

CRECIMIENTO Y MORFOLOGÍA DE NANOESTRUCTURAS DE ZnO OBTENIDAS POR ROCIADO PIROLÍTICO

GROWTH AND MORPHOLOGY OF ZnO NANOESTRUCTURES OBTAINED BY SPRAYED PYROLITIC

Nanobarras de ZnO

AUTORES

Luis M. Angelats Silva¹,
Alcides López Milla²,
Juan Rodríguez Rodríguez³,
Oscar Perales-Pérez⁴,
Segundo Rojas Flores⁵



Tormenta | Óleo en lienzo 1.23 x 1.18 cm. | Armando Reyes

RESUMEN

Se evaluó la morfología y crecimiento de nanoestructuras de ZnO obtenidas mediante la técnica de rociado pirolítico a las temperaturas de 350°C, 400°C y 450°C. Las nanoestructuras fueron crecidas sobre películas de ZnO:Au depositadas sobre silicio por sol-gel. La solución precursora fue preparada a partir de cloruro de zinc y tiourea disueltos en etanol y agua ultrapura. Durante el proceso de rociado, la presión del aire neumático y la razón de flujo se mantuvieron constantes e igual a 2,2 kPa y 6,0 L/min respectivamente. Los patrones de difracción por rayos X, mostraron picos asociados a planos cristalinos de la estructura hexagonal wurtzita, revelando mejor cristalinidad a la temperatura de crecimiento de 450 °C. Las imágenes por microscopía electrónica de barrido revelaron nanoestructuras de ZnO en forma de nanobarras ("nanorods") a la temperatura de 350 °C. A la temperatura de 400 °C, se obtuvo nanoestructuras de forma acicular ("nanoneedles"), pero de menor razón de aspecto. La rapidez de crecimiento de estas nanoestructuras aciculares fue mayor en la dirección transversal que en la longitudinal cuando fueron crecidas a la temperatura de 450°C. Los precursores cloruro de Zn-tiourea, y los cristales nanométricos de la película de ZnO:Au promovieron el crecimiento alargado pero anisotrópico de las nanoestructuras de ZnO.

Palabras claves: Nanoestructuras de ZnO. Rociado pirolítico.

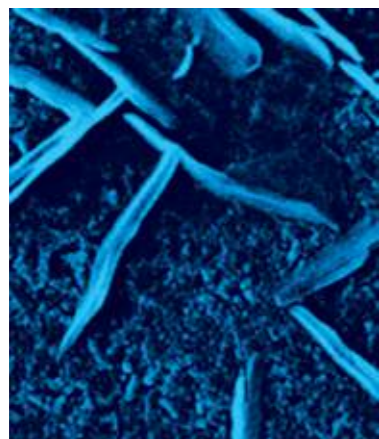
¹ Departamento Académico de Ciencias-Facultad de Ciencias de la Salud, Universidad Privada Antenor Orrego de Trujillo.

² Instituto Peruano de Energía Nuclear, Laboratorio de Microscopía Electrónica y Rayos X.

³ Facultad de Ciencias - Universidad Nacional de Ingeniería.

⁴ Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad de Puerto Rico-Mayaguez Campus PR00680-9044 USA.

⁵ Egresado de la Escuela Académica de Física de la Universidad Nacional de Trujillo.



ABSTRACT

The morphology and growth of ZnO nanostructures obtained by spray pyrolysis technique at temperatures of 350 °C, 400 °C and 450 °C was evaluated. The nanostructures were grown on ZnO:Au films deposited on silicon by sol-gel. The precursor solution was prepared from zinc chloride and thiourea dissolved in ethanol and ultrapure water. During the spraying process, the air pressure and air flow rate were kept constant and equal to 2,2 kPa and 6,0 L/min respectively. Patterns of X-ray diffraction showed peaks associated with crystal planes of hexagonal wurtzite structure, revealing best crystallinity to the growth temperature of 450 °C. Images by Scanning Electron Microscopy revealed ZnO nanostructures like nanorods at 350 °C temperature. At 400 °C, nanostructures like nanoneedles were obtained, but of low aspect ratio. The rapid growth of these nanostructures like needle was greater in the transverse direction than in the longitudinal when were grown at the temperature of 450 °C. The precursors Zn chloride-thiourea and nanometrics crystals of ZnO:Au films promoted the growth elongated but anisotropic of ZnO nanostructures.

Key words: ZnO nanostructures. spray pyrolysis.

INTRODUCCIÓN

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor compuesto II-VI que posee una estructura de banda directa con un ancho de banda prohibida o *band gap* de aproximadamente 3.3 eV a 300 K y un excitón de 60 meV, proporcionándole interesantes propiedades ópticas y electrónicas (Norton y otros, 2004; Özgür y otros, 2005; Angelats, 2006). Su estructura cristalina hexagonal wurtzita, formada por dos sub-redes interconectadas por iones de Zn^{2+} y O^{2-} , con los iones de Zn rodeado tetraédricamente por iones de oxígeno y viceversa, es responsable de un número de propiedades físicas y químicas del ZnO incluyendo piezoelectricidad y polarización espontánea (Ramirez-Vick, 2012). Los planos cristalográficos polares formados por iones de zinc y oxígeno con diferentes energías superficiales conducen a una mayor rapidez de crecimiento a lo largo del eje *c*, formando nanoestructuras de forma alargadas similares a nanobarras (*“nanorods”*) o nanoagujas (*“nanoneedles”*). Estas nanoestructuras de ZnO poseen alta área superficial, por lo que junto con su buena biocompatibilidad y comunicación electrónica, son potenciales candidatos para aplicaciones en biosensores. Más importante aún, posee un alto punto isoeléctrico (IEP) de alrededor de 9.5, haciendo estos materiales de ZnO adecuados para la absorción de proteínas con bajo IEPs, posibilitando su uso como inmovilizadores de enzimas en biosensores (Zhao y otros, 2010).

Actualmente se vienen empleando diversas técnicas para el crecimiento de diversas nanoestructuras de ZnO: Deposición química en fase vapor (*Chemical vapor deposition, CVD*), Deposición física en fase vapor (*Physical vapor deposition, PVD*), Deposición química metal-orgánica (*Metalorganic Chemical Deposition, MOCVD*), Sólido-líquido-vapor (*Vapor Liquid Solid, VLS*), entre otras (Liu y otros, 2004; Yi y otros, 2005). Estas técnicas han demostrado ser muy eficientes, pero tienen la desventaja de ser bastante costosas por necesitar tecnología de alto vacío. Otras técnicas más económicas con buen resultado son aquellas que se realizan mediante proceso de solución química (Dev y otros, 2006). Su simplicidad y fácil control del proceso le confiere una gran ventaja frente a las otras técnicas de vacío antes mencionadas.

En este trabajo se evaluó el crecimiento y morfología de nanoestructuras de ZnO obtenidas por rociado pirolítico a tres temperaturas diferentes: 350 °C, 400 °C y 450 °C. La técnica de rociado pirolítico es de bajo costo y fácil control del proceso.

Las nanoestructuras de ZnO han sido crecidas sobre películas de ZnO embebidos con nanopartículas de oro (ZnO:Au), depositadas sobre sustratos de silicio usando la técnica de sol-gel.

MATERIAL Y MÉTODOS

Síntesis de la película de ZnO:Au: Técnica de Sol-gel

La solución precursora fue obtenida a partir de acetato de Zn dihidratado, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (99.5%) (Lab. Merck), disuelto en etanol a 0,5 M. La disolución se realizó a una temperatura de 60 °C bajo agitación magnética, agregándose 0,2 mL de monoetanolamina (MEA) seguido de 0,5 mL de una suspensión coloidal de nanopartículas de oro. La disolución se mantuvo bajo agitación durante 45 minutos, observándose finalmente una solución de color violáceo claro.

La suspensión coloidal de nanopartículas de oro fue preparada a partir de una solución acuosa de 20 mL de Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB-0,1 M), a la que se le añadió 197 mL de solución “madre” de ácido cloroáurico ($HAuCl_4 \cdot 0,025$ M). Posteriormente, 1,2 mL de borohidruro de sodio ($NaBH_4$) a 1°C como agente reductor (de Au^{+3} ® A^0), fueron inyectados a la solución bajo rápida agitación.

Como sustratos se usaron pequeñas piezas de silicio tipo *p* (100) altamente cristalino de 2,0 cm² aproximadamente. Su limpieza se realizó sumergiéndolos primero en ácido nítrico [HNO_3] al 65% durante 10 minutos; luego de enjuagar con agua destilada, se sometieron a un baño ultrasónico en acetona durante 15 minutos. El secado se realizó en una estufa a 170°C durante 30 minutos.

El proceso de síntesis de las películas de ZnO:Au consistió en depositar gotas (0,2 mL aprox.) de la solución precursora, sobre el sustrato de silicio colocado en un disco giratorio. Inmediatamente después de colocar la primera gota, el sustrato se hizo girar a una revolución de 2900 rpm durante 15 s. La rotación del sustrato hace que el líquido fluya radialmente obteniéndose una capa fina y uniforme. Este proceso es conocido también como *spin coating* (Dewi y otros, 2007). Después de depositar la primera gota, el sustrato conteniendo una primera capa fina, se colocó sobre una plancha a la temperatura de 80°C durante 2 minutos con el propósito de evaporar el solvente y lograr una buena adherencia de la capa. Se formaron cinco capas (producto de 05 gotas) bajo las mismas

condiciones, concluyendo el proceso dejando 10 minutos sobre la plancha caliente a la temperatura de 90°C. Finalmente, las películas fueron sometidas a un tratamiento térmico de recocido ("Annealing") a la temperatura de 500°C durante 2 horas. Esta etapa es recomendable con el propósito de obtener una mejor cristalización y disminuir los posibles defectos en la red cristalina.

La Figura 1 muestra el diagrama de flujo del proceso completo correspondiente a la síntesis de las películas de ZnO:Au.

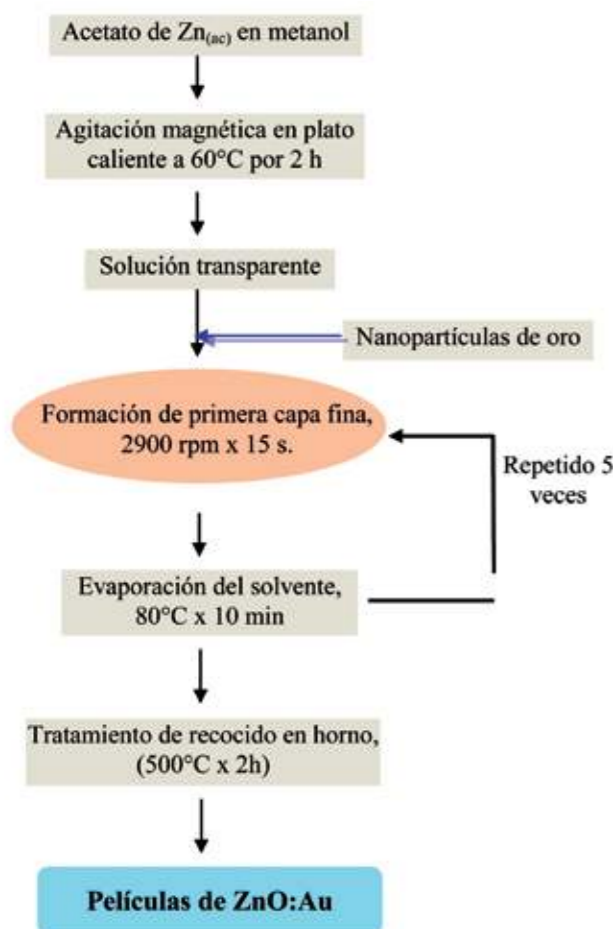


Figura 1. Proceso de síntesis de las películas de ZnO:Au.

Crecimiento de nanoestructuras de ZnO

Las nanoestructuras de ZnO fueron crecidas mediante rociado pirolítico neumático sobre los sustratos conteniendo la película de ZnO:A. El sistema de rociado pirolítico utilizado en este trabajo se muestra en la Figura 2. El equipo consiste básicamente de una cámara de vidrio protectora,

dentro de la cual se encuentra el nebulizador, la tobera de vidrio por donde ascienden las gotas más finas hasta llegar al sustrato donde se llevará a cabo la reacción pirolítica. El conjunto nebulizador y tobera están acoplados a un sistema móvil. La presión y el flujo del gas portador se controló con un manómetro y flujómetro, respectivamente. La presión del aire neumático y la razón de flujo se mantuvieron constantes e igual a 2,2kPa y 6,0 L/min, respectivamente. El desplazamiento del nebulizador se hizo a razón de 0,2 mm/s, con intervalo de 2 minutos entre cada ida y vuelta (15 veces). La distancia tobera-sustrato fue aproximadamente de 2,0 cm. La reacción pirolítica se hizo para tres temperaturas del sustrato: 350°C, 400°C y 450°C; controladas electrónicamente y mantenidas dentro del rango de $\pm 6^\circ\text{C}$.

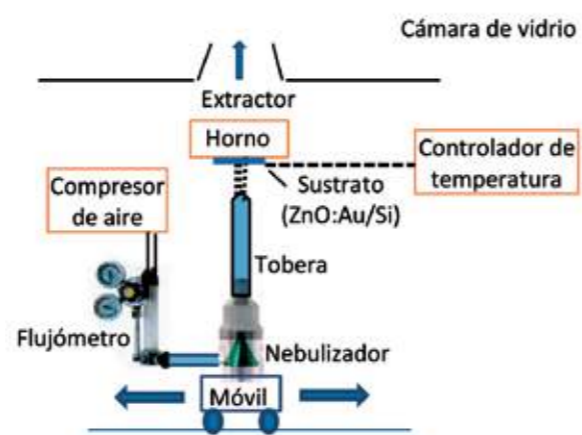


Figura 2. Esquema del equipo de Rociado Pirolítico empleado para el crecimiento de nanoestructuras de ZnO.

La solución a ser nebulizada se preparó mezclando 50 mL de cloruro de cinc (ZnCl_2) y 50 mL de tiourea [$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$] a las molaridades de 0,1M y 0,025M respectivamente, lo que equivale a una razón de 1:0,25. Como solventes se usaron etanol y agua ultrapura (18MW) a razón de 3:2. Estas dos soluciones se mezclaron bajo agitación magnética a la temperatura de 60°C durante 1 hora.

La morfología de las películas de ZnO:Au y de las nanoestructuras de ZnO fueron examinadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) usando un SEM Philips 505 del laboratorio de Microscopía de la Universidad Nacional de Ingeniería y un SEM Vega-3 -TESCAN de la Morgue Central de Lima-Perú. La fase cristalina y la cristalinidad fueron analizadas mediante difracción por rayos X, usando un difractor Rigaku MiniFlex II, en configuración Bragg-Brentano 2 θ con

fuentes de CuK α ($\lambda=1.5405\text{\AA}$). Los barridos se realizaron en un paso típico de 0.02° . La identificación de las fases o picos de difracción se comparan con la base de datos de JCPDS-ICDD (Joint Committee for Powder Diffraction Studies-International Center for Diffraction Data).

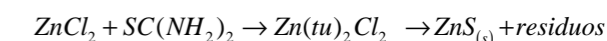
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Morfología de las nanoestructuras de ZnO

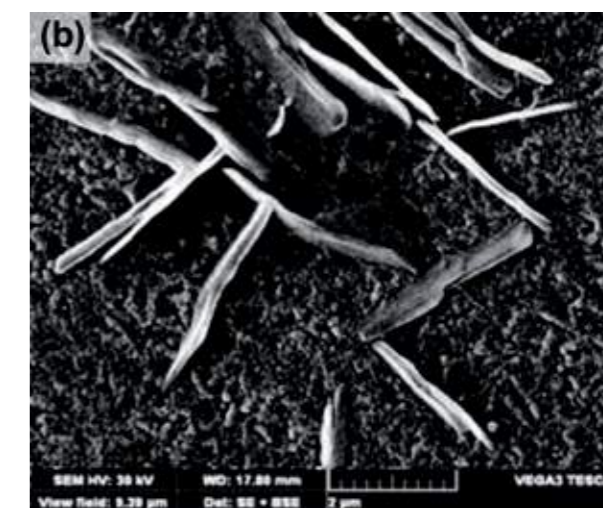
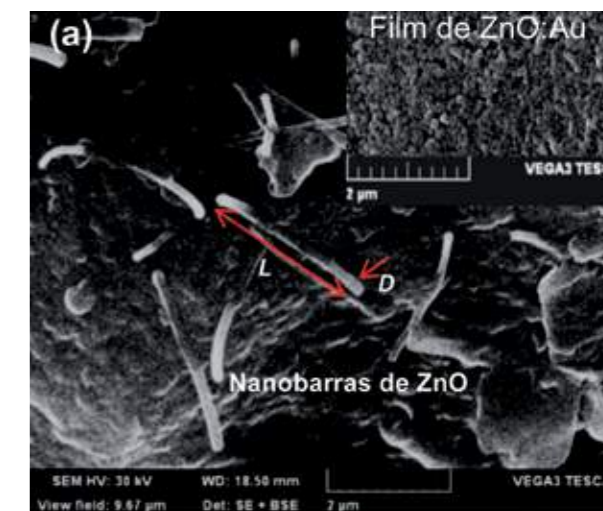
En la Figura 3 se muestra la morfología de las nanoestructuras de ZnO crecidas a las de temperaturas de 350 °C, 400 °C y 450 °C sobre las películas de ZnO:Au por la técnica de rociado pirolítico. La imagen insertada en la Figura 3a corresponde a la película de ZnO:Au revelando una distribución uniforme de granos cristalinos ("semillas") distribuidos uniformemente sobre el sustrato de silicio. Las imágenes muestran que la morfología y dimensión de las nanoestructuras de ZnO cambia con la temperatura de crecimiento. Así por ejemplo, a la temperatura de 350 °C se observa unas cuantas nanoestructuras en forma de barras alargadas de dimensiones nanométricas, denominadas en la literatura científica como "nanorods" (nanobarras), con un diámetro promedio (D) de 180 nm y longitud promedio (L) de 2 500 nm, resultando una razón de aspecto $R (= L/D)$ de 13,9. Esto significa que la rapidez de crecimiento longitudinal es mayor que la transversal. A la temperatura de crecimiento de 400 °C (Figura 3b), las nanoestructuras de ZnO son de mayor tamaño y aciculares, denominadas "nanoneedles" (nanoagujas), con una orientación de crecimiento aleatorio. Su diámetro y longitud promedio son aproximadamente 250 nm y 3 000 nm, respectivamente; resultando una razón de aspecto $R = 12$, lo que significa un mayor crecimiento transversal que las nanobarras crecidas a la temperatura de 350 °C. El número de estas nanoagujas de ZnO se incrementa notablemente, pero con una menor razón de aspecto de $R = 6$, al ser crecidas a la temperatura de 450°C (Figura 3c). Estas características morfológicas nanométricas del ZnO, junto con sus propiedades semiconductoras, son de gran importancia en aplicaciones como inmovilizadores de enzimas para biosensores electroquímicos, así como superficies activas en sensores de gases, debido a su alta relación superficie/volumen, buena biocompatibilidad, estabilidad química y mejor comunicación electrónica [Gu y otros, 2009; Zhao Zhiwei y otros, 2010].

Cabe destacar el rol importante de los precursores cloruro de Zn (ZnCl_2) y tiourea (tu) [$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$],

usados en esta investigación, para el crecimiento de las nanoestructuras de ZnO por rociado pirolítico. De acuerdo con Dedova y Schilling, las partículas de ZnS originadas por la descomposición del complejo zinc-tiourea (tu):



fueron posiblemente adsorbidas por los planos laterales del ZnO inicialmente formados, inhibiendo el crecimiento de los cristales a lo ancho y, promoviendo de esta manera, el crecimiento longitudinal (Schilling y Frenkel, 2004; Dedova y otros, 2007). Esta dirección corresponde al plano de menor energía, como es el (002) en la estructura wurtzita. En casos extremos, esto puede conducir a la formación de nanoestructuras o fibras de cristal extremadamente largas, lo cual es observado en las imágenes de la Figuras 3b y 3c.



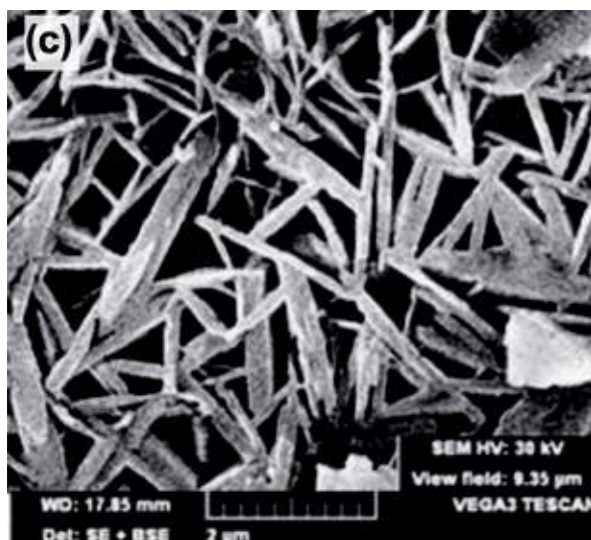


Figura 3. Imágenes MEB de capas de nanoestructuras de ZnO crecidas por rociado pirolítico a las temperaturas de 350°C (a), 400°C (b) y 450°C (c) sobre películas de ZnO:Au.

Cristalinidad de las nanoestructuras de ZnO-Efecto de la temperatura de crecimiento

En la Figura 4 se muestran los patrones de difracción por rayos X (DRX) de las nanoestructuras de ZnO crecidas a las temperaturas de 350, 400 y 450 °C. El difractograma inferior corresponde al "sustrato" (película de ZnO:Au/Si), revelando picos de difracción (hkl) asociados a la fase hexagonal de la estructura wurtzita del ZnO. Los picos (111), (102) y (101) ubicados en 38.3°, 44.5° y 47.5° respectivamente, corresponden a la estructura cúbica del oro. Estos resultados son concordantes con la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Del mismo modo, los patrones de difracción DRX de las nanoestructuras de ZnO crecidas sobre estas películas de ZnO:Au, muestran también los mismos picos (hkl), confirmando su estructura cristalina hexagonal del ZnO. La fuerte intensidad del pico (002) que se observa en el patrón DRX correspondiente a las nanoestructuras de ZnO crecidas a la temperatura de 450°C, reflejan una mayor cristalinidad que las nanoestructuras crecidas a las temperaturas de 350°C y 400°C. La presencia de los otros picos débilmente intensos (110), (101), (102) y (110), confirma su crecimiento anisotrópico, tal como son mostradas en las imágenes de la Figura 3.

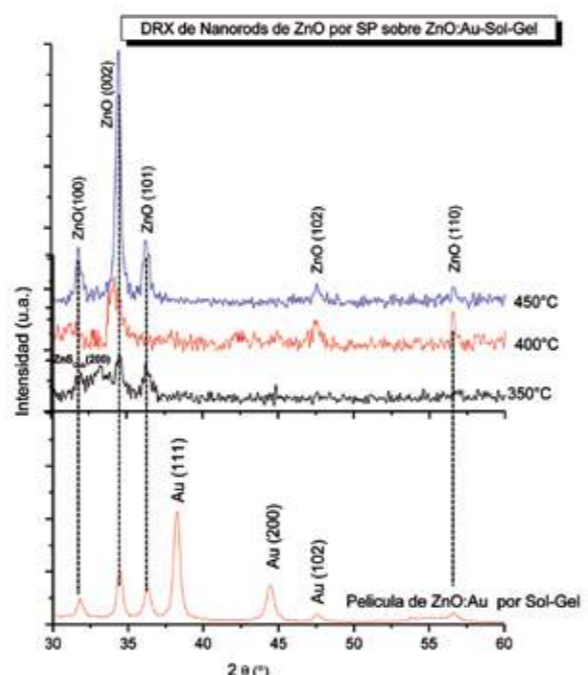


Figura 4. Patrones de DRX de: (a) capas de nanorods de ZnO crecidas por Spray pyrolysis y (b) de la película de ZnO:Au.

En el Cuadro 1 se muestran la distancia interplanar (d_{002}) y el parámetro de red c de las nanoestructuras de ZnO. Sus valores fueron calculados a partir de la ley de Bragg y la ecuación correspondiente a la estructura tetragonal wurtzita (Cullity, 2001):

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \tag{1}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{2}$$

considerando $h = k = 0$ y $l = 2$.

Como se observa, el parámetro de red c disminuye conforme se aumenta la temperatura de crecimiento, acercándose al valor teórico (5.200 Å) (Özgu y otros, 2005) a la temperatura de 450°C, lo que confirma su mayor cristalinidad a esta temperatura.

Cuadro 1

DISTANCIA INTERPLANAR d_{002} , PARÁMETRO DE RED c Y TAMAÑO DEL CRISTAL τ DE LAS NANOESTRUCTURAS DE ZnO

Temperatura de crecimiento	d_{002} (Å)	c (Å)	τ (nm)
350°C	2,611	5,221	28,76
400°C	2,602	5,204	16,00
450°C	2,600	5,201	16,31

La compatibilidad estructural de la película de ZnO:Au, así como el tamaño nanométrico de sus cristales que se muestran en el Cuadro 2, influyó posiblemente en el aspecto morfológico de las nanoestructuras de ZnO. Las primeras capas de zinc, átomos de oxígeno y nanopartículas de Au en estos cristales podrían haber actuado como "semillas" de nucleación, predisponiendo su crecien-

to alargado (Jing-Shun y col., 2005). En el mismo Cuadro 2 se muestran los tamaños de los cristales de las nanoestructuras del ZnO crecidas a las temperaturas de 350°C, 400°C y 450°C; sus dimensiones próximas a las de la película de ZnO:Au. El tamaño promedio (τ_m) de los cristalitas fue calculado a partir de la ecuación de Sherrer (Cullity, 2001):

$$\tau = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta_B} \tag{3}$$

donde, B es la medida del ensanchamiento del pico de difracción (en radianes) medido a la mitad de la intensidad máxima del pico de difracción (FWHM); θ_B es el ángulo en el cual se satisface la ley de Bragg para el valor particular de λ .

Cuadro 2

TAMAÑO DE GRANO PROMEDIO (τ_m) DE LA PELÍCULA DE ZnO:Au Y DE LAS NANOESTRUCTURAS DE ZnO

Estructura	Tamaño de cristal, τ_m (nm)	
Película de ZnO:Au	Matriz de ZnO	17.62
	Nanopartículas de Au	14.88
Nanoestructuras de ZnO	350°C	28.76
	400°C	16.00
	450°C	16.31

Otro posible factor importante e influyente en el crecimiento de las nanoestructuras de ZnO puede ser el tamaño de gota del spray frente al sustrato (película) a la temperatura de 450°C (Monica-Loredana y otros, 2008; Estrada y otros, 2009). A esta temperatura, la completa vaporización del solvente (etanol+agua), seguido de la reacción

química del precursor (acetato de Zn y tiourea), promueven procesos de adsorción, difusión superficial y reacción de nucleación, determinando de esta manera un mejor crecimiento de la nanoestructura.

CONCLUSIONES

El presente trabajo proporciona un estudio del crecimiento controlado de nanoestructuras de ZnO usando la técnica de rociado pirolítico. Nuestra investigación demuestra que la temperatura de crecimiento influye en la morfología y cristalinidad de las nanoestructuras. Las imágenes por microscopía electrónica de barrido revelan que a la temperatura de 350 °C, se obtuvieron nanobarras ("nanorods") de ZnO con una razón de aspecto de 13,9. A la temperatura de 400 °C, se obtuvo una mayor población de nanoestructuras, pero de forma acicular ("nanoneedles") y de menor razón de aspecto. Esta forma se mantuvo cuando fueron crecidas a la temperatura de 450°C, pero su rapidez de crecimiento fue mayor en la dirección transversal que en la longitudinal. Los difractogramas por rayos X, revelan que todas las nanoestructuras de ZnO obtenidas en este trabajo poseen estructura cristalina hexagonal wurtzita, propia del semiconductor del ZnO, observándose mejor cristalinidad a la temperatura de 450 °C. Se ha observado también que el cloruro de Zn y la tiourea, así como los cristales nanométricos de la película de ZnO:Au, son influyentes en la morfología las nanoestructuras de ZnO. La absorción de partículas de ZnS generados en la reacción pirolítica son absorbidos por los planos cristalinos laterales inhibiendo su crecimiento lateral. Los cristales nanométricos de la película de ZnO:Au actuaron como "semillas" de nucleación, favoreciendo su crecimiento alargado pero anisotrópico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los integrantes de la Sección de Nanociencia y Nanotecnología del Laboratorio de Física de Materiales de la Universidad Nacional de Trujillo, por facilitar el uso de algunos equipos empleados en el presente trabajo. Igualmente al Profesor Clemente Luyo Caycho del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Universidad Nacional de Ingeniería por la obtención de imágenes de las películas de ZnO:Au.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Angelats S.L., Thesis: Structural, electrical, optical and magnetic properties of ZnO based films produced by magnetron sputtering, University of Puerto Rico - Mayaguez Campus, 2006.
- Cullity B.D. y Stock S.R., *Elements of X-ray diffraction*, Third edition, Prentice Hall, New Jersey (2001) 4-9.
- Dedova T., Volobujeva O., Klauson J., Mere A. y Krunks M.; ZnO Nanorods via Spray Depo-

sition of Solutions Containing Zinc Chloride and Thiocarbamide *Nanoscale Res Lett* (2007) 2:391-396.

Dev A., Panda S.K., Kar S., Chakrabarti S., y Chaudhuri S.; *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 14266-14272.

Dewi R., Baa'yah N. I., i., Talib I. A; The effect of spin coating rate on the microstructure, grain size, surface roughness and thickness of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin film prepared by the sol-gel process, *Materials Science-Poland*, Vol. 25, No. 3, 2007.

Estrada W., Solís J. y Rodríguez J., Recubrimientos delgados obtenidos por procedimientos físico-químicos; Edit. UNI, Nov. 2009.

Gu B. X., Xu C. X., Zhu G. P., Liu S. Q., Chen L. Y., y Li X. S.; Tyrosinase Immobilization on ZnO Nanorods for Phenol Detection; *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 377-381.

Liu X., Wu X., Cao H. y Chang R. P. H.; *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, No. 6, 15 March 2004, 3141-3147.

Monica-Loredana, Lulia-Florentina, The auomatized systems for spray pyrolysis deposition, *Fascicle of Management and Technological Engineering*, Volume VII (XVII), 2008.

Norton D.P., Heo Y. W., Ivill M.P., Ip K., Pearton S. J., Chisholm M. F. y Steiner T., *Materialstoday* (June 2004) 34-40.

Özğür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.J., y Morkoç H.; A comprehensive review of ZnO materials and devices; *Journal of Applied Physics Reviews*, 98, 041301 (2005).

Ramírez-Vick, J; Nanostructured ZnO for Electrochemical Biosensors, *J Biosens Bioelectron* 2012, 3:2.

Schilling Tanja y Frenkel Daan; Self-poisoning of crystal nuclei in hard-rod liquids, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) S2029-S2036.

Yi Gyu-Chul, Wang Chunrui y Park Won Il, ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) S22-S34.

Zhao, Z.; Lei, W.; Zhang, X.; Wang, B. y Jiang, H.; ZnO-Based Amperometric Enzyme Biosensors, *Sensors* 2010, 10, 1216-123.



CIENCIAS
AGRARIAS