, incluso después del tratamiento térmico más alto, se puede confirmar la presencia de los nanotubos de carbono en las muestras.

En el caso del recubrimiento de nanotubos con TiO<sub>2</sub> se obtiene el óxido amorfo, mostrando sólo los picos relacionados a la estructura hexagonal del grafito. Al realizar tratamientos térmicos a temperaturas mayores de 400 °C se empiezan a observar picos relacionados a la fase Anatasa del TiO<sub>2</sub>, siendo estos más definidos e intensos al incrementar la temperatura del tratamiento térmico.

## 8. REFERENCIAS

1. Wu, X. et al. *Electrochemical synthesis and applications of oriented and hierarchically quasi-1D semiconducting nanostructures*. *Coord. Chem. Rev.* **254**, 1135–1150 (2010).
2. Atkins, J. *Principios de Química: Los caminos del descubrimiento*. (Editorial Medica Panamericana, 2005).
3. Muñoz-Muñoz, F. et al. *The control of thickness on aluminum oxide nanotubes by Atomic Layer Deposition using carbon nanotubes as removable templates*. *Powder Technol.* **286**, 602–609 (2015).
4. Balasubramanian, K. *Biosensors and Bioelectronics Challenges in the use of 1D nanostructures for on-chip biosensing and diagnostics : A review*. *Biosens. Bioelectron.* **26**, 1195–1204 (2010).
5. Wang, Z. L. *Zinc oxide nanostructures : growth , properties and applications*. **829**, (2004).
6. Portele, R. *Eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en aire mediante TiO<sub>2</sub> soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A*. (Universidade de Santiago de Compostela, 2008).
7. Melo, M. E. R. & Rivera, M. H. *Estructura de sólidos amorfos*. **III**, 7–14 (2000).
8. Berchell, D. *Carbón Materials for Advanced Technologies*. Elsevier Sci. 540 (1999).
9. Gonzales-Viñas, W. & Mancini, H. *Ciencia de los materiales*. (Arie, S.A., 2003).
10. Christen, H. R. *Fundamentos de la química general e inorgánica*. (Editorial Reverté, S.A., 1986).
11. Callister, W. D. J. *Ciencia e ingeniería de materiales*. (Editorial Reverté, 2007).
12. Kittel, C. *Introducción a la física del estado sólido*. (Editorial Reverté, S.A., 2003).
13. Fuentes Cobas, L. E. & Fuentes Montero, M. E. *La relación estructura-simetría-propiedades en cristales y policristales*. (Editorial Reverté, 2008).
14. Vázquez, L. & De Ita, A. *Índices de Miller*. (2005).
15. Tipler, P. A. & Mosca, G. *Physics*. (2008).
16. Albert, A. *Electrónica y dispositivos electrónicos*. (Editorial Reverté, S.A., 1962).
17. Vargas, C. *Interacciones fotónicas en películas semiconductoras y su caracterización*. (Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, 2005).
18. Tucci, A. *Radiodiagnostico y Radioterapia*. (Lulu, 2012).
19. Ferrer, A. *Física nuclear y de partículas*. (Universitat de Valencia, 2015).
20. Landau, L. & Lifshitz, E. *Mecánica cuántica no-relativista*. (Editorial Reverté, S. A., 2002).
21. Gómez, M. *Obtención de piezas de SiC por inmersión de preformas de Si en lechos carbonosos*. (Universidad de Santiago de compostela, 2008).
22. Barrow, G. *Química Física para las Ciencias de la Vida*. (Editorial Reverté, S.A., 2006).
23. Einarsrud, M.-A. & Grande, T. *Review: 1D oxide nanostructures from chemical solutions*.

R. Soc. Chem. (2013). doi:10.1039/c3cs60219b

24. García Martínez, J., Abellán, G., Carrillo, A. I. & Linares, N. *Nanomateriales para aplicaciones avanzadas*. Actas 2006-2007 1–10 (2007).
25. Kalpakjian, S. & Schmid, S. *Manufactura, ingeniería y tecnología*. (Pearson Educación, 2002).
26. Cho, S. et al. Ethanol sensors based on ZnO nanotubes with controllable wall thickness via atomic layer deposition, an O<sub>2</sub> plasma process and an annealing process. *Sensors Actuators B Chem.* **162**, 300–306 (2012).
27. Kim, H., Lee, H. B. R. & Maeng, W. J. Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices. *Thin Solid Films* **517**, 2563–2580 (2009).
28. Tiznado, H. et al. Pulsed-bed atomic layer deposition setup for powder coating. *Powder Technol.* **267**, 201–207 (2014).
29. Fan, Z. & Lu, J. G. *Zinc Oxide Nanostructures : Synthesis and Properties*. **5**, (2005).
30. Wang, Z. L. Nanostructures of zinc oxide. 26–33 (2004).
31. Heo, Y. W. et al. ZnO : growth ., *materialstoday* 34–40 (2008).
32. Chen, X. & Mao, S. S. *Titanium Dioxide Nanomaterials : Synthesis , Properties , Modifications , and Applications*. (2007).
33. M, S. & W, C. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Am. Phys. Soc.* **51**, 23–32 (1995).
34. Prasai, B., Cai, B., Underwood, M. K. & Drabold, J. P. L. D. A. Properties of amorphous and crystalline titanium dioxide from first principles. *Springer* (2012). doi:10.1007/s10853-012-6439-6
35. Kandiel, T. A., Feldhoff, A., Robben, L., Dillert, R. & Bahnemann, D. W. Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials : Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts. 2050–2060 (2010). doi:10.1021/cm903472p

## APÉNDICES

### A. Manual corto del uso adecuado del Difractómetro marca Bruker modelo D2 PHASER

#### Equipo

En la **Figura 1** se puede observar el equipo de Difracción de Rayos X Bruker ubicado en el laboratorio de Nanocaracterización de la Universidad Autónoma de Baja California en Ensenada. El equipo es operado a través del programa XRD Difrac.Mensurement release 2009-2013 versión 3.0. Los resultados son analizados mediante el programa Difrac.suite release 2010-2011 versión 1.4.



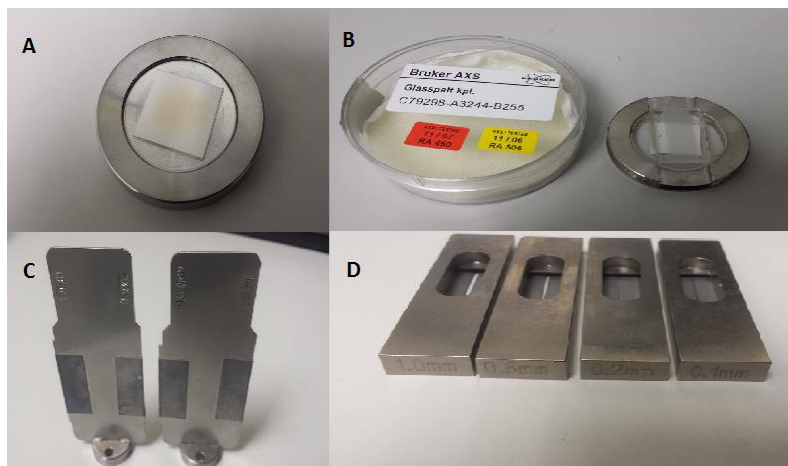
**Figura 1.** Difractómetro D2 PHASER Bruker, vista externa e interna, respectivamente.

#### Material principal del equipo

En la **Figura 2** se puede observar el material que se describe a continuación. El equipo cuenta con: Portamuestras con corindón de referencia, útil para saber si el equipo se encuentra calibrado, esto se hace corriendo un análisis y haciendo una comparación en la base de datos con su ficha cristalográfica; Portamuestras con vidrio, con el cual se puede conocer la potencia actual del tubo de rayos X; Rendijas antidispersión con distintas medidas en mm, se ubica en la parte superior del portamuestras, donde según la disminución en el ángulo de arranque del análisis, la

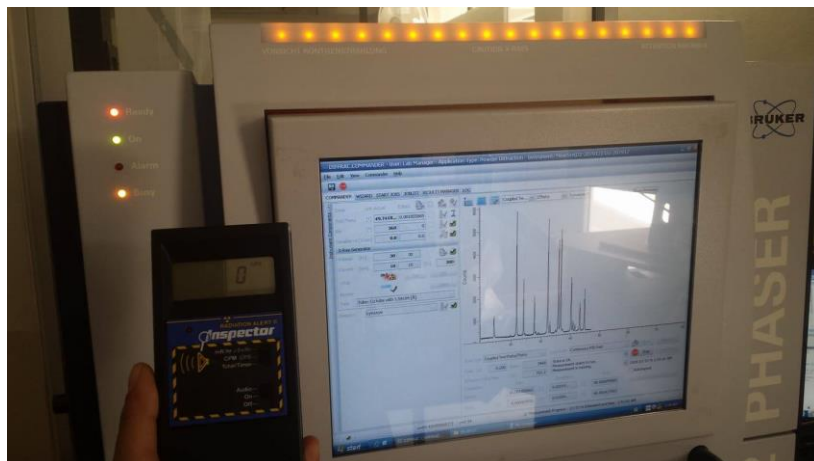


rendija deberá tener una menor separación del portamuestras, pues de esta forma no dejara pasar el excedente de radiación que no interaccione con la muestra y conocido comúnmente como *Slit* o abertura en español, va del lado de la fuente de rayos X, en la rendija de dispersión, con ella se disminuye el área de interacción de la radiación, por lo que se obtienen patrones de difracción con menos ruido y área bajo la curva pero con menor intensidad, por lo que picos poco intensos pueden perderse al usarse aperturas muy pequeñas, por ello se recomienda la de apertura de 0.6 mm para uso general.



**Figura 2.** Principales materiales del equipo de Difracción de Rayos X de UABC.

Para mostrar la seguridad del equipo, se midió la radiación fuera del mismo. Como se observa en la **Figura 3**, se obtuvo 0 cuentas por segundo de Sieverts.



**Figura 3.** Medición de radiación en el cuarto de trabajo, 0 CPS de Sv.

### **Procedimiento para medición de Difracción de Rayos X en el D2 PHASER**

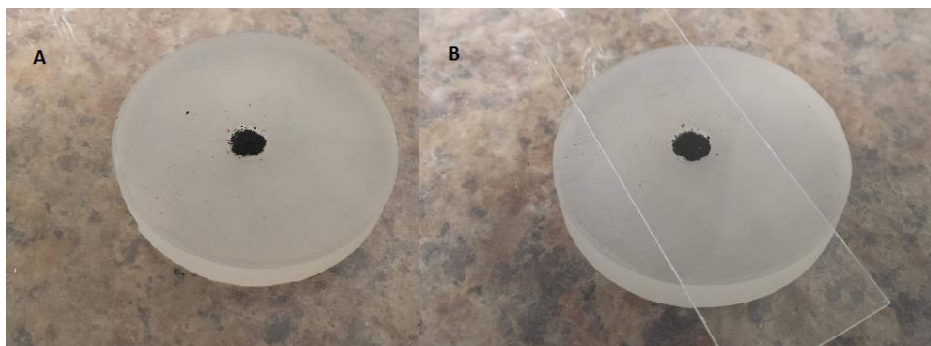
1. Revisar el nivel de refrigerante, en la parte posterior del equipo. El nivel debe estar por arriba del mínimo indicado en la mirilla.
2. Encender el equipo presionando el botón (o switch) de encendido/apagado, ubicado en la parte posterior izquierda del equipo. Una vez encendido deben iluminarse el led de On y parpadeando el de Alarm, ubicados en el frente del equipo.
3. Ingresar lleva de permiso de los rayos X, que se muestra en la **Figura 4**.



**Figura 4.** Llave de permiso necesaria para encender la radiación del difractómetro de rayos X y USB con la licencia de la base de datos cristalográfica de Difrac.suite release 2010-2011 versión 1.4.

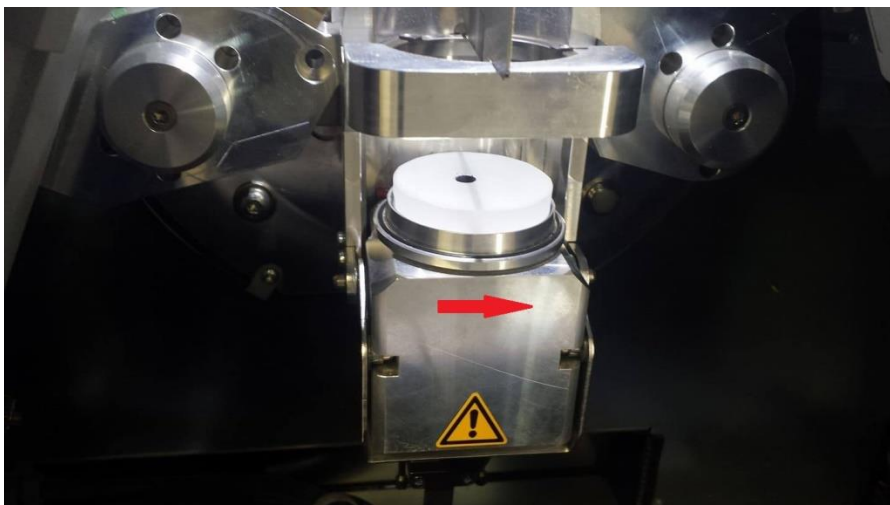
4. Una vez encendido el equipo abrir el programa Difrac.Masurement .

5. Preparar la muestra utilizando el portamuestras de la marca Bruker o el portamuestras de vidrio, según la necesidad y volumen de muestra con la que se cuente. Para ello, se llena y distribuye con ayuda de una espátula y/o portaobjetos, buscando que cubra bien y de manera homogénea el volumen del portamuestras, para ello se pondrá un portaobjetos sobre el portamuestras y “alisará” como se muestra en la **Figura 5**, buscando dejar la muestra al ras de la superficie del portamuestra y con el fin de no orientar los cristalitos (Es necesario que la muestra no sobresalga ni quede abajo del nivel del portamuestras para que se cumpla la ley de Bragg y la medición sea correcta).



**Figura 5.** Distribución de la muestra en el portamuestras de vidrio. A) Muestra ubicada sobre el volumen destinado en el portamuestras de vidrio, sobresaliendo un poco en el eje vertical. B) Uso de portaobjetos para presionar la muestra y dejarla al nivel.

6. Ingresar el portamuestras a la cámara de análisis del difractómetro, si se trata del portamuestras de vidrio el portamuestras debe ir ubicado lo más pegado posible a la derecha, como se observa en la **Figura 6**. Esto con la finalidad de que quede asegurado y con su concavidad viendo al lado contrario (lado izquierdo).



**Figura 6.** Portamuestras de vidrio colocado dentro del difractómetro. Posicionado hacia donde apunta la flecha y con la ubicación de la muestra apuntando hacia el lado contrario.

7. Cerrar cámara y girar la llave de seguridad de radiación.
8. Programar las condiciones de medición del análisis de difracción de rayos X: a) Intervalo de ángulo  $2\theta$ , b) Incremento en el recorrido del ángulo, c) Tiempo de análisis en cada incremento, d) Potencia y corriente (30 kV y 10 mA en el tubo de rayos X). Aunque los últimos dos, no se modifican.
9. Correr la medición, verificando que se enciendan las luces superiores que indican el encendido de los rayos X, y los leds del lado izquierdo excepto el de alarma.
10. Una vez terminada la medición, terminar la medición eligiendo la opción STOP, del programa. Enseguida, seleccionar la opción de apagar los rayos X, en el botón X rays OFF.
11. Finalmente, guardar el resultado del experimento, dando click en el ícono del disco y eligiendo “save experiment”. Escribir el nombre de la muestra en la carpeta correspondiente y guardar.
12. Repetir desde el paso número 1, al comenzar una nueva medición.
13. Limpiar el portamuestras, los materiales y el área de trabajo. Guardar el material utilizado.
14. Salir del software en la opción de “File” y luego “Exit”.
15. Apagar la computadora desde el botón de Windows y después apagar en el botón de encender/apagar de la parte posterior del equipo.

### Tarjeta cristalográfica de ZnO Fase Wurtzita

**Figura 9.** Tarjeta de zincita número 01-089-1397.

| Formula                                                     |         | Ti O2          |   | d       | 2θ      | I   | h | k | l  |
|-------------------------------------------------------------|---------|----------------|---|---------|---------|-----|---|---|----|
| Name                                                        |         | Titanium Oxide |   | 3,51690 | 25,304  | 999 | 1 | 0 | 1  |
| Name (mineral)                                              |         | Anatase, syn   |   | 2,43085 | 36,949  | 56  | 1 | 0 | 3  |
| Name (common)                                               |         |                |   | 2,37850 | 37,793  | 175 | 0 | 0 | 4  |
|                                                             |         |                |   | 2,33256 | 38,566  | 71  | 1 | 1 | 2  |
|                                                             |         |                |   | 1,89250 | 48,037  | 238 | 2 | 0 | 0  |
|                                                             |         |                |   | 1,70006 | 53,886  | 148 | 1 | 0 | 5  |
|                                                             |         |                |   | 1,66653 | 55,061  | 146 | 2 | 1 | 1  |
|                                                             |         |                |   | 1,49330 | 62,107  | 23  | 2 | 1 | 3  |
|                                                             |         |                |   | 1,48092 | 62,685  | 103 | 2 | 0 | 4  |
|                                                             |         |                |   | 1,36421 | 68,756  | 49  | 1 | 1 | 6  |
|                                                             |         |                |   | 1,33820 | 70,287  | 49  | 2 | 2 | 0  |
|                                                             |         |                |   | 1,27917 | 74,053  | 4   | 1 | 0 | 7  |
|                                                             |         |                |   | 1,26470 | 75,046  | 74  | 2 | 1 | 5  |
|                                                             |         |                |   | 1,25072 | 76,033  | 20  | 3 | 0 | 1  |
|                                                             |         |                |   | 1,18925 | 80,740  | 3   | 0 | 0 | 8  |
|                                                             |         |                |   | 1,17230 | 82,156  | 5   | 3 | 0 | 3  |
|                                                             |         |                |   | 1,16628 | 82,672  | 35  | 2 | 2 | 4  |
|                                                             |         |                |   | 1,16074 | 83,154  | 15  | 3 | 1 | 2  |
|                                                             |         |                |   | 1,05979 | 93,245  | 5   | 2 | 1 | 7  |
|                                                             |         |                |   | 1,05152 | 94,203  | 17  | 3 | 0 | 5  |
|                                                             |         |                |   | 1,04344 | 95,162  | 19  | 3 | 2 | 1  |
|                                                             |         |                |   | 1,01815 | 98,325  | 11  | 1 | 0 | 9  |
|                                                             |         |                |   | 1,00694 | 99,812  | 7   | 2 | 0 | 8  |
|                                                             |         |                |   | 0,99659 | 101,237 | 5   | 3 | 2 | 3  |
|                                                             |         |                |   | 0,95531 | 107,478 | 24  | 3 | 1 | 6  |
|                                                             |         |                |   | 0,94625 | 108,988 | 12  | 4 | 0 | 0  |
|                                                             |         |                |   | 0,92467 | 112,827 | 2   | 3 | 0 | 7  |
|                                                             |         |                |   | 0,91917 | 113,868 | 22  | 3 | 2 | 5  |
|                                                             |         |                |   | 0,91375 | 114,918 | 13  | 4 | 1 | 1  |
|                                                             |         |                |   | 0,89644 | 118,472 | 35  | 1 | 1 | 10 |
|                                                             |         |                |   | 0,89644 | 118,472 | 35  | 2 | 1 | 9  |
|                                                             |         |                |   | 0,88894 | 120,117 | 6   | 2 | 2 | 8  |
|                                                             |         |                |   | 0,88180 | 121,749 | 5   | 4 | 1 | 3  |
|                                                             |         |                |   | 0,87923 | 122,354 | 15  | 4 | 0 | 4  |
|                                                             |         |                |   | 0,87685 | 122,921 | 10  | 3 | 3 | 2  |
|                                                             |         |                |   | 0,84635 | 131,050 | 20  | 4 | 2 | 0  |
|                                                             |         |                |   | 0,84317 | 132,007 | 5   | 1 | 0 | 11 |
|                                                             |         |                |   | 0,83081 | 135,996 | 3   | 3 | 2 | 7  |
|                                                             |         |                |   | 0,82680 | 137,390 | 19  | 4 | 1 | 5  |
|                                                             |         |                |   | 0,81257 | 142,878 | 1   | 4 | 0 | 6  |
|                                                             |         |                |   | 0,81028 | 143,851 | 7   | 3 | 0 | 9  |
| Lattice:                                                    |         | Tetragonal     |   |         |         |     |   |   |    |
| S.G.:                                                       |         | I41/amd (141)  |   |         |         |     |   |   |    |
| Mol. weight =                                               |         | 79.9           |   |         |         |     |   |   |    |
| Volume [CD] =                                               |         | 136.3          |   |         |         |     |   |   |    |
| Dx =                                                        |         |                |   |         |         |     |   |   |    |
| Dm =                                                        |         |                |   |         |         |     |   |   |    |
| I/for =                                                     |         | 5,040          |   |         |         |     |   |   |    |
| a =                                                         | 3.78500 | alpha =        |   |         |         |     |   |   |    |
| b =                                                         |         | beta =         |   |         |         |     |   |   |    |
| c =                                                         | 9.51400 | gamma =        |   |         |         |     |   |   |    |
| a/b =                                                       | 1.00000 | Z =            | 4 |         |         |     |   |   |    |
| c/b =                                                       | 2.51361 |                |   |         |         |     |   |   |    |
| NIST M&A collection code: A 50857 ST1243 1                  |         |                |   |         |         |     |   |   |    |
| Sample Preparation: Commercial pigmentary material was used |         |                |   |         |         |     |   |   |    |
| Calculated Pattern Original Remarks: Anatase-synthetic      |         |                |   |         |         |     |   |   |    |
| Temperature Factor: TF: Isotropic TF given by author        |         |                |   |         |         |     |   |   |    |
| Unit Cell Data Source: Powder Diffraction                   |         |                |   |         |         |     |   |   |    |
| Structure                                                   |         |                |   |         |         |     |   |   |    |
| Publication: J. Am. Chem. Soc.                              |         |                |   |         |         |     |   |   |    |
| Detail: volume 77, page 4708 (1955)                         |         |                |   |         |         |     |   |   |    |
| Authors: Cromer, D.T., Herrington, K.                       |         |                |   |         |         |     |   |   |    |

7