



**Universitat de les
Illes Balears**

Facultat de Ciències

Memòria del Treball de Fi de Grau

FABRICACIÓ DE NANOFILS D'ÒXID DE ZINC PER A LA SEVA UTILITZACIÓ EN APLICACIONS NANOELECTRÒNIQUES

Antonia Fullana Sánchez

Grau de Física

Any acadèmic 2017-18

Treball tutelat per Maria Concepció Seguí Palmer
Departament de Física

S'autoritza la Universitat a incloure aquest treball en el Repositori Institucional per a la seva consulta en accés obert i difusió en línia, amb finalitats exclusivament acadèmiques i d'investigació	Autor		Tutor	
	Sí	No	Sí	No
	X		X	

Paraules clau del treball:
Nanocristall, precursor, hidrotèrmic, substrat

ÍNDIX

1. INTRODUCCIÓ	4
1.1 Cristalls d'òxid de zinc	4
1.2 Formes de les nanoestructures de ZnO	4
1.3 Estructures que adopta ZnO	5
1.4 Camps d'aplicació dels nanocristalls de ZnO	6
1.4.1 Convencionals	6
1.4.1.1 <i>Indústria de la goma</i>	6
1.4.1.2 <i>Indústria farmacèutica i cosmètica</i>	7
1.4.1.3 <i>Indústria tèxtil</i>	7
1.4.1.4 <i>Construcció</i>	7
1.4.1.5 <i>Altres aplicacions</i>	7
1.4.2 Intel·ligents	8
1.4.2.1 <i>Indústria electrònica</i>	8
1.4.2.2 <i>Fotocatàlisi</i>	8
1.4.2.3 <i>Criminologia</i>	8
1.5 Mètodes per obtenir els cristalls d'òxid de zinc	9
1.5.1 Mètode hidrotèrmic	9
1.6 Objectius	9
2. EXPERIMENTACIÓ	9
2.1 Síntesi dels nanocristalls d'òxid de zinc	9
2.1.1 Elaboració de la capa llavor	10
2.1.2 Etapa de creixement dels cristalls	11
3. ANÀLISI I OBSERVACIÓ	13
3.1 Difracció de raigs X	13
3.2 Microscòpia Electrònica d'Escombratge (SEM)	14
4. RESULTATS	15
4.1 Condicions Experimentals	15
4.2 Determinació de l'estructura cristal·lina	17
4.2.1 Difractogrames de Raigs X	17
4.3 Determinació de la morfologia i densitat d'ocupació dels cristalls	21
4.3.1 Imatges del SEM	21
4.4 Reproducció dels resultats	23
4.5 Anàlisi dels resultats	24
4.5.1 Paper de la dissolució precursora	25
4.5.2 Funció del substrat	26
4.5.3 Temperatura i temps de síntesi en l'etapa de creixement	26
4.5.4 Efectes del pH	27
5. CONCLUSIONS	28
6. TREBALL FUTUR	30
7. REFERÈNCIES	30

1. INTRODUCCIÓ

1.1 Cristalls d'òxid de zinc

Els materials nanoestructurats són un tema rellevant en la ciència tant bàsica com aplicada [1], i són objecte d'estudi intensiu a les darreres dècades [2]. En particular, diferents grups d'investigadors han explorat diverses estratègies per sintetitzar nanocristalls d'òxid de zinc (ZnO) [3], ja que presenta un conjunt de propietats físiques i químiques que el fan interessant per a un ampli rang d'aplicacions [2,3]; es pot dir que és un material multifuncional [4].

Els distints mètodes per produir aquests cristalls els confereixen de mides, formes i estructures diferents [5]. D'altra banda, la varietat d'estructures que adopta ZnO i la gran quantitat de propietats que té, el fan un material amb moltes aplicacions en el camp de la nanotecnologia [5]. Aquest és un camp emergent i altament interdisciplinari; entre altres aspectes, presenta l'habilitat de manipular la matèria a escala atòmica [2].

Una avantatge del ZnO és la seva baixa toxicitat, i que és biocompatible i biodegradable [4,5]. Les nanopartícules d'òxid de zinc tenen majors efectes antimicrobians que les nanopartícules d'altres òxids metàl·lics [2].

Entre les característiques de l'òxid de zinc es troba que és un material semiconductor del grup II-VI, amb alta estabilitat química, alt coeficient d'acoblament electroquímic, ampli rang de radiació d'absorció i fotoestabilitat alta. Té, a més, elevada energia de lligam (60meV) i alta estabilitat tèrmica i mecànica a temperatura ambient. Amb un rang de resistivitat ampli (10^{-4} - 10^{12} $\Omega\cdot\text{cm}$) [4,5].

L'òxid de zinc té també una àmplia energia de banda, 3.37 eV, el que correspon per la llei de Planck amb una longitud d'ona d'uns 368 nm, just per davall de la radiació blava; concretament, a la zona de l'ultravioleta (UV). El que significa que absorbeix la llum UV i, en canvi, reflexa tot l'espectre visible; aquesta propietat el confereix d'un color blanc [6].

La construcció de nanoestructures semiconductores amb una bona ordenació i morfologia és essencial perquè siguin útils en aplicacions tecnològiques i científiques [1].

1.2 Formes de les nanoestructures de ZnO

Els nanocristalls que es poden obtenir aplicant els mètodes que comentarem més endavant tenen formes diverses; algunes són en forma de flor, barra, agulla, esfera, etc [4].

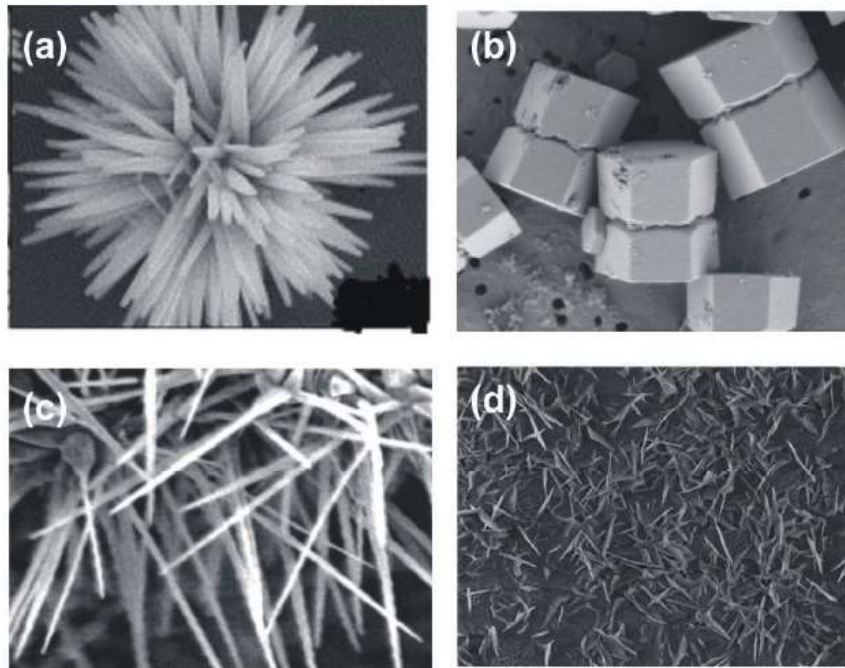


Figura 1. Exemples d'estructures que forma ZnO: Flor (a), barra (b), agulla (c) i (d) estretes de la bibliografia [4].

1.3 Estructures que adopta ZnO

L'estructura cristal·lina que presenta el ZnO segons la disposició dels àtoms és la wurtzita (ZnS); en concret, zincita (ZnO) que és isoestructural amb la primera [4].

L'estructura tipus wurtzita és una estructura hexagonal de màxim empaquetament d'anions, ocupant els cations la meitat dels forats tetraèdrics [7]. De manera que, la zincita consisteix en tetraedres formats per un àtom de Zn i 4 àtoms de O, orientats en la mateixa direcció [8]. És a dir, té un empaquetat compacte AB d'àtoms de O en el que el Zn ocupa els forats tetraèdrics [9]. D'altra banda, la zincita és un mineral que es pot trobar en la naturalesa però amb certes impureses que afecten al seu color [6].

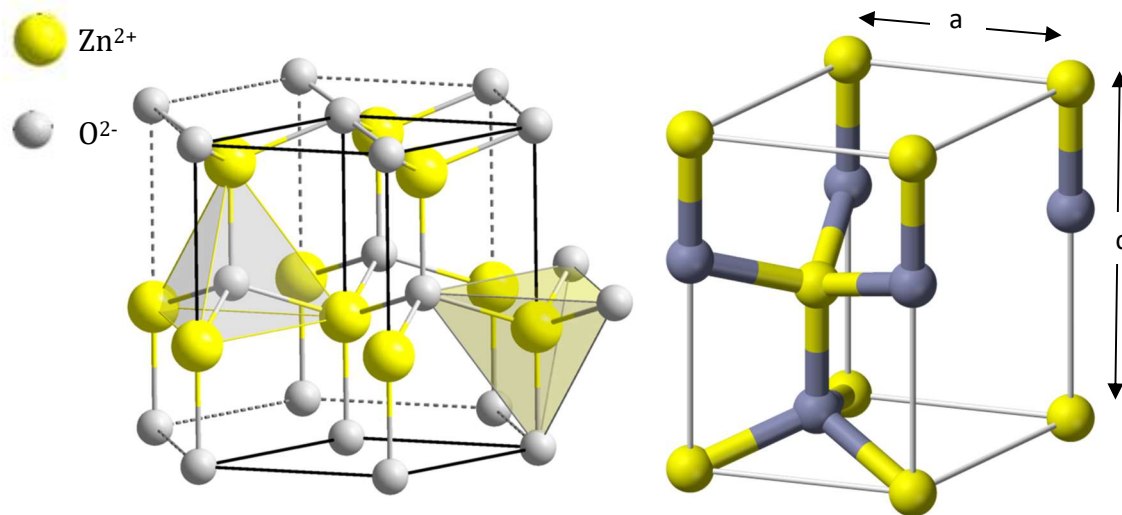


Figura 2. A l'esquerra, està representada l'estructura de la wurtzita on els àtoms grans de color groc són Zn²⁺ i els àtoms petits i grisos són O²⁻. Es pot observar els empaquetaments AB, així com els tetraedres que formen [10]. A la dreta, es presenta la cel·la unitat de la wurtzita; les distàncies entre àtoms a i c són els paràmetres de xarxa de l'estructura hexagonal [11].

1.4 Camps d'aplicació dels nanocristalls de ZnO

Les aplicacions dels nanocristalls de ZnO són molt àmplies i es poden classificar en convencionals i intel·ligents (smart).

1.4.1 Convencionals

Són les aplicacions d'ús industrial.

1.4.1.1 Indústria de la goma

És empleat com a farciment en distints casos. Si s'afegeixen farciments de conductivitat tèrmica a la silicona pura es pot millorar la seva conductivitat tèrmica, que és relativament baixa, mantenint la seva elevada resistència elèctrica amb poca quantitat de farciment [4].

També serveix com a agent de reticulació (entrecruament) per elastòmers carboxilats i per produir vulcanitzats amb gran força de tensió, resistència a la ruptura, duresa i histèresi. Alguns inconvenients són la prematura vulcanització (scorch), la poca flexibilitat i l'alta compressibilitat. Cal destacar que els vulcanitzats d'elastòmer de nitril carboxilat entrecruats amb òxid de zinc mostren la capacitat d'ésser termocontraïble [4].

A més, l'òxid de zinc es pot utilitzar com a agent de curat en l'obtenció de neoprè [4].

1.4.1.2 Indústria farmacèutica i cosmètica

L'òxid de zinc s'aplica en medicines degut a les seves propietats antibacterianes, desinfectants i secants. Se solia administrar oralment per inhibir els efectes de l'epilèpsia i la diarrea. Avui en dia, el trobem a cremes i ungüents ja que accelera la cicatrització de ferides, el que fa que sigui utilitzat en substàncies dermatològiques contra la inflamació i la picor. En altes concentracions té un efecte de descamació. A més, s'usa en supositoris, pastes dentals i empastaments provisionals [4].

També s'utilitza en productes nutritius i en suplementes dietètics per aportar la quantitat de zinc essencial en la dieta [4].

S'afegeix als protectors solars ja que absorbeix les radiacions UVA i UVB, a més de que així es frega i s'absorbeix més fàcilment a la pell i no la irrita [4].

1.4.1.3 Indústria tèxtil

Molts de científics han estat treballant en teixits que repel·leixen l'aigua, bloquegen la radiació UV i s'autonetegen.

1.4.1.4 Construcció

A part de les aplicacions mencionades anteriorment, l'òxid de zinc s'utilitza en altres branques de la indústria, com és la producció de formigó. Afegir ZnO millora el temps del procés, la resistència del material a l'acció de l'aigua, retarda l'enduriment i el tremp, la blancor i la força final del ciment [4].

1.4.1.5 Altres aplicacions

ZnO reacciona amb silicats per produir silicats de zinc que són resistents a l'aigua i al foc i són adhesius, per aquestes raons són utilitzats com a aglutinants en pintures, per adherir els distints elements colorants, i en la unió de ciments [4].

En la producció de tinta tipogràfica dóna gran fluïdesa, ombra pura, alta durabilitat, millor poder de cobriment i evita l'enfosquiment. En pigments proporciona brillantor [4].

S'afegeix a productes alimentaris, com els cereals com a font de zinc. Per la propietat antifúngica, ZnO s'usa en el procés de producció i envasament de productes carnis i vegetals. Per aquesta mateixa propietat, s'afegeix també als fungicides i als fertilitzants artificials [4].

També és un ingredient en els filtres dels cigarrets, ja que elimina quantitats significatives de HCN i H₂S del fum del tabac sense produir olor. A més, elimina sofre i els seus components de diversos líquids i gasos. S'utilitza com a additiu en olis lubricants d'automòbils, reduint-ne el consum i la corrosió per oxigen [4].

1.4.2 Intel·ligents

Aquest apartat inclou els usos dirigits a la investigació i al desenvolupament tecnològic. Aquest tipus d'aplicacions requereixen de formes nanoestructurades.

1.4.2.1 Indústria electrònica

L'òxid de zinc és un semiconductor i, per tant, té diverses aplicacions en electrònica. Pot ser utilitzat en fotoelectrònica, equipament electrònic, en aparells que emeten ones acústiques superficials, en emissors de camp, en sensors, en làsers UV i en cèl·lules solars [4].

L'òxid de zinc experimenta el fenomen de la luminescència (en concret, la fotoluminescència, que consisteix en l'emissió de llum sota l'exposició de radiació electromagnètica). Això permet que es pugui emprar en equipament FED (field emission display, pantalla d'emissió de camp) com poden ésser els televisors [4].

També és un material amb alta conductivitat i que mostra una excel·lent permeabilitat per raigs visibles, el que el fa apte per a la producció de elèctrodes permeables a la llum en bateries solars [4].

És empleat en sensors de gasos, generalment per detectar CO o CO₂ en mines o en sistemes d'alarmes [4].

Altres usos serien com a protector contra raigs, per protegir línies d'alta tensió i en equipament elèctric donant protecció contra sobrecàrregues de tensió atmosfèriques i de xarxa, a més de la producció de varistors i memristors [4].

Un Memristor és un dispositiu de memòria de dos terminals que relaciona de forma no lineal la càrrega elèctrica i el flux magnètic. La seva importància resideix en el fet que la seva resistència no és constant, sinó que depèn del corrent que ha fluït a través d'ell prèviament, és a dir, la càrrega elèctrica que l'ha travessat, i la direcció que portava, en el passat. El memristor recorda la resistència més recent fins que torna a ser connectat [12]. Una possible estructura del memristor seria metall-aïllant-metall, i l'òxid de zinc és un bon exemple de capa intermèdia usada per fabricar memristors.

1.4.2.2 Fotocatàlisis

En presència d'un fotocatalitzador, un contaminant orgànic pot ser oxidat immediatament. S'han realitzat estudis on s'ha demostrat que nanoestructures d'òxid de zinc poden desinfectar aigua contaminada amb E. coli il·luminant-la amb llum UV [4].

1.4.2.3 Criminologia

L'òxid de zinc és empleat en criminologia en anàlisi d'empremta dactilar.

1.5 Mètodes per obtenir els cristalls d'òxid de zinc

S'han elaborat diverses tècniques per produir cristalls d'òxid de zinc, alguns exemples són el procés mecanoquímic, el de precipitació, el de sol-gel, l'hidrotèrmic, el solvotèrmic, les microemulsions, etc [4].

En aquest estudi, s'ha optat per utilitzar un mètode hidrotèrmic. Entre els avantatges que ens proporciona aquest mètode es troba poder sintetitzar els cristalls a baixes temperatures i l'obtenció d'un producte amb alt nivell de puresa i un grau de cristal·lització elevat [4]. A més, és una opció còmode i econòmica per elaborar grans quantitats de nanofils ben arranjats [1].

1.5.1 Mètode hidrotèrmic

Consisteix en encaletir, per ones microones, amb un calefactor, etc; una dissolució en un medi aquós i deixar-la refredar. D'aquesta manera es formen nuclis de cristalls, que componen una capa llavor, i que creixeran posteriorment [4]. En aquest cas, s'ha utilitzat una dissolució precursora per crear aquests nuclis cristal·lins encaletint-la per efecte Joule i una segona dissolució per fer el creixement dels cristalls [13]. La diversitat de formes i dimensions de les nanoestructures depèn dels components de la dissolució precursora, del substrat, de la temperatura i del temps de síntesi [4].

1.6 Objectius

L'objectiu principal d'aquest treball és estudiar les condicions òptimes per al creixement dels nanocristalls de ZnO (òxid de zinc):

- Paper de la dissolució precursora (la capa llavor) i relació entre la intensitat de corrent aplicada i la temperatura assolida.
- Temperatura i temps de síntesi en l'etapa de creixement.
- Tipus de substrat on es produeix el creixement.

Un altre aspecte important a resoldre és la caracterització de l'estructura de les mostres obtingudes:

- Difracció de raigs X per determinar l'estructura cristal·lina.
- Microscòpia electrònica d'escombratge (Scanning Electron Microscopy, SEM) per determinar la mida i la morfologia de les mostres.

2. EXPERIMENTACIÓ

2.1 Síntesi dels nanocristalls d'òxid de zinc

Com s'ha explicat anteriorment, el procediment utilitzat per sintetitzar els cristalls de ZnO és un mètode hidrotèrmic dividit en dues etapes: la primera la creació d'una capa llavor i la segona el creixement dels nanocristalls [13].

2.1.1 Elaboració de la capa llavor

En la primera etapa de l'experiment, s'elegeix un substrat sobre el qual es formaran els nuclis cristal·lins, és a dir, on es generarà la capa llavor [13]. L'elecció del substrat és molt important pel creixement dels cristalls ja que trobar la coincidència dels paràmetres de xarxa i de l'estructura cristal·lina entre el substrat i els cristalls afecta enormement al comportament del creixement conduït, llavors, a unes propietats estructurals, elèctriques i òptiques distintes. La seva incompatibilitat induïx a tensions de diferents tipus amb diversos graus; una gran tensió condueix a la generació d'un major grau de desordre. Això produeix alteracions principalment a través de l'increment en la densitat límit del nanocristall i, per consegüent, es dona la disminució de la mida dels cristalls [14]. En aquest estudi, s'han emprat substrats d'aliatges metàl·lics i de plàstic sense tenir coneixement de la compatibilitat dels paràmetres de xarxa amb l'estructura dels cristalls.

Aquest substrat se submergeix en una dissolució 0,1M de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (acetat de zinc dihidratat) en aigua destil·lada i s'encalenteix per efecte joule, és a dir, se li passa una intensitat de corrent elèctric fins que assoleix una certa temperatura propícia per a la creació de nuclis cristal·lins d'òxid de zinc. Aquestes immersions (o banys) es repeteixen en intervals de temps elegits segons el calor transferit al substrat, sense tenir en compte les pèrdues d'energia [13].

El muntatge experimental d'aquesta etapa consisteix en un recipient que conté la dissolució precursora (1), un circuit elèctric en sèrie amb una font de tensió (2), un amperímetre (3) i el substrat (4), que fa la funció de resistència, a més d'un suport amb pinces (5) i cables (6) [13].

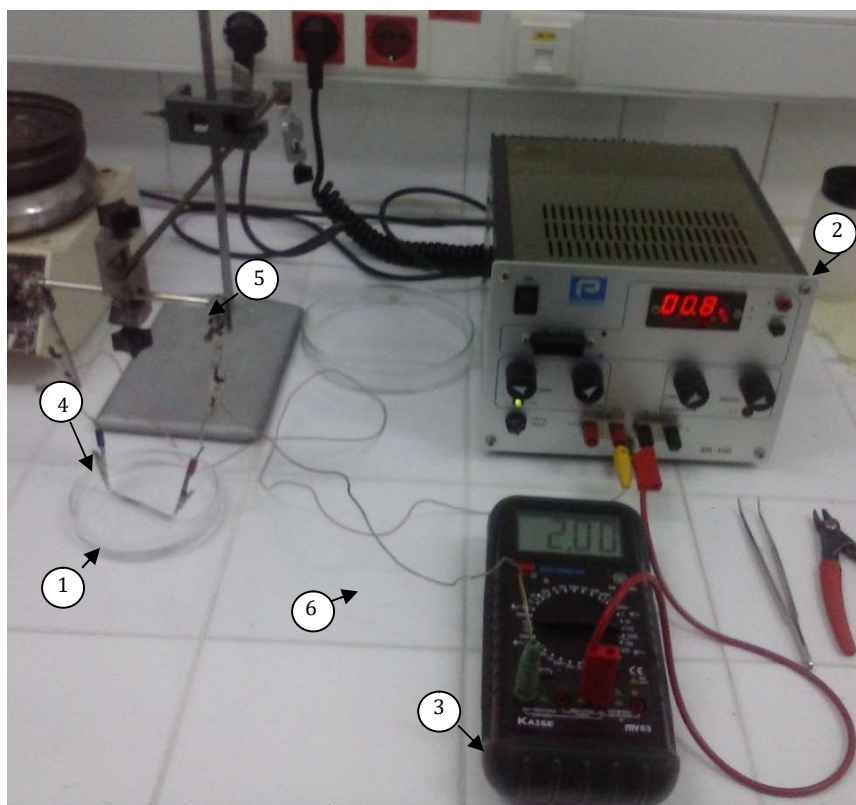
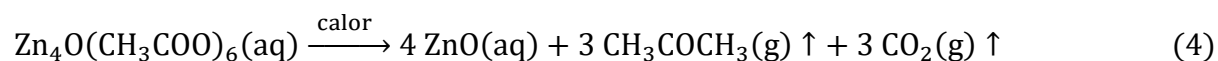
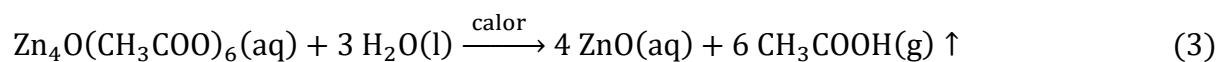
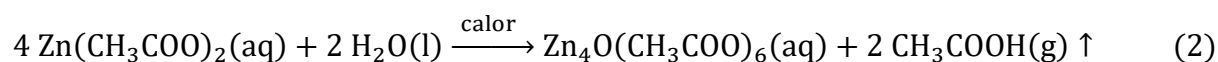
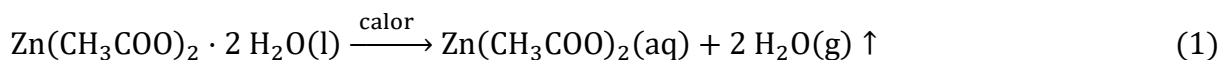


Figura3. Muntatge experimental de l'etapa de creació de nuclis cristal·lins [15].

Les reaccions químiques que es duen a terme en aquest procés de formació de la capa llavor són:



L'aigua és alliberada a partir dels 50 °C, que correspon a l'equació (1). Altres productes gasosos, com el diòxid de carboni, l'acetona i l'àcid acètic apareixen quan la temperatura arriba als 200 °C, (2)-(4). A mesura que la temperatura s'incrementa es van formant els nuclis d'òxid de zinc [16].

2.1.2 Etapa de creixement dels cristalls

En aquesta part de l'experiment, el substrat és submergit en una dissolució de concentració 0,02M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrat de zinc hexahidratat) amb HMTA (hexametilentetramina, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) en aigua destil·lada. I és encalientit fins una temperatura constant elegida d'un interval d'uns 50°C a uns 75°C durant un temps mínim de 6 hores, que es poden dividir en intervals de temps diferents; no necessàriament han de ser continus. En acabar el creixement, s'esbandeix el substrat amb aigua destil·lada i és guarda per analitzar-lo més endavant [13].

El dispositiu experimental d'aquesta etapa consta de un recipient que conté la dissolució de creixement dels cristalls (1), un fornillo (2), un imant (3) per homogeneïtzar la dispersió de calor en la dissolució, un sensor de temperatura (4) per controlar que la temperatura sigui constant, i un suport i pinces (5) per sostenir el substrat (6) [13].

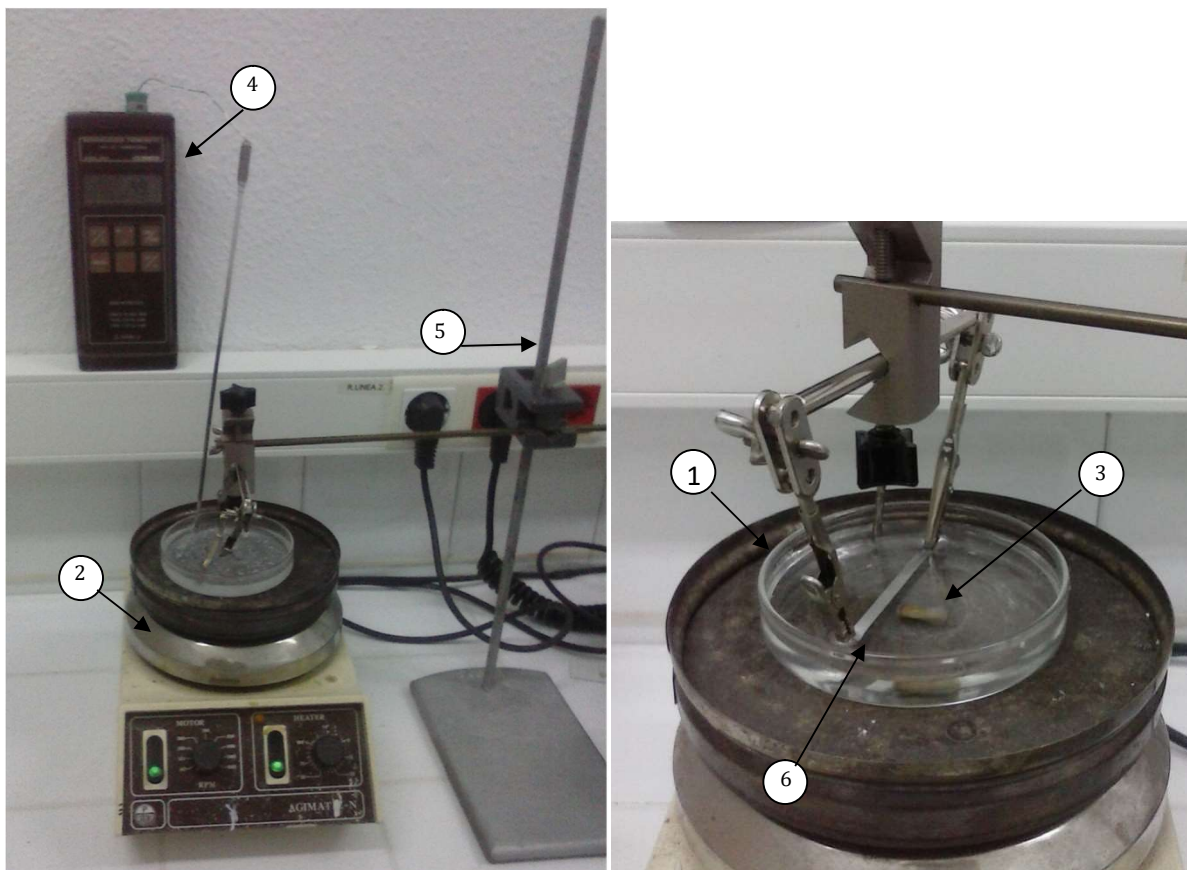
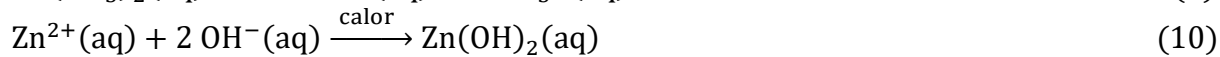
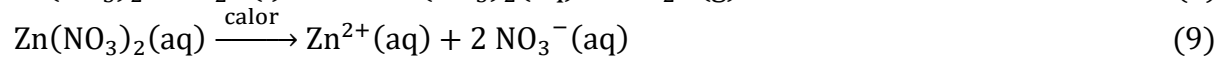
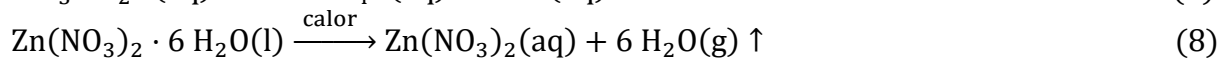
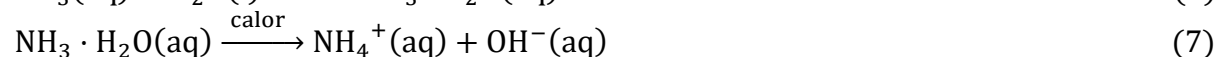
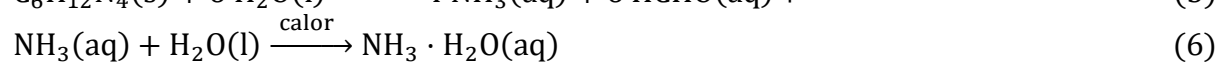
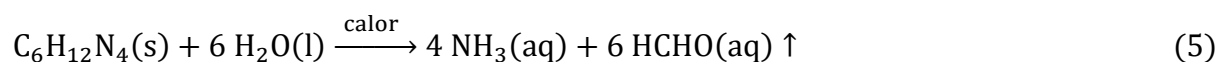


Figura4. Dispositiu experimental de l'etapa de creixement dels cristalls [15].

En aquesta etapa de creixement dels nanocristalls, les reaccions químiques [17] que es donen són les següents. Durant el procés d'escalfament, l'HMTA allibera lentament OH^- , el qual promourà el creixement dels nanocristalls de ZnO.



El paper de l'HMTA en el creixement de les nanoestructures de ZnO en el procés hidrotèrmic és principalment actuar com a tampó de pH, ja que allibera lentament ions OH^- . És a dir, actua com una dissolució reguladora que s'oposa a grans canvis de pH en dissolució aquosa en afegir petites quantitats d'àcids o bases fortes. L'àcid nítric (HNO_3) és un àcid fort d'on deriva el nitrat de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) que dissolem amb l'HMTA [18].

3. ANÀLISI I OBSERVACIÓ

3.1 Difracció de raigs X

La difracció de raigs X és una tècnica que aprofita la disposició ordenada dels àtoms en els cristalls, els quals creen una xarxa cristal·lina de plans paral·lels equiespaiats que difracta els raigs X. A partir dels raigs difractats s'ha caracteritzat l'estructura dels nanocristalls d'òxid de zinc [19].

El registre de l'espectre difractat es pot obtenir mitjançant un difractòmetre de pols. Aquest aparell enregistra les senyals que les reflexions originen en detectors electrònics de radiació. Aquestes senyals són proporcionals a les intensitats de les reflexions [20]. Perquè es pugui detectar un pic de intensitat observable, s'ha de donar una interferència constructiva entre els feixos dispersats pels plans cristal·logràfics. I això succeeix quan es compleix la llei de Bragg [21].

La teoria del mètode de la pols se sustenta en dues condicions experimentals bàsiques: la utilització d'una radiació monocromàtica; és a dir, amb una longitud d'ona fixa, i una mostra policristal·lina. Aquesta mostra ha d'estar integrada per un nombre molt elevat de minúsculs fragments cristal·lins idealment desorientats a l'atzar els uns respecte dels altres, de forma que no hi hagi una direcció privilegiada del cristall. La desorientació s'afavoreix sometent la mostra a un moviment de rotació sobre sí mateixa. És a dir, variant la direcció en que incideix la radiació [20]. En el cas del difractòmetre emprat, la radiació correspon a la línia espectral alfa del Cu, amb una longitud d'ona de $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$.

Segons l'angle d'incidència de la radiació aplicada, θ , obtenim una intensitat de reflexió diferent. El difractòmetre de pols enregistra les reflexions que tenen un angle amb la normal d'igual valor a l'angle amb que ha incidit a la mostra, per tant, la diferència d'angle entre els dos braços (el braç que proporciona la radiació i el que rep la senyal) és de 2θ . De manera que, les gràfiques de la intensitat de reflexió, I , que s'obtenen són en funció de l'angle format pels dos braços de l'aparell, 2θ . En aquests difractogrames no es troba representada la intensitat com a tal; el difractòmetre consta d'un comptador Geiger, un detector de partícules α i β i raigs X [22] que comptabilitza la intensitat del feix difractat com el nombre de comptes per segon que s'han realitzat [23].

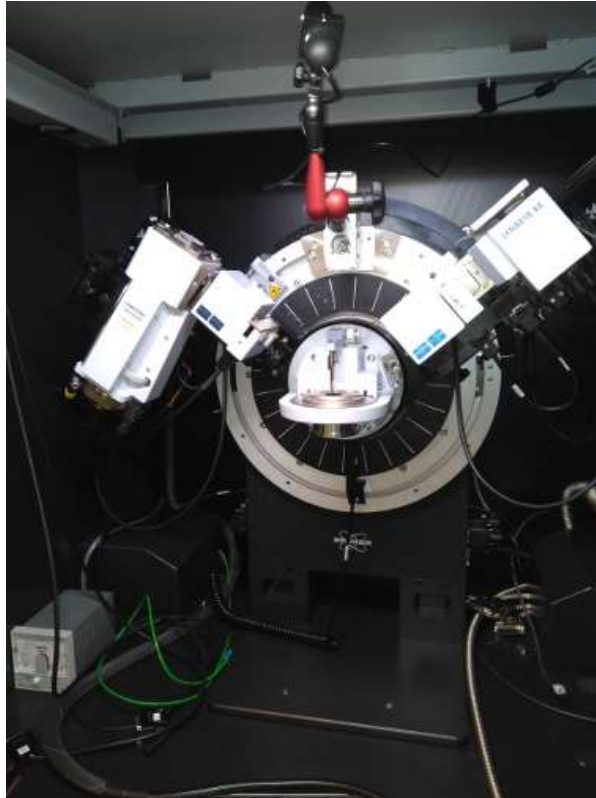


Figura 5. Difractòmetre de pols BRUKER model D8 Advance dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de les Illes Balears (UIB) que s'ha empleat per a la caracterització de l'estructura de les mostres estudiades. Aquest aparell consta de geometria Bragg-Bretano i configuració θ - θ , és a dir, que entre els dos braços que s'observen hi ha una diferència d'angle 2θ [19].

3.2 Microscòpia Electrònica d'Escombratge (SEM)

La microscòpia és una tècnica que es basa en l'emissió de llum o electrons sobre una mostra d'estudi per produir imatges ampliades d'estructures molt petites que la conformen i que són imperceptibles pels ulls humans [24].

En aquest treball, s'ha utilitzat la microscòpia electrònica d'escombratge (SEM) per a la caracterització de la morfologia i la mida dels nanocristalls d'òxid de zinc.

La tècnica de SEM consisteix en la interacció amb un feix d'electrons amb un potencial d'acceleració elevat (50-30 KV) el que produeix una resposta per part de la mostra que es tradueix en electrons secundaris (SE), electrons retrodifosos (BSE), radiació X i altres [25].

Si es recull la informació que proporcionen els electrons SE i BSE obtenim una imatge de la topografia, una imatge 3D, produïda per l'escombrada del feix d'electrons sobre la mostra, que permet classificar la seva morfologia i la mida que tenen els nanocristalls que la componen. Segons els augments que es necessitin, s'utilitzen SE o BSE. En aquest estudi s'han usat els SE. Recollir les dades que aporta la radiació X ajuda a conèixer la composició elemental de la mostra i del substrat empleat, així com la proporció en que es troben presents els diferents elements [25].









Figura 6. Microscopi Electrònic d'Escombratge HITACHI S-3400N dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de les Illes Balears (UIB). Té un voltatge d'acceleració de 0,5 a 30 KV i una capacitat de magnificació de 20 a 300.000 augments. A més, consta d'un portamostres motoritzat [25].

4. RESULTATS

En aquest experiment s'han cercat les condicions més adients per aconseguir uns cristalls el més llargs possibles, amb una densitat d'ocupació elevada i amb una certa ordenació i organització. S'han realitzat diverses proves amb diferents materials elegits com a substrat i s'han variat les condicions de producció dels cristalls sense canviar les concentracions de les dissolucions ni realitzar un control sobre el pH de les dissolucions durant cada etapa.

4.1 Condicions Experimentals

Els substrats emprats per al creixement dels cristalls de ZnO s'han elegit d'aliatges metàl·lics diversos (mostres 1-7, 10) i dos tipus de plàstics (mostres 8 i 9) desconeguts que s'analitzarà la seva composició amb el difractòmetre de raigs X. A continuació, es mostren les imatges dels substrats escollits enumerats pel nombre de mostra a la que corresponen [26].

1, 3, 4	2, 5	6	7	8	9
					

Les condicions imposades durant l'experiment es resumeixen en la taula següent:

Mostra	Etapa de formació de la capa llavor						Etapa de creixement dels cristalls	
Nº	Nº de banys	V (V)	I (A)	Δt (min)	t (min)	Q (KJ)	T (°C)	t (h)
1	1	-	-	7200	7200	-	75	6
2	4	1,03	4,45	12	48	13,23	60	6
3	4	0,68	4,07	30	120	19,77	65	6
4	2	0,35	2,01	300	600	25,28	70	10
5	2	0,83	2,50	240	480	59,28	50	11
6	5	0,79	2,60	30	150	18,42	55	7
7	4	0,81	2,01	60	240	23,53	60	9
8	1	-	-	6930	6930	-	70	8
9	1	-	-	4380	4380	-	60	7

Taula 1. La taula presenta les condicions en que s'ha dut a terme l'experiment, elegides arbitràriament. No s'ha aplicat l'efecte Joule a les mostres 1, 8 i 9, s'han deixat submergides dins la dissolució precursora durant uns dies a temperatura ambient. Δt és l'interval de temps en que se submergia la mostra en la dissolució precursora. Q és el calor transferit per efecte Joule.

Una part de la taula mostra les magnituds que tenen un paper important a l'hora de formar els nuclis cristal·lins. La majoria de les mostres són de materials diferents. Cada material té una tensió llindar que més enllà d'aquesta no la pot suportar, de forma que la intensitat induïda té un valor límit. S'ha anat jugant amb la intensitat i els intervals de temps aplicats per comparar els resultats obtinguts.

El calor transferit per efecte Joule és un bon indicador de la relació entre la intensitat de corrent elèctrica i el temps total en que s'aplica aquesta [27].

S'anomena calor transferit o energia dissipada al producte de la potència dissipada (P) pel temps transcorregut [27]:

$$Q = P t \quad (12)$$

La potència dissipada en un conductor és igual a la diferència de potencial (V) a la que està sotmès per la intensitat de corrent que el travessa. Així, l'equació anterior queda [27]:

$$Q = I V t \quad (13)$$

Pel primer principi de la termodinàmica, obviant forces externes que puguin actuar sobre el sistema d'estudi, el calor transferit equival a la variació d'energia interna. Aquesta variació d'energia no és més que la capacitat calorífica del material per la variació de temperatura que si li aplica [28].

$$Q = \Delta U = m C_v \Delta T \quad (14)$$

Igualant les expressions (13) i (14) s'obté que la variació de temperatura depèn directament tant de la intensitat de corrent (o de la tensió que la genera) com del temps transcorregut:

$$m C_V \Delta T = I V t \quad (15)$$

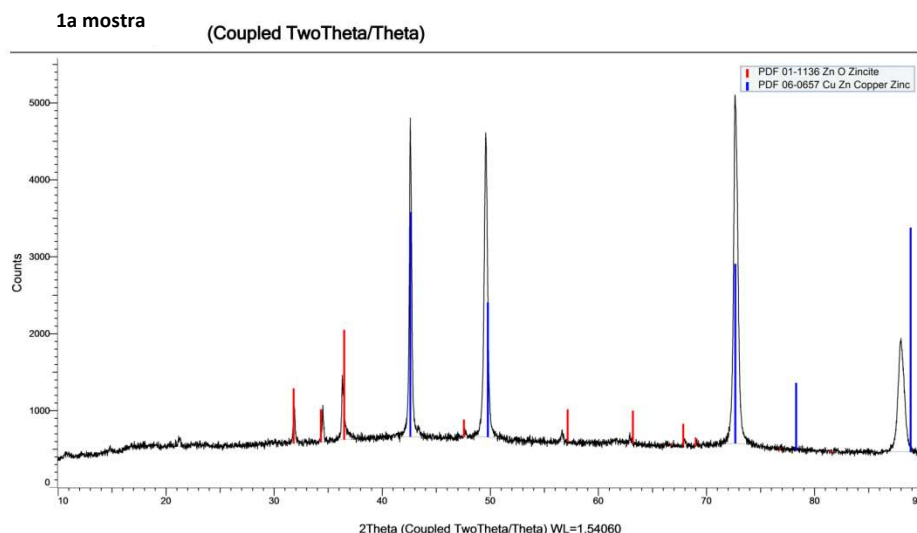
$$\Delta T \propto I V t \quad (16)$$

4.2 Determinació de l'estructura cristal·lina

4.2.1 Difractogrames de Raigs X

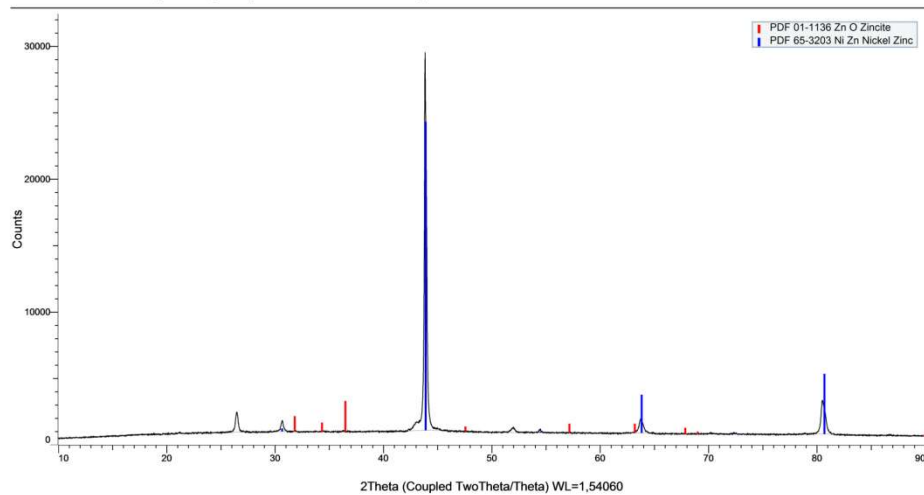
Com s'ha explicat anteriorment, en un difractograma de raigs X s'observa la intensitat de reflexió, I , com a comptes per segon de radiació X en funció de l'angle entre el raig incident i el refractat, 2θ . Aquesta gràfica és compara amb patrons de bases de dades dels elements químics que conté la mostra i es determina així la seva estructura cristal·lina.

Tot seguit, es mostren els difractogrames de cada mostra per separat amb el patró i amb els elements identificats que conformen el substrat emprat en cada cas, que corresponen als pics d'intensitat més alts. Els pics més alts corresponen als elements que componen el substrat; per tant, observar la coincidència del patró amb els pics que corresponen a l'òxid de zinc resulta complicat ja que són menys intensos. Això té sentit si es pensa que els cristalls tenen mida nanomètrica i el substrat es troba en major quantitat. Tot i així, es pot veure que el patró no coincideix exactament amb els pics que apareixen. Es pensa que aquest fet pot ser per les impureses que poden sorgir en el procediment dut a terme, ja que no s'han utilitzat recipients hermèticament tancats durant la producció.



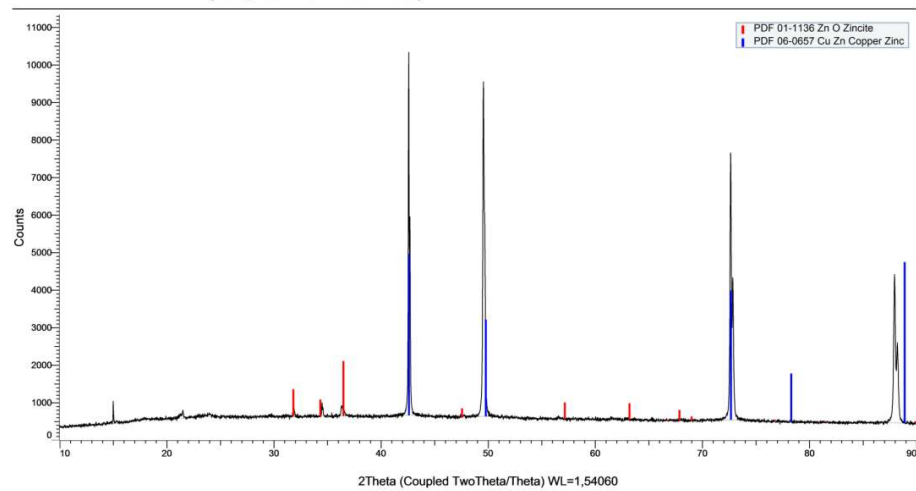
2a mostra

(Coupled TwoTheta/Theta)

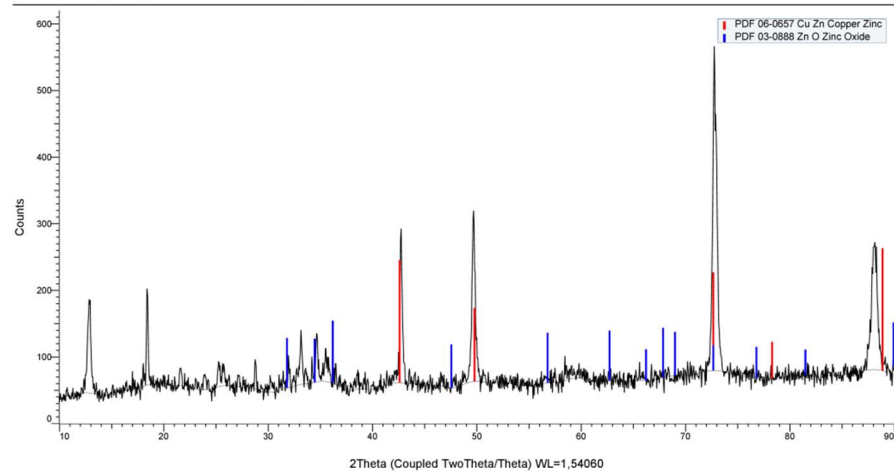


3a mostra

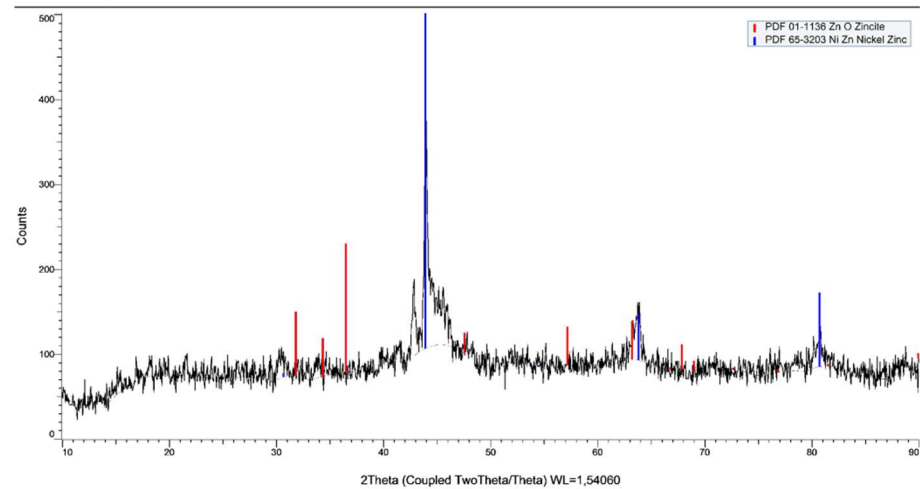
(Coupled TwoTheta/Theta)



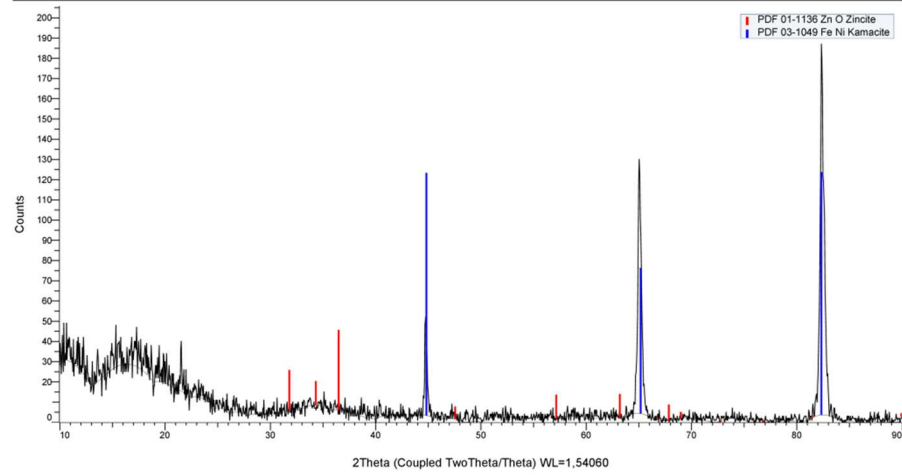
4a mostra (Coupled TwoTheta/Theta)



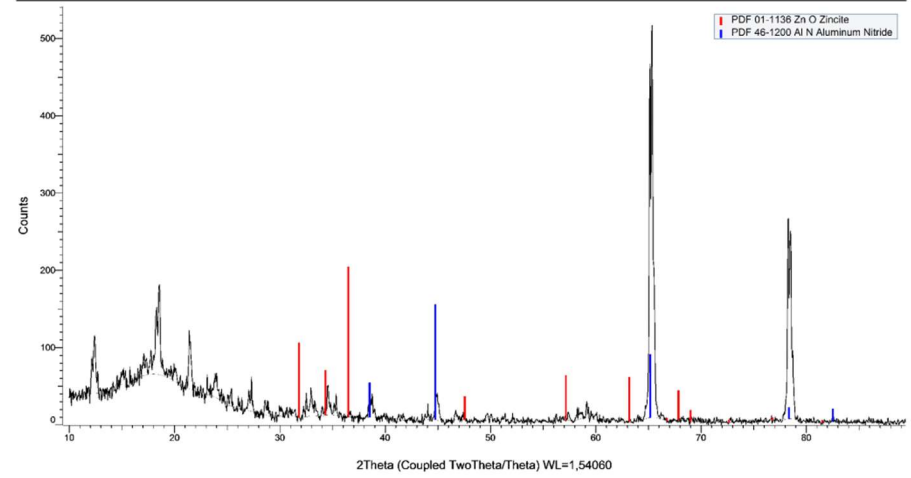
5a mostra (Coupled TwoTheta/Theta)



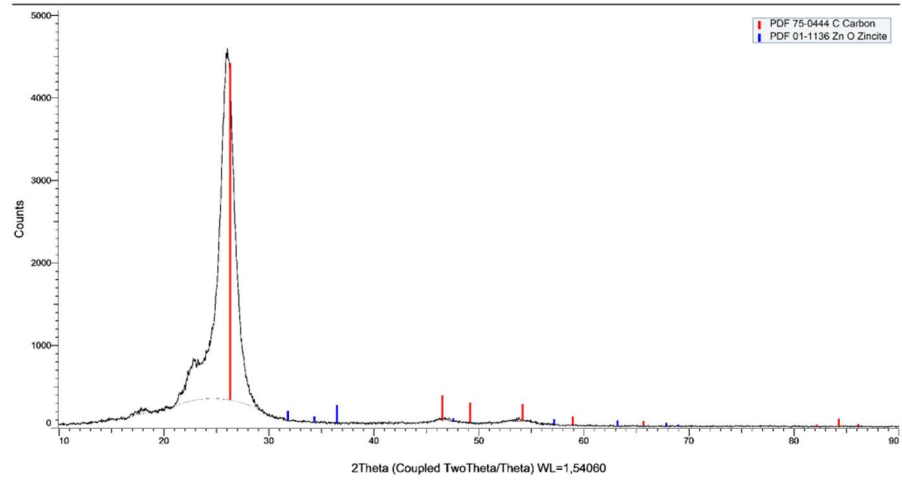
6a mostra (Coupled TwoTheta/Theta)



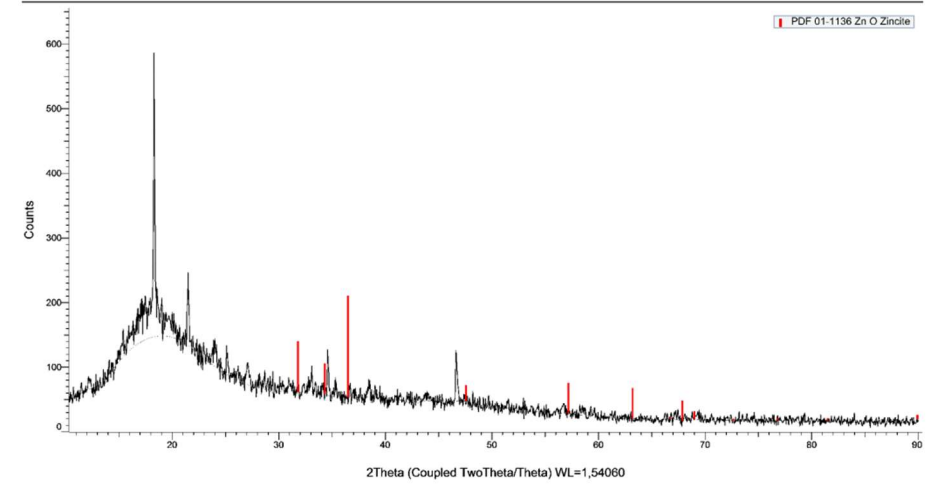
7a mostra (Coupled TwoTheta/Theta)



8a mostra (Coupled TwoTheta/Theta)



9a mostra (Coupled TwoTheta/Theta)



En els difractogrames anteriors s'observen els elements que conformen el substrat utilitzat en cada cas i els patrons dels nanocristalls de ZnO. Les gràfiques 1, 3 i 4 estan formades per ZnCu, llautó, però presenten pics d'intensitat diferents. Aquest fenomen no s'ha estudiat però es proposarà una explicació més endavant. Pels patrons trobats, se sap que les mostres 2 i 5 tenen la mateixa composició del substrat, un aliatge que conté Zn i Ni. El substrat de la mostra 6 està format per acer que conté Fe i Ni, en canvi la mostra 7 per presenta una aliatge que conté Al i N. El substrat de la mostra 8 presenta carboni ja que era poliestirè (PET) un tipus de plàstic blanc. La gràfica de la novena mostra presenta un pic molt intens just per davall dels 20°; correspon al carboni, ja que el substrat era un tipus de plàstic policarbonat transparent.

Els pics de ZnO que s'observen a les gràfiques anteriors són degudes al tipus de precursor empleat, ja que decideix on es formen els nuclis cristal·lins i la seva orientació. La dissolució d'acetat de zinc posseeix una estructura contínua i densa. El patró de difracció de raigs X d'aquest compost està format per nombrosos pics que corresponen als plans (100), (002), (101) i (110). Al contrari d'altres dissolucions, l'acetat de zinc condueix a mostres policristal·lines de ZnO amb cristalls de petita mida [29]. S'observa que a partir dels 30° apareix el patró de l'estructura.

La taula següent representa les dades del patró que s'ajusta a les estructures obtingudes; l'estructura zincita (ZnO):

d (Å)	2θ(°)	I	h	k	l
2,81372	31,777	507	1	0	0
2,60350	34,420	295	0	0	2
2,47542	36,261	999	1	0	1
1,91095	47,544	149	1	0	2
1,62450	56,612	259	1	1	0
1,47722	62,859	250	1	0	3
1,40686	66,396	34	2	0	0
1,37821	67,961	148	1	1	2
1,35816	69,105	95	2	0	1
1,30175	72,561	17	0	0	4
1,23771	76,977	23	2	0	2
1,18144	81,385	16	1	0	4
1,09292	89,628	58	2	0	3

Taula 2. Aquesta taula s'ha extret de la base de dades del difractòmetre emprat. Les variables del patró són la distància entre plans cristal·logràfics, d; l'angle entre el feix incident i el refractat, 2θ; la intensitat de la interferència, I; a més, dels índexs de Miller (h, k, l), que indiquen la direcció dels plans cristal·lins.

Aquest patró ens indica, entre altres aspectes, que l'estructura és hexagonal i que els corresponents paràmetres de xarxa són

$$a = b = 3,24900 \text{ \AA} \quad \text{i} \quad c = 5,20700 \text{ \AA}$$

que corresponen als valors de l'estructura tipus wurtzita del ZnO.

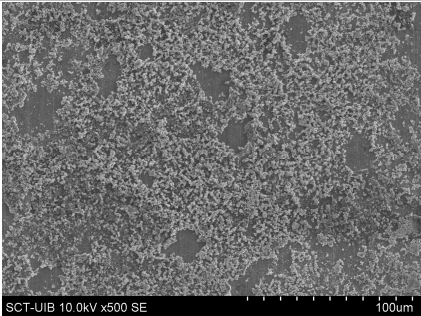
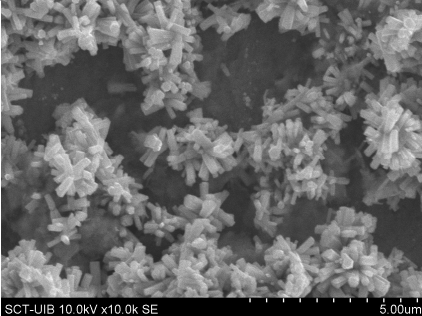
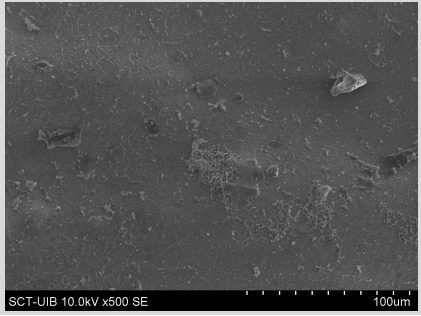
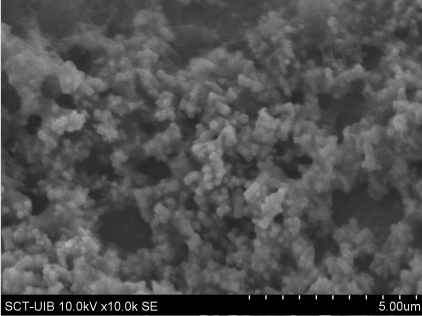
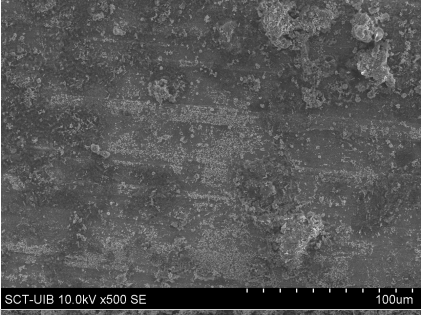
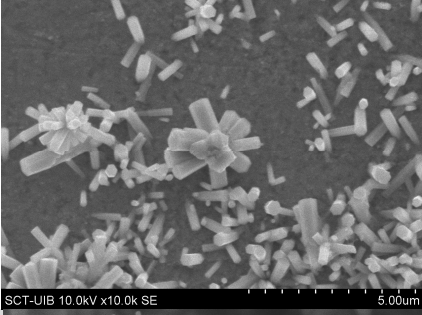
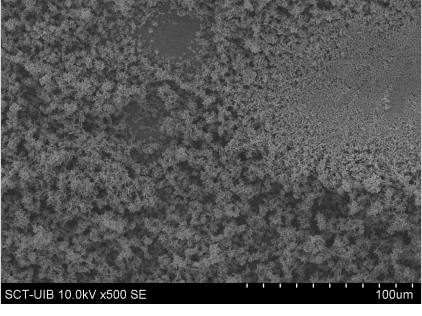
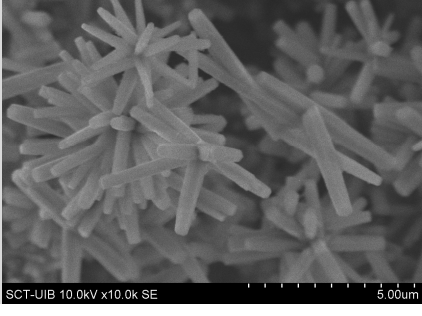
El volum de la cel·la unitat serà, per tant,

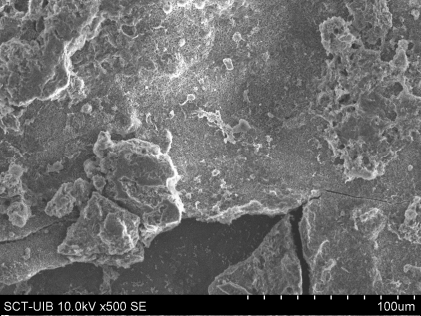
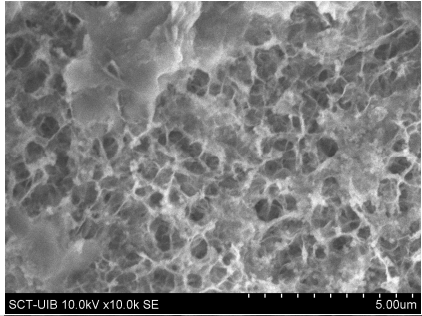
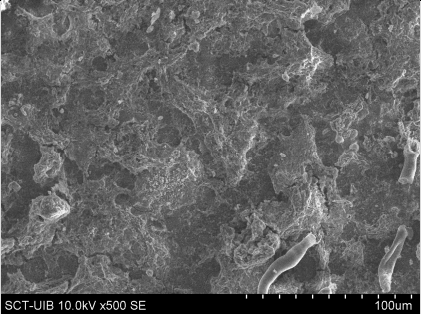
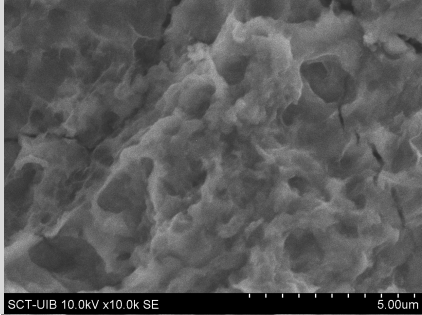
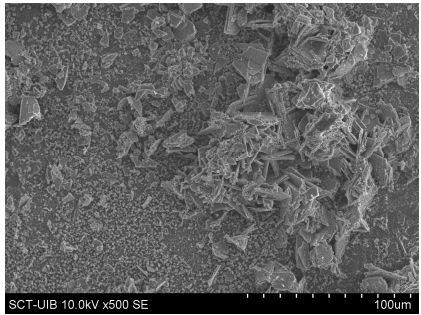
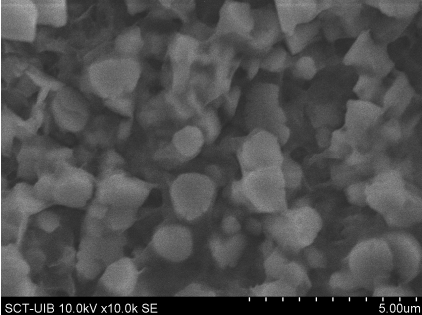
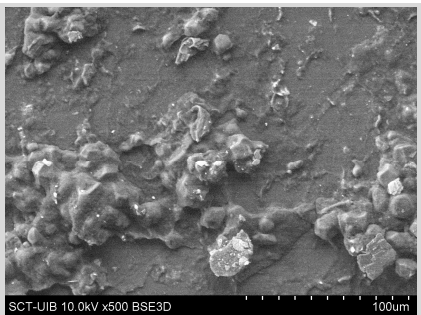
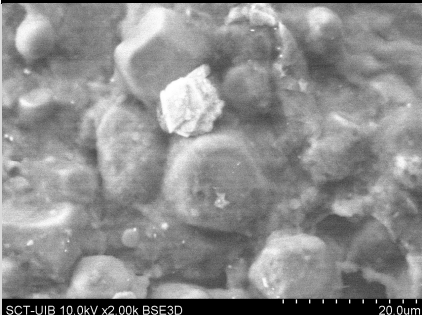
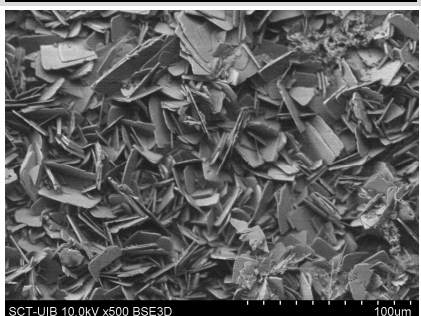
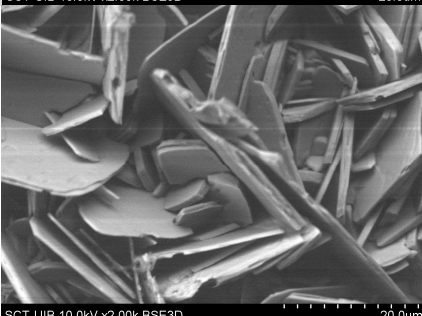
$$V_{\text{cel·la unitat}} = a^2 \cdot c = 54,96510 \text{ \AA}^3$$

4.3 Determinació de la morfologia i densitat d'ocupació dels cristalls

4.3.1 Imatges del SEM

L'anàlisi de les imatges del SEM es presenta en la següent taula:

Mostra	Anàlisi SEM		Densitat i Forma	Mida (μm)
N°	Augment de 500	Augment de 10000		
1			Molt dens Flor	0,58
2			Poc dens Grans	0,54
3			Poc dens Flor i bastonet	0,91
4			Molt dens Flor	4,76

5			Bastant dens Esponja	-
6			Bastant dens Esponja amb columnes tipus cuc	-
7			Bastant dens Làmines i grans	11,21
8			Poc dens Pols	-
9			Molt dens Làmines (rosa del desert)	34,15

Taula 3. Representa les imatges extretes amb el SEM amb dues lents d'augment diferents. Les imatges de la segona columna representen la densitat de cristalls i s'han realitzat amb una lent de 500 augments. Les imatges de la tercera columna donen una idea de la mida dels cristalls i la seva morfologia i s'han fet amb una lent de 10000 augments, excepte en les dues darreres mostres que les fotografies s'han extret amb una

lent de 2000 augments. L'anàlisi de la densitat i la morfologia de les mostres és purament qualitatiu.

Les mostres amb cristalls més allargats són la novena i la setèima, respectivament; però aquestes presenten una morfologia de làmines que és més caòtica que l'estructura en forma de flor. D'aquesta manera, s'ha elegit intentar reproduir els resultats de la quarta mostra, la més llarga de les mostres més ordenades. D'altra banda, les mostres 2, 5, 6 i 8 presenten una morfologia bastant grotesca i s'han inclòs per mostrar que certes condicions imposades no són adequades per produir estructures adients. A més, de les tres darreres (5, 6 i 8) no s'ha pogut mesurar la seva mida per no tenir una forma cristal·lina clarament identificable.

4.4 Reproducció dels resultats

En un intent de reproduir uns resultats similars als de la mostra 4, però millorats; s'ha incrementat el temps dels banys per generar els nuclis cristal·lins i s'ha obtingut una energia de transferència major. En canvi, els paràmetres en l'etapa de creixement s'han mantingut.

Mostra	Etapa deformació de la capa llavor						Etapa de creixement dels cristalls	
	Nº de banys	V (V)	I (A)	Δt (min)	t (min)	Q (KJ)	T (°C)	t (h)
10	3	0,53	2,6	120	360	29,95	70	10

En l'anàlisi de l'estructura dels nanocristalls de ZnO s'ha obtingut una estructura zincita amb els mateixos paràmetres de xarxa. Es mostra, a continuació, el difractograma de la darrera mostra:

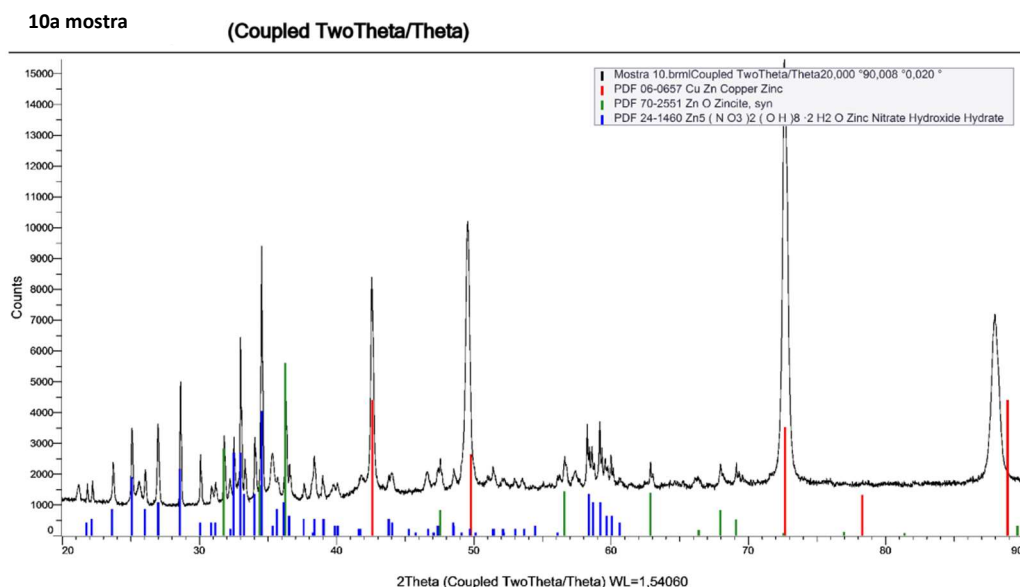
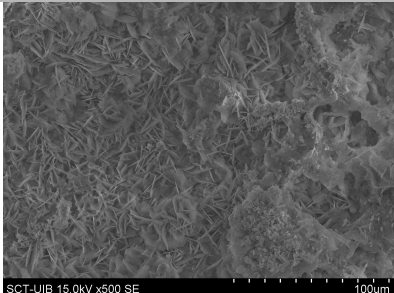

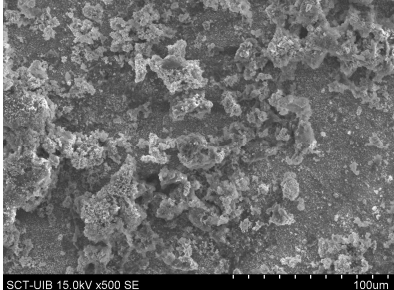
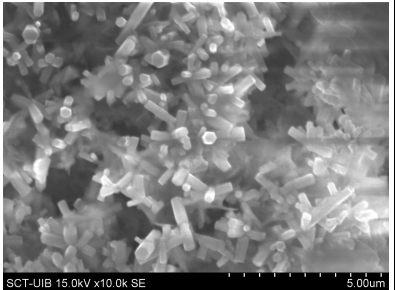


Figura 7. En el difractograma per la mostra 10, s'aprecien amb claredat els pics corresponents al ZnO; a més, podem distingir el patró del substrat, CuZn, el llautó, i el patró de composts residuals de les dissolucions.

La morfologia i la densitat d'ocupació dels cristalls de ZnO s'ha realitzat per les dues cares de la mostra ja que ambdues presentaven creixement cristal·lí; aquestes cares s'han anomenat cara A i cara B.

Mostra		Anàlisi SEM			
Nº	Cara	Augment de 500	Augment de 10000*	Densitat i Forma	Mida (µm)
10	A			Molt dens Bastons i làmines	2,23
	B			Molt dens Bastons	1,18

Taula 4. Es presenten les imatges generades amb el SEM amb dues lents d'augment diferents. Les imatges de la tercera columna representen la densitat de cristalls i s'han realitzat amb una lent de 500 augments. En canvi, les imatges de la quarta columna mostren la mida dels cristalls més grans observats i la seva morfologia; s'han fet amb una lent de 5000 augments, per la cara A i de 10000 augments per a la cara B *. L'anàlisi de la densitat i la morfologia de les mostres és, com s'ha esmentat abans, qualitatiu. La mesura de la mida de la cara A correspon als cristalls en forma de bastó, ja que és l'estructura que es cercava i la que es vol comparar amb la mostra 4.

Es poden distingir dos tipus de formes dels cristalls en la cara A, bastons i làmines, i només una forma en la cara B, bastons. Les mides dels bastons en ambdues cares és de l'ordre dels micròmetres. D'altra banda, la mida de les làmines de la cara A és de l'ordre dels 10 micròmetres. Com es pot veure, no s'ha arribat a l'objectiu fixat de reproduir les estructures en forma de flor; el que es pensa és que la mostra es pot haver vist afectada per sobreexposició en l'etapa de generació de la capa llavor, encara que l'energia de transferència és molt similar al de la mostra 4. Per tant, es poden considerar altres factors com seria un canvi sobtat de pH.

4.5 Anàlisi dels resultats

Per poder reproduir correctament els resultats s'han d'entendre les variables i els mecanismes que intervenen en el procés.

Per estudis realitzats amb anterioritat per altres investigadors, es poden extreure una sèrie de propietats que proporcionen cadascuna de les variables experimentals.

4.5.1 Paper de la dissolució precursora

La dissolució precursora és aquella que dóna lloc als nuclis cristal·lins on es donarà el creixement dels cristalls. Com es pot intuir, tindrà un gran efecte sobre aspectes diversos de la mostra.

En superfícies no tractades prèviament, només una part dels nuclis inicials, els quals ocupen els llocs més favorables energèticament i es troben més enllà de la mida crítica, sobreviuen. Com a conseqüència, el nombre de punts on es dóna el creixement és limitat. En canvi, els substrats prèviament tractats posseeixen un gran nombre de llavors de cristalls de ZnO que redueixen la possibilitat de formació de nous nuclis a més del ritme de creixement i, aleshores, condueixen a diàmetres més petits, distribucions més concentrades, longituds més reduïdes i alta densitat de cristalls. A més, l'orientació dels cristalls millora considerablement [30] i la seva relació d'aspecte [18].

La morfologia depèn en gran mesura de la naturalesa del precursor utilitzat [18,29]. La utilització de diferents precursors condueix al canvi en la forma de les partícules [31]. En els experiments duts a terme en aquest treball, no s'ha variat el tipus de dissolució precursora; s'ha utilitzat sempre acetat de zinc, per tant, no hauria d'haver diferències d'una mostra a una altra per aquesta raó.

Les concentracions dels precursors poden afectar significativament al ritme de creixement dels cristalls [18]. Per altra banda, l'amplada dels nanocristalls de ZnO es pot reduir disminuint la concentració dels reactius però conservant la proporció entre ells. El diàmetre mitjà del cristall de ZnO disminueix en disminuir les concentracions. Aquest fet suggereix que nanoestructures de ZnO ben alineades es poden obtenir amb diàmetres uniformes a baixes concentracions [30].

En aquest estudi la concentració del precursor s'ha mantingut constant a un valor de 0,1 M, que es pot considerar baix. A més, les concentracions dels reactius de l'etapa de creixement romanien constants amb totes les mostres. Aquests fets fan pensar que els efectes de les concentracions de les dissolucions haurien afectat de la mateixa forma a tots els tipus de substrats. A més, no s'han variat els components de la dissolució, per tant, no hauria d'haver canvis de forma durant el procés.

L'estructura dels nanocristalls es decideix segons el tipus de precursor utilitzat. Com s'ha comentat abans, l'acetat de zinc condueix a estructures hexagonals tipus wurtzita on predominen uns certs plans cristal·lins, documentats amb anterioritat en aquest treball.

A més, s'ha observat que el valor del calor de transferència dóna informació sobre la densitat de nuclis cristal·lins de cada mostra i la seva morfologia. Com s'ha esmentat anteriorment, el calor de transferència està relacionat amb la temperatura en que arriba el bany tèrmic per efecte Joule. Per investigacions prèvies que s'han consultat per a aquest treball, se sap que la temperatura en l'etapa de creació d'una capa llavor és òptima als 350°C [13]. De fet, no s'ha trobat una manera de calcular la temperatura assolida en aquesta etapa ja que el muntatge no era estanc; és a dir, no s'evitaven les possibles pèrdues d'energia i, a més, la fórmula a la que s'havia arribat pel càlcul de la temperatura en funció de l'energia calorífica transferida no les té en compte. De manera

que, no es pot assegurar amb rotunditat que no s'hagi sobrepassat aquest límit de temperatura, i és el que es creu que ha passat amb la mostra 5, que presenta un calor de transferència molt elevat, que s'ha traduït amb una morfologia no desitjada tipus esponja. Per contra, es pensa que les mostres 2 i 6 no s'han acostat a aquest valor, ja que tenen una energia de transferència molt baixa, el que ha ocasionat formes poc ordenades.

Es pot profunditzar en aquest estudi comparant els paràmetres que hem utilitzat per calcular l'energia de transferència. És a dir, la intensitat de corrent i la temperatura. Segons la intensitat, s'ha arribat a la conclusió de que com menor és la intensitat, més densitat de cristalls s'obtenen. Per altra banda, com més temps es prolonga aquesta etapa de formació de la capa llavor, més nuclis cristal·lins sorgeixen. Tot i així, aquests no són els únics paràmetres que controlen la densitat de cristalls; també depèn del substrat emprat.

4.5.2 Funció del substrat.

Existeix una forta dependència de l'orientació, la mida del cristall i la resistivitat elèctrica segons la tensió induïda pel substrat al llarg de l'eix c. Hi ha una tendència dels cristalls a disminuir en mida amb l'augment de la tensió. També limita el ritme de creixement [14].

El que podria haver causat qualcun canvi són els tipus d'enllaços que es donen amb el substrat i els nuclis cristal·lins formats amb la dissolució precursora. Al no haver profunditzat en aquesta àrea, l'únic que podem intuir és que en superfícies no cristal·lines, com són els plàstics de les mostres 8 i 9, és més difícil la formació de connexions entre els cristalls i el substrat, i sorprenentment la mostra 9 presenta gran densitat de cristalls amb estructures molt grans laminars, però amb una disposició desordenada.

4.5.3 Temperatura i temps de síntesi en l'etapa de creixement.

Es presenten, a continuació, els efectes de la temperatura i el temps de reacció en les partícules de ZnO.

La temperatura de creixement té poca influència sobre l'orientació dels cristalls però té un gran impacte en la seva relació d'aspecte i en la seva propietat de fotoluminiscència. Elevades temperatures de creixement resulten en organitzacions de nanoestructures ben alineades amb una relació d'aspecte elevada. El diàmetre mitjà dels cristalls roman pràcticament igual però la longitud mitjana de la nanoestructura augmenta amb la temperatura [30].

El temps de creixement influeix en el desenvolupament dels cristalls. De fet, l'etapa inicial del creixement hidrotermal és la que té una major importància, especialment durant la primera hora, on la supersaturació de la dissolució és la màxima, i els grans cristal·lins on creixen els nanofils es generen amb l'ajuda de la capa llavor [30]. La mida de les partícules varia significativament amb el temps de reacció [2].

Amb les dades presentades prèviament, es pot fer una comparació de l'efecte de la temperatura i del temps sobre la mida dels cristalls.

Mida en funció de la Temperatura				Mida en funció del Temps			
Substrat	Mostra	T(°C)	Mida(µm)	Substrat	Mostra	t(h)	Mida(µm)
Zn Cu	1	75	0,57	Zn Ni	5	11	-
Zn Cu	4	70	4,76	Zn Cu	4	10	4,76
Policarbonat	8	70	-	Zn Cu	10	10	2,23
Zn Cu	10	70	2,23	Al N	7	9	11,21
Zn Cu	3	65	0,91	Policarbonat	8	8	-
Zn Ni	2	60	0,54	Fe Ni	6	7	-
Al N	7	60	11,21	PET	9	7	34,15
PET	9	60	34,15	Zn Cu	1	6	0,57
Fe Ni	6	55	-	Zn Ni	2	6	0,54
Zn Ni	5	50	-	Zn Cu	3	6	0,91

Taula 5. A la taula mostrada, s'han ressaltat les mostres en les que s'ha pogut mesurar la seva mida. En aquestes, no s'observa una relació evident entre la temperatura i el temps de creixement. Si es comparen les mostres 4 i 10, que han crescut sobre el mateix material i amb les mateixes condicions de temperatura i temps en aquesta etapa, es pot veure que tenen mides diferents, a més de morfologies distintes. Per aquest motiu, es pensa que altres factors, no tinguts en compte, afecten també a la mida de les nanoestructures, com podria ésser el pH de la dissolució de creixement.

S'ha documentat que la prolongació del període de creixement no provoca creixement lateral significatiu. Encara que en altres investigacions s'han observat plans laterals de dos o més fils fusionats formant una sola estructura amb relació d'aspecte més baixa [18]. Les mostres 3, 7 i 10 presenten una combinació de dues formes que conviuen al mateix temps. Aquesta diferència en la morfologia no se sap si és deguda a un creixement de dues formes que es desenvolupen a la vegada o si, per contra, ha hagut un procés de canvi d'una forma a l'altra. Tot pareix indicar que la segona hipòtesi cobra més força. Un canvi bruscat en les condicions de contorn pot comportar canvis en el comportament del creixement dels cristalls; per exemple, una variació sobtada del pH de la dissolució.

4.5.4 Efectes del pH.

Incrementant el pH de la dissolució inicial, canvia la morfologia de les nanoestructures, a més d'augmentar la cristal·linitat i la mida de les partícules de ZnO, però disminueix el rendiment de producció. La relació d'aspecte de les nanopartícules de ZnO també s'incrementa augmentant el pH de la dissolució [32].

El pic de intensitat dels nanocristalls obtinguts tendeix a incrementar-se quan augmenta el pH [32].

En els experiments que s'han dut a terme, no s'ha fet un control directe del pH de les dissolucions en els processos de nucleació i desenvolupament dels cristalls. Tot i així, s'ha suposat un cert manteniment del pH. Això s'explica perquè en l'etapa de creixement, que és quan es donaria el major desajust de pH per l'evaporació del dissolvent i el consegüent increment de la concentració de la dissolució, està present l'HMTA que

regula el pH alliberant progressivament OH^- en presència d'un àcid fort, l'àcid nítric. Tot i així, es pensa que durant l'experiment es pogueren donar canvis bruscos de pH. Com s'ha esmentat, en l'etapa de desenvolupament dels cristalls, la dissolució de creixement es va evaporant; en les primeres mostres es duia un major control d'aquest fenomen emprant cobertes per al recipient. En mostres posteriors, es va canviar el recipient que contenia la dissolució i no s'evitava l'evaporació progressiva; és a dir, no es cobria per impossibilitat, sinó que s'afegia més quantitat de nova dissolució, fet que es creu que produeix una variació sobtada del pH en passar d'una dissolució molt concentrada, sense pràcticament dissolvent, a una més diluïda.

Com els altres paràmetres per comparar la morfologia i la mida de les nanoestructures no són concloents, es pensa que el pH és el responsable de la morfologia obtinguda i de la mida de les partícules, que, com s'ha comentat, per canvis bruscos de pH es poden afavorir canvis en el desenvolupament dels cristalls, que passen d'una forma a una altra distinta, i ritmes de creixement diferents en cada moment. És a dir, que encara que es deixi una mostra molt de temps, pot no tenir una longitud major ja que el ritme de creixement podria ser petit.

5. CONCLUSIONS

S'ha demostrat que les característiques dels nanocristalls, com són l'estructura, el diàmetre, la densitat de cristalls, etc; poden ser controlats aplicant condicions adequades. D'aquest estudi, es poden extreure algunes conclusions sobre els factors que afecten a aquestes qualitats de les mostres.

Com s'ha comentat anteriorment, el tipus de precursor governa l'estructura resultant dels nanocristalls. En aquest cas, el precursor és l'acetat de zinc que condueix a estructures hexagonals tipus wurtzita [29].

Per altra banda, el diàmetre de les nanoestructures disminueix en disminuir les concentracions de les dissolucions; en aquest cas s'han mantingut constants. A més, en superfícies on s'ha format una capa llavor els cristalls posseeixen diàmetres més petits; disminueix des de la microescala sense pre-tractament del substrat fins la nanoescala amb pre-tractament [30].

La densitat de cristalls depèn, entre altres factors, del pre-tractament dels substrats i, en conseqüència, del tipus de dissolució precursora. Es troba que en superfícies on s'han format nuclis cristal·lins previs a l'etapa de creixement dels cristalls, la densitat de nanoestructures és més elevada; a més, depenent de la naturalesa del precursor, els nuclis cristal·lins es formen en uns punts concrets [30]. Altres agents que intervenen en la densitat de la població són la intensitat i el temps de nucleació. Segons la intensitat, s'ha arribat a la conclusió de que com menor és la intensitat, més densitat de cristalls s'obtenen. Així mateix, com més temps es prolonga aquesta etapa de formació de la capa llavor, més nuclis cristal·lins sorgeixen.

Com s'ha pogut apreciar, la morfologia, a més d'estar influenciada per la naturalesa del precursor, es veu afectada per la temperatura a que arriba la dissolució precursora. Per la literatura consultada, se sap que la temperatura més adient per la formació de nuclis cristal·lins són 350°C i, més enllà d'aquest valor les mostres no són adequades [13]. En

aquest treball, no s'ha realitzat una mesura directa de la temperatura de l'etapa de formació de la capa llavor, sinó que s'ha utilitzat el calor de transferència que és directament proporcional a aquesta temperatura. S'ha vist que un calor de transferència sobre els 20KJ és el més adient. Per altra banda, l'augment del pH canvia la forma de les nanoestructures [32]. Com s'ha esmentat abans, un canvi bruscat de pH pot afectar al desenvolupament dels nanocristalls i produir una variació en la forma adoptada. Això és el que s'observa en les mostres 3, 7 i 10, que mostren dues morfologies diferents.

La mida dels cristalls generats està sotmès a la temperatura i el temps de creixement, el pH i la tensió originada pels enllaços entre el substrat i els cristalls de ZnO. En relació a la temperatura i el temps de creixement es pot dir que no s'han observat indicis dels seus efectes, tot i que se suposa que en augmentar aquestes variables s'incrementa la longitud dels nanocristalls [30]. Pel que fa al tipus de substrat, s'ha observat, segons els resultats obtinguts, que aquest és essencial per la correcta adherència dels cristalls de ZnO i es pot afirmar que en superfícies no cristal·lines o amorfes, la compatibilitat amb els paràmetres de xarxa dels cristalls és complicada [14], com s'aprecia a la mostra 8; en canvi, no s'observa aquest problema en la mostra 9, essent tots dos diferents classes de plàstics.

Una altra característica important a tractar és la relació d'aspecte del producte obtingut. Per treballs referenciats, aquesta qualitat millora amb la presència d'una capa llavor [18]; a més, s'incrementa augmentant el pH de la dissolució [32]. La temperatura de creixement té una gran importància en la relació d'aspecte. Elevades temperatures resulten en organitzacions de nanoestructures ben alineades amb una relació d'aspecte alta [30].

Pel que fa al ritme de creixement, aquest es veu influenciat per les concentracions dels precursors [30], la tensió induïda pel substrat al llarg de l'eix c [14] i pel pH de la dissolució. Incrementant el pH disminueix el rendiment de producció [32].

L'orientació dels cristalls millora amb la presència d'una capa llavor [30] i és afectada per les tensions produïdes al llarg de l'eix c pel substrat [14].

La cristal·linitat de les mostres augmenta incrementant el pH de la dissolució inicial [32].

Com s'ha explicat prèviament, hi hagut aspectes que no s'han controlat en dur a terme l'experiment, com pot ser l'evaporació de la dissolució de creixement i, en conseqüència, els canvis en el pH. A més, no s'ha arribat a tenir en consideració tots els mecanismes que intervenen en el procés de síntesi dels nanocristalls de ZnO; no s'han arribat a conclusions clares sobre l'efecte de la temperatura i del temps de creixement en la mida de les nanoestructures. Per altra banda, no s'ha aconseguit reproduir els resultats desitjats de la mostra elegida, la mostra 4. Tot i així, s'han pogut estudiar les tècniques per caracteritzar les mostres obtingudes i es tenen uns majors coneixements per millorar el treball realitzat.

6. TREBALL FUTUR

Per millorar el present treball, seria menester evitar l'evaporació de la dissolució de creixement amb recipients tancats a fi de que no sigui necessari afegir més quantitat de dissolució que modifiqui el pH. Per altra banda, es podria estudiar els efectes de canviar les concentracions de les dissolucions i el pH per poder controlar la forma i la mida amb que creixen els nanocristalls. A més, per la gran quantitat de variables que s'han de manejar, seria més convenient canviar una variable només i fixar totes les altres.

Un altre aspecte que es podria estudiar és el comportament elèctric de les nanoestructures aconseguides per aplicar-les en la nanotecnologia.

7. REFERÈNCIES

[1] Min Guo, PengDiao, Shengmin Cai. Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions. *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 178, 1864–1873

[2] Chittaranjan Bhakat, Prasoon Pal Singh. Zinc Oxide Nanorods: Synthesis and Its Applications in Solar Cell. *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER)* Vol.2, Issue.4, July-Aug. **2012**, 2452-2454.

[3] Abhilash Sugunan, Hemant C. Warad, Mats Boman, Joydeep Dutta. Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine. *J Sol-Gel Sci Techn*, **2006**, 39, 49–56, doi: 10.1007/s10971-006-6969-y

[4] Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska, Teofil Jesionowski. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials*, **2014**, 7, 2833-2881; doi:10.3390/ma7042833.

[5] Kyung Ho Kim, Kazuomi Utashiro, Yoshio Abe and Midori Kawamura. Structural Properties of Zinc Oxide Nanorods Grown on Al-Doped Zinc Oxide Seed Layer and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. *Materials*, **2014**, 7, 2522-2533; doi:10.3390/ma7042522.

[6] <http://dimetilsulfuro.es/2014/03/26/quimica-blanco-sobre-blanco-malevich/> Deborah García Bello.

[7] www.uv.es. Javier Alarcón. Química de materiales cerámicos - Notas tema 4. Cristalografía. Descripción estructural y estructuras tipos.

[8] es.m.wikipedia.org/wiki/Cincita

[9] ocw.uniovi.es/pluginfile.php/679/mod_resource/content/1/1C_C11812_A/ficha_minerales/oxidos/cincita.htm

[10] commons.wikimedia.org/wiki/File:Wurtzite_polyhedra.png

[11] thexart.club/editor.html

[12] es.m.wikipedia.org/wiki/Memristor

[13] Zheng J. Chew, Lijie Li. Localised zinc oxide nanowires growth on printed circuit board by in-situ joule heating. *Materials Letters*, **2012**, 76, 226-228.

[14] R. Ghosh, D. Basak, S. Fujihara. Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of ZnO polycrystalline thin films. *Journal of Applied Physics*, **2004**, vol.96, 5, 2689-2690; doi: 10.1063/1.1769598

[15] Imatge pròpia del laboratori de Física de Materials.

[16] Chih-Cheng Lin, Yuan-Yao Li. Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate. *Materials Chemistry and Physics*, **2009**, 113, 334-337.

[17] Qiang Li, Wenbo Cao, Jun Lei, Xuelei Zhao, Tiejun Hou, Bingbing Fan, Deliang Chen, Liwei Zhang, Hailong Wang, Hongliang Xu, Rui Zhang, and Hongxia Lu. Synthesis and growth mechanism of ZnO rod-like nanostructures by a microwave-assisted low-temperature aqueous solution route. *Crystal Research & Technology*, **2014**, 49, No. 5, 298-302 doi:10.1002/crat.201300355.

[18] Abhilash Sugunan, Hemant C. Warad, Mats Boman, Joydeep Dutta. Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine. *J Sol-Gel Sci Technol*, **2006**, 39, 49-56. DOI 10.1007/s10971-006-6969-y

[19] sct.uib.es/Instruments-i-equipis-dels-Serveis-Cientificotecnics/Area-difracció-de-raigs-X.cid10806

[20] Joaquín Bermúdez-Polonio. *Métodos de difracción de rayos X. Principios y aplicaciones*, Ediciones Pirámide, **1981**, 197-200.

[21] N. Ashcroft, D. Mermin. *Solid State Physics*. Thomson Press, **2003**, 96-97

[22] es.m.wikipedia.org/wiki/Contador_Geiger

[23] www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm03/pfcm3_4_1.html

[24] sct.uib.es/Instruments-i-equipis-dels-Serveis-Cientificotecnics/Microscopia-optica-y-electronica.cid137224

[25] sct.uib.es/Instruments-i-equipis-dels-Serveis-Cientificotecnics/Area-de-microscopia-optica-i-electronica/Microscopia-electronica-de-barrido-SEM.cid107995

[26] Imatges pròpies dels substrats utilitzats durant l'experimentació.

[27] es.m.wikipedia.org/wiki/Efecto_Joule

[28] Vicent Gandia. *Manual de termodinámica*. Universitat de València, **1998**, 47-50

[29] N. Lehraki, M.S. Aida, S. Abed, N. Attaf, A. Attaf, M. Poulain. ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties. *Current Applied Physics*, **2012**, 12, 1283-1287

[30] Min Guo, PengDiao, Shengmin Cai. Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions. *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 178, 1864–1873

[31] J. Mayekar, V. Dhar, S. Radha. ROLE OF SALT PRECURSOR IN THE SYNTHESIS OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, **2014**, vol.03, 43-45

[32] Chung-Hsin Lu, Chi-Hsien Yeh. Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder. *Ceramics International*, **2000**, 26, 351-357