

Depósito de películas de $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ por el método SILAR y su estudio por DRX, SEM Y μ -RAMAN

Deposition of $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ films by SILAR method and
their study by XRD, SEM and μ -Raman

Depósito de películas de $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ pelo método
SILAR e seu estudo por DRX, SEM e μ -RAMAN

F. N. Jiménez García¹, H. H. Ortiz Alvarez², H. Reyes Pineda³
M.E. Rodríguez García⁴

Recepción: 21-feb-2011/Modificación: 05-mar-2012/Aceptación: 17-abr-2012
Se aceptan comentarios y/o discusiones al artículo

Resumen

Se obtuvieron películas de $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (Zinc Sulfate Hidroxi-
de Hidrate) sobre sustratos de vidrio mediante procedimiento SILAR. Se

¹ Doctora en Ingeniería, francy@autonoma.edu.co, investigador, Departamento de Física y Matemática, Universidad Autónoma de Manizales, Colombia, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

² Magister en Ed. Matemática, hugo.ortiz@ucaldas.edu.co, estudiante de doctorado, Departamento de Matemática, Universidad de Caldas, Manizales, Colombia, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

³ Doctor en Ingeniería Química, hreyes@uquindio.edu.co, investigador, Universidad del Quindío, Armenia, Colombia.

⁴ Doctor en Física, marioga@fata.unam.mx, investigador, Universidad Nacional Autónoma de México, Querétaro.

empleó una solución precursora de $ZnSO_4$ y $MnSO_4$ y una segunda solución de agua a ebullición acompañada con 1 ml de NH_4OH . Se realizó tratamiento térmico en aire a $300^\circ C$ por media hora. Tanto las películas de $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ como las de ZnO son importantes protectores contra la corrosión del zinc ya que son películas pasivas que dan mayor tiempo de duración al material, es por ello relevante estudiar su comportamiento cuando hay cambios de temperatura frente a los cuales se generan procesos corrosivos. Por esta razón las muestras obtenidas se analizaron antes y después del tratamiento térmico con el fin de estudiar cambios en su estructura y morfología, para ello se emplearon las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Raman (μ -Raman). Se encontró por DRX que antes del tratamiento térmico se presenta la fase correspondiente a $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ en estructura triclinica y posterior a dicho tratamiento se evidencia una fase adicional de ZnO hexagonal. El tipo de morfología identificada por SEM antes del tratamiento térmico fue una estructura tipo hojas formadas por plaquetas de tamaño micrométrico que se superponen la cual cambia con el tratamiento térmico a una combinación de estas hojas con una estructura tipo flores característica de ZnO hexagonal. Por μ -Raman se confirma la presencia de la fase hexagonal de ZnO después del tratamiento térmico y la fase triclinica de $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ antes y después del mismo. Uno de los objetivos de este estudio era obtener este material protector a la corrosión en forma controlada por técnicas de bajo costo y alta simplicidad como es el método SILAR. El cual al ser sometido a aumentos de temperatura sigue siendo protector a la corrosión aun cuando sufre cambios de fase ya que las nuevas fases también presentan características de protección a la corrosión.

Palabras claves: $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$, ZnO, SILAR, DRX, SEM, Raman, corrosión.

Abstract

$ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (Zinc Sulfate Hydroxide Hydrate) films were obtained on glass substrates by SILAR method. It was employed a precursor solution of $ZnSO_4$ and $MnSO_4$ and water near boiling point complexed with 1 ml of NH_4OH as a second solution. Films were treated on air at $300^\circ C$ by 1 hour. Both films $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ as ZnO are important protective against zinc corrosion because they are passive films that give a longer duration to material, it is therefore relevant to study their response to temperature changes. For those reasons films were analyzed before and after thermal treatment to study the structural and morphological changes by X ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM) and Raman Microscopy techniques. It was found before thermal treatment by XRD the presence of $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ triclinic phase and after such treatment the ZnO hexagonal phase was evidenced. The morphology identified by SEM before thermal treatment was sheets formed by platelet like structure of

micrometric size which changes after thermal treatment to a combination of those sheets with flowers like structure characteristic of ZnO hexagonal. By μ -Raman the hexagonal ZnO phase before thermal treatment as the triclinic $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ phase after thermal treatment were confirmed. One objective of this study was to obtain this protective corrosion material in a controlled manner by techniques of low cost and high simplicity as Silar method. Which, even under temperature increases continue being protective corrosion although suffers phase changes because new phases have protective corrosive characteristics too.

Key words: $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$, ZnO, SILAR, XRD, SEM, Raman, corrosion.

Resumo

Foram obtidos películas de $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (Zinc Sulfate Hydroxide Hidrate) sobre substratos de vidro por processo SILAR. Usamos uma solução de precursor de $ZnSO_4$ e $MnSO_4$ e uma segunda solução de água em ebulição com 1 ml de NH_4OH . O tratamento térmico foi realizado em ar a $300^\circ C$ por meia hora. Ambos os filmes $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ como ZnO são importantes de proteção contra corrosão do zinco, porque são filmes passivos que dão uma maior duração do material, é, portanto, relevante estudar a sua resposta às mudanças de temperatura. As amostras foram analisadas antes e após tratamento térmico, a fim de estudar as mudanças na estrutura e na morfologia e por isso utilizamos as técnicas de Difração de Raios X (XRD), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Raman (μ -Raman). Constatou se por DRX que antes do tratamento térmico é apresentado para a fase $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ na estrutura triclinica e pós-tratamento uma fase adicional de ZnO hexagonal é evidente. O tipo de morfologia identificados por MEV antes do tratamento térmico foi uma estrutura de folhas formadas por placas de tamanho micrômetro que se sobrepõem, e que muda com tratamento térmico para uma combinação dessas folhas com uma estrutura característica de flor de ZnO hexagonal. Por μ -Raman confirma a presença de ZnO fase hexagonal após o tratamento térmico e a fase triclinica de $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ antes e após o tratamento. Um dos objectivos deste estudo foi obter esse material de proteção à corrosão em um ambiente controlado por meio de técnicas de baixo custo e simplicidade elevada como método Silar. Que quando submetidos aos aumentos de temperatura permanece proteção contra a corrosão mesmo quando sujeita a mudanças de fases como novas fases também têm características protecção contra a corrosão.

Palavras chaves: $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$, ZnO, SILAR, XRD, SEM, Raman, corrosão.

1 Introducción

Las propiedades de los óxidos formados sobre las superficies metálicas controlan la forma en que ocurre la corrosión u otros ataques químicos. En el caso del zinc expuesto a condiciones atmosféricas, la formación de una película pasiva es dependiente en gran manera de la cinética del proceso que ocurre dentro del ambiente químico local. Por la exposición al aire o la humedad, la oxidación del zinc lleva a la formación de óxido de zinc y de hidróxidos de zinc, estos óxidos son convertidos lentamente a hidroxicarbonatos cuando hay presencia de dióxido de carbono. La presencia en el ambiente tanto de sulfatos como de cloruros o la combinación de ambos lleva a la formación de especies como hidroxisulfatos de zinc, hidroxicloruros de zinc e hidroxiclorosulfatos de zinc [1], [2]. La presencia de hidroxicarbonatos de zinc como una película pasiva es ampliamente aceptada ya que le genera longevidad al zinc [3]. Los cationes de zinc tienen la oportunidad de interactuar con especies aniónicas y si estos complejos tienen solubilidad limitada como los óxidos, carbonatos fosfatos y sulfatos puede formarse una película pasivadora en la superficie y limitar la reacción anódica [4]. En contraste la presencia de iones complejos con alta solubilidad como los cloruros, permite a los iones ser transportados de la superficie a la solución por esta razón la velocidad de corrosión se incrementa [5]. Las películas anteriormente mencionadas generan capas pasivas protectoras a la corrosión, es por tanto importante estudiar las propiedades de dichas películas y conocer su comportamiento cuando hay cambios de temperatura que puedan afectar los procesos de corrosión. Uno de estos materiales es el óxido de zinc que es además un compuesto semiconductor que recibe una gran atención por sus aplicaciones en optoelectrónica, sensores de gas y celdas solares entre otras. Entre los métodos empleados para su obtención está el baño químico (CBD) y su variante SILAR [6], [7], [8]. El método SILAR es una variante del baño químico en el cual los iones precursores se encuentran separados en dos soluciones una aniónica y otra catiónica a diferencia del CBD en el cual ambos iones se tienen en una misma solución. Este procedimiento consiste básicamente en una inmersión sucesiva del sustrato en ambas soluciones la cual puede ser combinada con enjuague en soluciones acuosas. En el CBD y el SILAR la variación de parámetros influye directamente la morfología y la estructura de las películas, así mismo la introducción de diferentes agentes en la solución puede generar cambios en el mecanismo de crecimiento de las películas. Se han empleado varios surfactantes como agentes efectivos en la

preparación de películas de ZnO [9], [10], [11]. La naturaleza química de los aniones inorgánicos en la solución permite control en las dimensiones y en tasa de deposición de las películas de ZnO. Así por ejemplo al emplear agentes de cloro (Cl) estos tienden a absorberse preferencialmente en los planos (0001) resultando en la formación de cristales con forma de plaquetas [12]. De otra parte los sulfatos también parecen exhibir efectos en la morfología del producto final, se han reportado algunos resultados en este aspecto al emplear proceso hidrotermal [13] o deposición electroquímica [14]. Por deposición electroquímica se ha encontrado que los iones de sulfatos generan cambios en la morfología de acuerdo al tipo de ion sulfato empleado [?]. La obtención de este tipo de películas protectoras a la corrosión empleando CBD o su variante SILAR es deseable gracias a la simplicidad, economía y posibilidad de producción a gran escala de estos procedimientos [15]. El objetivo de este trabajo es obtener películas de hidroxisulfatos de zinc a partir de un procedimiento SILAR empleando iones sulfatos de zinc y manganeso y estudiar su comportamiento cuando son sometidas a tratamientos térmicos. La estructura de las películas es estudiada mediante DRX y microscopía Raman y su morfología por microscopía electrónica de barrido.

2 Metodología

Las películas $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ se depositaron sobre sustratos de vidrio portaobjetos a los cuales se les hizo el siguiente tratamiento previo: se lavaron con agua y jabón, seguidamente se llevaron por 1 hora a solución de H_2SO_4 diluido (1:10 vol) a punto de ebullición, luego se enjuagaron con agua y se llevaron a lavado ultrasónico en solución de etanol-acetona (50:50 vol) por 30 min, finalmente se enjuagaron y se dejaron en agua destilada hasta su posterior utilización. Los depósitos se llevaron a cabo empleando dos soluciones precursoras, la primera solución consistió en $ZnSO_4$ 0,1 M y $MnSO_4$ 0,1 M variando la cantidad de este último así: 0 % (muestra M0), 1 % (muestra M1), 5 % (muestran M2), 10 % (muestra M3) y 15 % en volumen (muestra M4). La segunda solución fue agua a ebullición acompañada con hidróxido de amonio (NH_4OH al 29 %) en relación en volumen 1/30. Se realizaron 150 ciclos y cada ciclo consistió en inmersiones sucesivas del sustrato en cada solución por 2s. Las muestras fueron secadas en corriente de aire por una hora, estas muestras fueron analizadas y posteriormente se les realizó un tratamiento

térmico en aire empleando un tubo de caldera Thermolyne 21100, la velocidad de calentamiento fue de $6^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar una temperatura de 300°C a la cual las muestras permanecieron por 15 minutos. La caracterización estructural de las películas antes y después del tratamiento térmico fue realizada empleando un difractómetro de rayos X Siemens D5000 ($\lambda = 1.5406$ nm) con radiación $\text{CuK}\alpha$. Los datos fueron recolectados en un rango de ángulos de difracción entre 20- 80 grados en escala 2θ , con un paso de $1,2^\circ/\text{min}$ a temperatura ambiente. Las películas se estudiaron además por Microcopia Raman empleando un microscopio Raman confocal LabRamHR-800 Horiba Jobin Yvon. La fuente de radiación monocromática fue un laser con $\lambda = 473$ nm y las medidas se realizaron a temperatura ambiente. La morfología de las películas se estudió por microscopía electrónica de barrido empleando en un microscopio SEM Inca Oxford.

3 Pruebas y resultados

Inicialmente se hace un estudio sobre las propiedades de la película obtenida con un 10% de $MnSO_4$ (M3) antes y después del tratamiento térmico. Posteriormente se hace el análisis correspondiente a las muestras variando la concentración de manganeso en la solución. En la figura 1 se muestran los espectros de DRX de la muestra M3 antes y después del tratamiento térmico. Se muestra además el espectro de la muestra M0 antes del tratamiento térmico el cual coincide con un espectro característico de ZnO en estructura hexagonal según la carta JCPDS estándar (No. 36-1451), en el espectro se indexan los planos de difracción correspondientes. Para la muestra M3 antes del tratamiento térmico se observan picos asociados a los planos de difracción de la fase triclinica del hidroxisulfato de zinc ($ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$) según la carta JCPDS estándar (No.044-0673). Después del tratamiento térmico algunos de estos picos disminuyen en intensidad relativa y se evidencia una fase adicional en la cual se identifican picos asociados a planos cristalográficos propios de la fase hexagonal para el ZnO. El surgimiento de esta fase de ZnO se debe posiblemente a que cuando las películas son tratadas térmicamente por encima de 125°C se presenta la transformación de hidróxidos de zinc a óxidos de zinc [16], además del proceso de deshidratación que ocurre por encima de 100°C .

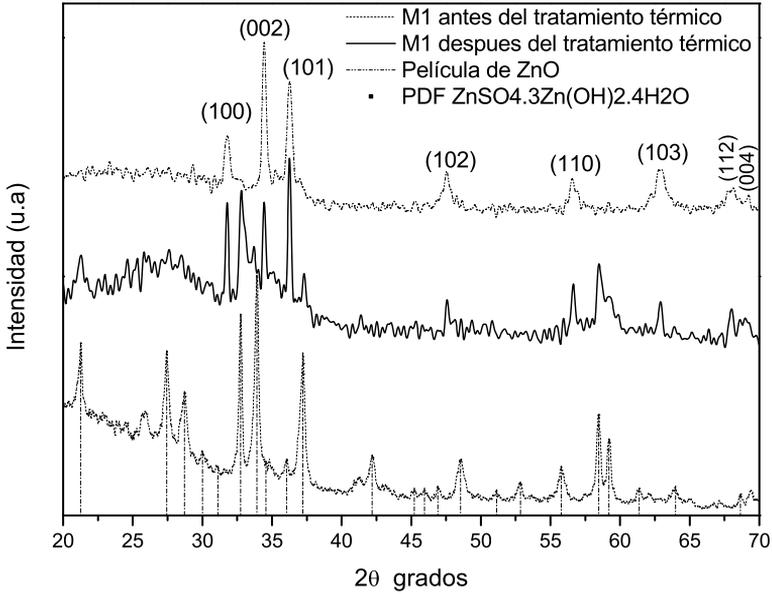


Figura 1: Difractogramas de la película M3 antes y después del tratamiento térmico

En la figura 2 se muestran los espectros Raman de la muestra M3 antes y después del tratamiento térmico así como el espectro correspondiente de la muestra M0. Para M3 antes del tratamiento se observan picos en 398, 441, 460, 610, 968, 1023, 1120 cm^{-1} (marcados con * en la figura), asociados a modos vibracionales de $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ cuyas frecuencias fundamentales de vibración para SO_4^{2-} ocurren en: ν_1 (A1) 971-993 cm^{-1} , ν_2 (E) 445-490 cm^{-1} , ν_3 (F2) 1070-1190 cm^{-1} y ν_4 (F2) 613-648 cm^{-1} y para Zn-Cl en 403 cm^{-1} [17]. Se observa un pico débil en 441 cm^{-1} que no corresponde a la fase anterior. después del tratamiento térmico se presenta una intensificación en el modo en 441 cm^{-1} y se observan otros en 332, 380, 980 y 1150 cm^{-1} , todos ellos están asociados a ZnO en estructura hexagonal [18] como se indica para la muestra M0 que de acuerdo a estos resultados y los de DRX es de ZnO tanto antes como después del tratamiento térmico. Se observa que siguen además presentes los modos asociados a la fase triclinica de $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

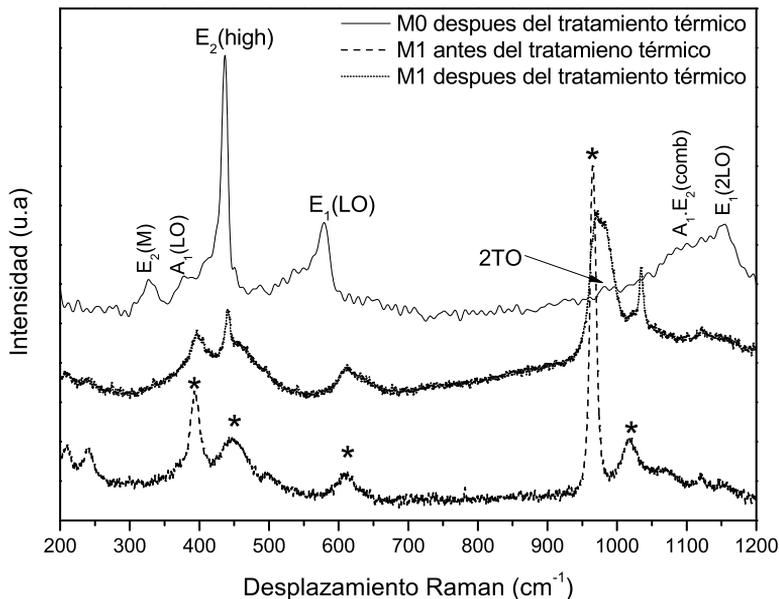


Figura 2: Espectros Raman de la película M3 antes y después del tratamiento térmico

En la figura 3 se muestran una micrografía de la muestra M3 sin tratamiento térmico, la estructura correspondiente a esta película es de hojas formadas por plaquetas de tamaño alrededor de 1 micra que se superponen entre sí. En la figura 4 se muestra la micrografía de la muestra M3 después de que ha sido tratada térmicamente. En la figura 5 se muestra una micrografía de la muestra M0 que se ha identificado como ZnO, se evidencia una estructura tipo flores que están formadas por otras estructuras en forma de granos de arroz y que han sido reportados previamente por varios autores [19], [20]. En la morfología para M3 después del tratamiento térmico, se observa una estructura combinada entre las hojas características (para el $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$) y las flores (para el ZnO), lo cual corrobora los resultados de DRX y μ -Raman que indican la presencia de ambas fases. Algunos autores han reportado la formación de hidroxisulfatos de zinc cuando se usan disitntos tipos de iones

sulfatos en la solución en la obtención de películas de oxido zinc por otras técnicas, y reportan estructura tipo plaquetas [14] concordantes con las mostradas en las figura 3.

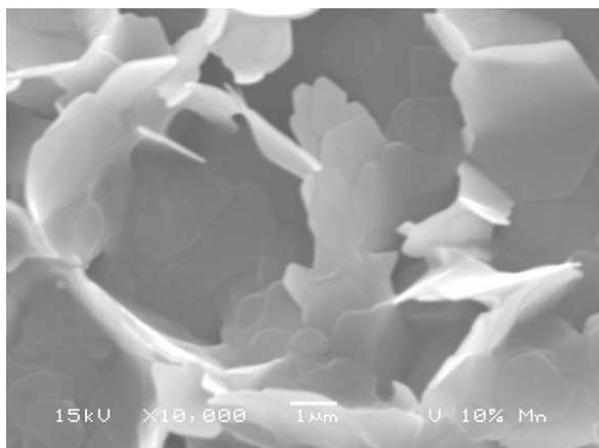


Figura 3: Micrografía de la muestra M3 antes del tratamiento térmico.

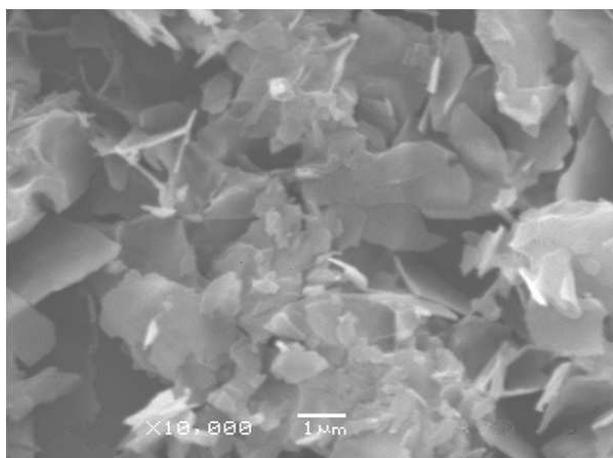


Figura 4: Micrografía de la muestra M3 después del tratamiento térmico.

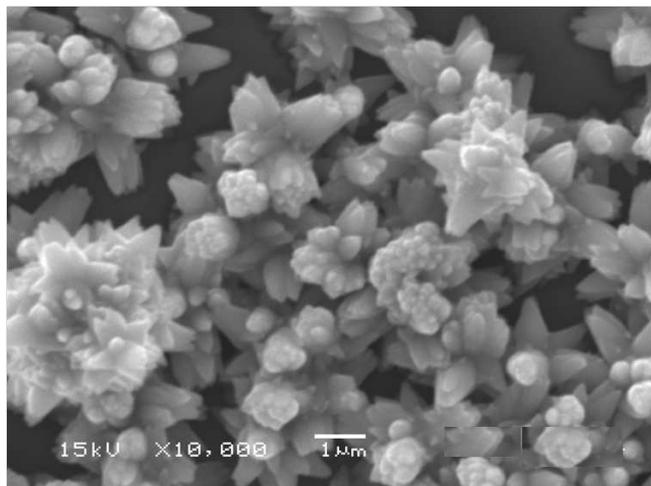


Figura 5: Micrografía de la una muestra de ZnO (M0) obtenida por procedimiento SILAR.

En la figura 6 se muestran los espectros Raman de las muestras M1, M2 y M4 antes y después del tratamiento térmico, como se observa el comportamiento es similar al mostrado por la muestra M3 que se discutió anteriormente, es decir antes del tratamiento térmico está presente la fase correspondiente a hidroxisulfatos de zinc y después del tratamiento térmico hay una fase adicional de ZnO. Se muestra además un espectro de la muestra M4 cuando es tratada térmicamente a $500^{\circ}C$, se evidencia un aumento en la intensidad relativa del modo $E_2(high)$ para el ZnO a medida que aumenta la concentración de manganeso, el cual se hace mayor cuando la muestra es tratada a $500^{\circ}C$. Lo anterior indica que cuando la muestra es sometida a mayores temperaturas la fase de ZnO se hace más evidente, sin dejar de estar presente la de $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

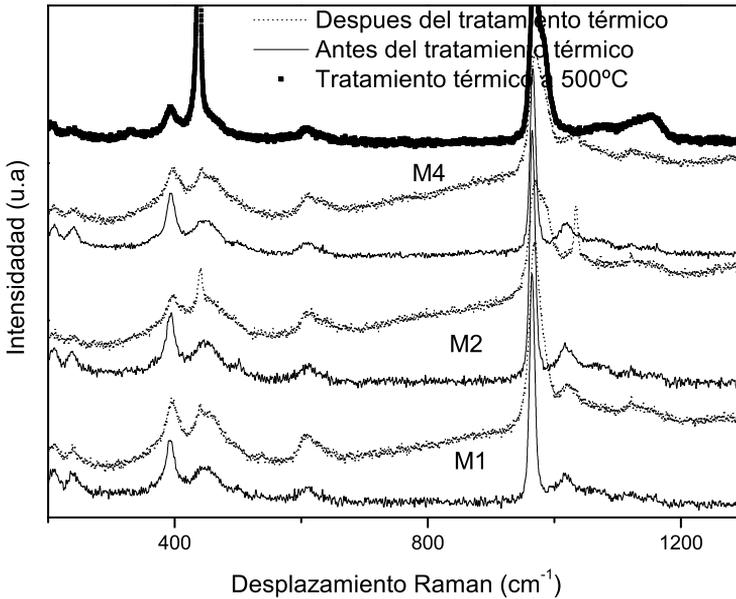


Figura 6: Epectros Raman de las muestras obtenidas a diferentes concentraciones de Mn en la solución (1 %, 5 %, 15 %).

En la figura 7 se muestran las micrografías tomadas a las películas antes y después del tratamiento térmico. La figuras 7a a la 7d corresponden a las muestras crecidas con 1 %, 5 %, 10 % y 15 % en volumen de $MnSO_4$ en solución antes del tratamiento térmico. Las figuras 7e a 7h corresponden a las mismas muestras pero después del tratamiento térmico. Como se había analizado anteriormente antes del tratamiento térmico se presenta una estructura tipo hojas formadas por plaquetes de forma hexagonal de entre 1 y 5 μm aproximadamente, a medida que aumenta la concentración de manganeso esta formación se hace más densa. Después del tratamiento se evidencia la misma estructura combinada con formación de hojas que se hace mas evidente cuando la muestra ha sido crecida con un 10 %.

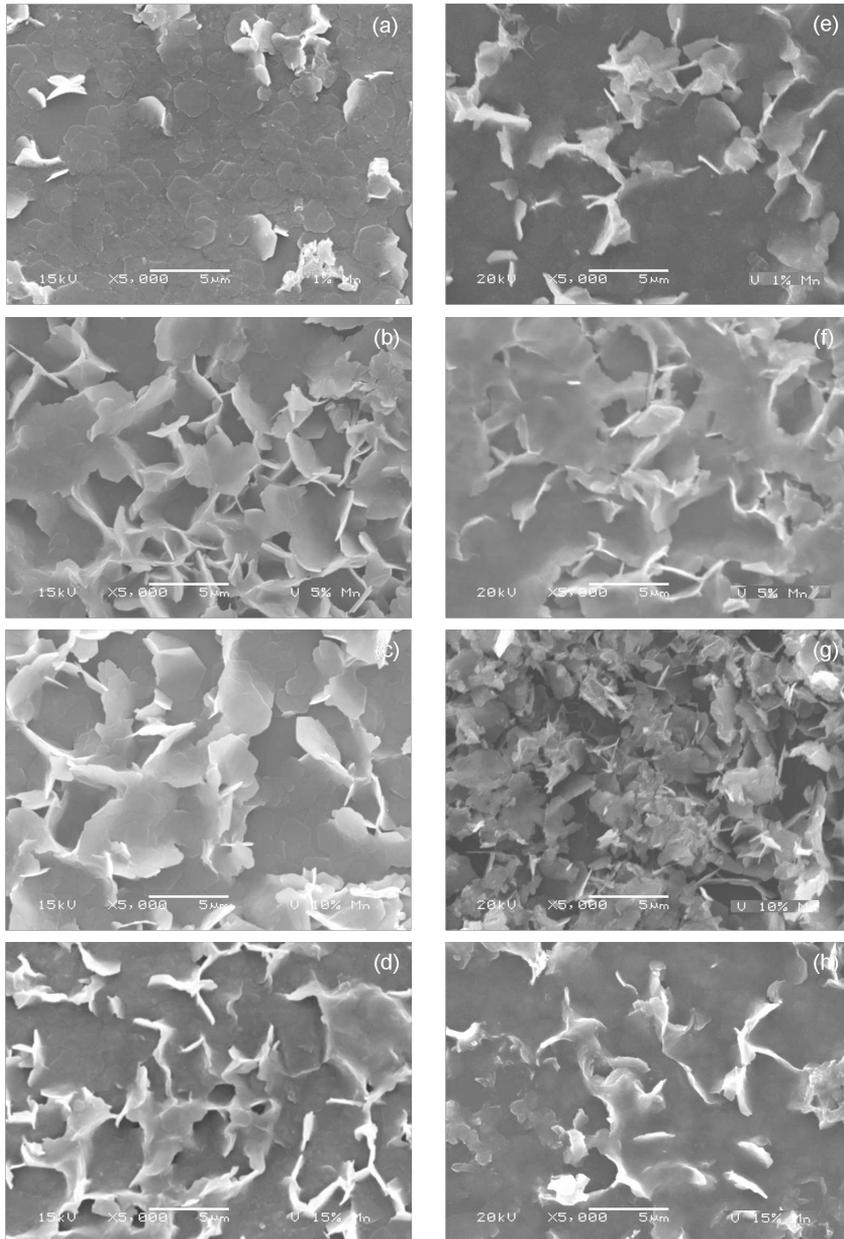


Figura 7: Micrografías de las muestras M1, M2, M3 y M4 antes y después del tratamiento térmico.

4 Conclusiones

Se obtuvieron películas de hidroxisulfuros de zinc ($ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$) que replican un producto de la corrosión del zinc mediante la técnica SILAR. Cuando se emplea $MnSO_4$ en diferentes concentraciones en la solución precursora se obtienen películas de hidroxisulfuros de zinc y cuando no se emplea dicho precursor se generan películas de ZnO. El tratamiento térmico genera en las películas una combinación de la fase triclinica para $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (que se encuentra presente antes del dicho tratamiento) y la fase hexagonal para ZnO lo cual fue verificado por DRX, μ -Raman y SEM. Las películas tratadas térmicamente presentan una estructura tipo hojas formadas por plaquetas de forma hexagonal combinadas con estructura tipo flores. Este tipo de películas usadas generalmente como protectores contra la corrosión pueden emplearse en ambientes donde hay cambios de temperaturas ya que cuando son sometidas a temperatura hasta de 500°C surge la fase adicional de ZnO que es también un pasivador del zinc frente a la corrosión.

Agradecimientos

Este trabajo hace parte del proyecto 206-020 titulado “Montaje e implementación de un laboratorio para el crecimiento y la caracterización de materiales de ingeniería” inscrito en la Unidad de Investigación de la Universidad Autónoma de Manizales a partir de noviembre de 2010. Los autores agradecen a la Magister Alicia del Real de la Universidad Autónoma de México por las medidas realizadas en su laboratorio.

Referencias

- [1] TE. Graedel. *Gildes model studies of aqueous chemistry. I. Formulation and potential applications of the multi regime model*. Corros. Sci, ISSN 0010-938X, **38**(12), 2153–2180 (1996). Referenciado en 34
- [2] V. Ligier, M. Wery, JY. Hihn, J. Faucheu, M. Tachez. *Formation of the main atmospheric zinc and products: $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$, $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot nH_2O$, $Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4 \cdot 5H_2O$ in $[Cl^{-1}][SO_4^{2-}][HCO_3^-][H_2O_2]$ electrolytes*. Corros. Sci, ISSN 0010-938X, **41**(6), 1139–1164 (1999). Referenciado en 34

- [3] SC. Chung, AS. Lin, JR. Chang, HC. Shih. *EXAFS study of atmospheric corrosion products on zinc at the initial stage*. Corros. Sci, ISSN 0010-938X, **42**(9), 1599–1610 (1999). Referenciado en 34
- [4] N. Sato. *Ion-selective diffusion layer and passivation of metal anodes*. Electrochim. Acta, ISSN 0013-4686, **41**(9), 1525–1532 (1996). Referenciado en 34
- [5] UR. Evans. *Corrosion and Oxidation of Metals*. ISBN 9780713125368. Arnold, London, 1960. Referenciado en 34
- [6] XD. Gao, XM. Li, WD. Yu, L. Li, F. Peng, CY. Zhang. *Microstructure analysis and formation mechanism of ZnO nanoporous film via the ultrasonic irradiation mediated SILAR method*. Journal of Crystal Growth, ISSN 0022-0248, **291**(1), 175–178 (2006). Referenciado en 34
- [7] VR. Shinde, CD. Lokhande, RS. Mane, SH. Han. *Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: annealing effect* Applied Surface Science, ISSN 0169-4332, **245**(1), 407–413 (2005). Referenciado en 34
- [8] VR. Shinde, TP. Gujar, CD. Lokhande. *Studies on growth of ZnO thin films by a novel chemical method*. Solar Energy Materials Solar Cells, ISSN 0927-0248, **91**(12), 1055–1061 (2007). Referenciado en 34
- [9] C. Yan, D. Xue. *Solution growth of nano- to microscopic ZnO on Zn*. Applied Surface Science, ISSN 0022-0248, **310**(7), 1836–1840 (2008). Referenciado en 35
- [10] KS. Choi, HC. Lichtenegger, GD. Stucky, EW. McFarland. *Electrochemical Synthesis of Nanostructured ZnO Films Utilizing Self-Assembly of Surfactant Molecules at Solid-Liquid Interface*. J. Am. Chem. Soc, ISSN 00002-7836, **124**(42), 12402–12403 (2002). Referenciado en 35
- [11] H. Usui. *The effect of surfactants on the morphology and optical properties of precipitated wurtzite ZnO*. Mater. Lett, ISSN 0167-577X, **63**(17), 1489-1492 (2009). Referenciado en 35
- [12] R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Levy-Clement, C. Bekeny, T. Voss, I. Mora-Sero, J. Bisquert. *Influence of the Potassium Chloride Concentration on the Physical Properties of Electrodeposited ZnO Nanowire Arrays*. J. Phys. Chem. C, ISSN 1932-7447, **112** (42), 16318–16323 (2008). Referenciado en 35
- [13] R. Yi, H. Zhou, N. Zhang, G. Qiu, X. Liu. *Effects of specific salts on the morphologies of ZnO microstructures*. J. Alloys Compd., ISSN 0925-8388, **479**(1), L50–L53 (2009). Referenciado en 35

- [14] L. Wang, G. Liu, L. Zou, D. Xue. *Phase evolution from rod-like ZnO to plate like zinc hydroxysulfate during electrochemical deposition*. Journal of Alloys and compounds, ISSN 0925-8388, **493**(2), 471-475 (2010). Referenciado en 35, 39
- [15] G. Hodes. *Chemical Solution Deposition of semiconductor films*. ISBN 978-0824708511. Marcel Dekker, INC. New York, 2003. Referenciado en 35
- [16] JW Mellor. *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*. ISBN 0582462770. Longman, NY, 1953. Referenciado en 36
- [17] RS. Jayasree, VPM. Pillai, VU. Nayar, I. Odnevall, G. Keresztury. *Raman and infrared spectra analysis of corrosion products on zinc $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$* . Mater. Chem. Phys., ISSN 0254-0584, **99**(2), 474-478 (2006). Referenciado en 37
- [18] SPS. Porto, B. Tell, TC. Damen. *Near-Forward Raman Scattering in Zinc Oxide*. Phys. Rev. Lett., ISSN 0031-9007, **16**(11), 450-452 (1966). Referenciado en 37
- [19] VR. Shinde, CD. Lokhande, RS. Mane, SH. Han. *Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: annealing effect*. Applied Surface Science, ISSN 0169-4332, **245**(1), 407-413 (2005). Referenciado en 38
- [20] P. Suresh Kumar, A. Dhayal Raj, D. Mangalaraj, D. Nataraj. *Growth and characterization of ZnO nanostructured thin films by a two step chemical method*. Applied Surface Science, ISSN 0169-4332, **255**(5), 2382-2387 (2008). Referenciado en 38