

FACULTAD DE CIENCIAS
FÍSICO MATEMÁTICAS

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas.

Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez.

Tesis

DISEÑO Y FABRICACION DE UN SISTEMA DE DEPOSICION DE PELICULAS DELGADAS Y NANOPARTICULAS POR LA TECNICA DE ROCIO PIROLITICO

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería Física.

Presenta: Licenciado en Ciencias Físico Matemáticas

Didier Alejandro Patiño Rodríguez.

Director: Doctor en Ciencias Físicas

Luis Mariano Hernández Ramírez.

Morelia, Michoacán.

Diciembre de 2013

Dedicatoria

Con todo mi cariño y mi amor para mi madre la cual hizo de todo en la vida para que yo pudiera lograr mis sueños, por motivarme y darme la mano cuando sentía que el camino se terminaba, a ella a la cual por siempre mi corazón y mi agradecimiento.

Hilda Olvido Rodríguez Reyna.

A mis hermanos Dalila y Omar los cuales siempre estuvieron ahí para escucharme y apoyarme.

A mi Novia Rosa Elena, por ser un gran apoyo durante mi carrera y en mi vida diaria.

A mi amigo, maestro y asesor Luis Mariano, el cual en este andar por la vida, influyo con sus lecciones y experiencias en formarme como una persona de bien y preparada para los retos que pone la vida,

A mis sinodales por tener la paciencia de revisar esta tesis y darme su apoyo.

A mis amigos y hermanos Mickey, Dago, Victor (Farael), José Luis, Liz. Por estar en todo momento importante de mi vida y apoyarme, aguantarme y de mas.

A mis amigos Rocío, Carlos, Roceli, los dos Cris, Pedro, Gera, anahi, ..., y de mas personas las cuales se me pase mencionar, por haber estado ahí cuando los necesite.

A todos ellos les dedico cada una de estas páginas de mi tesis.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad michoacana de San Nicolás de Hidalgo y al CONACyT por el apoyo brindado tanto para mis estudios de Maestría como para la elaboración de este proyecto de tesis.

CONTENIDO

Tabla de Figuras.....	i
Resumen.....	iv
1 Introducción	1
1.1 Películas delgadas	4
1.2 Nanopartículas	5
2 Marco Teórico	7
2.1 Técnica Rocío Pirolítica Ultrasónica.....	7
2.1.1 Influencia de la temperatura	11
2.1.2 Atomización ultrasónica nebulizada	12
2.1.3 Influencia de la solución precursora.....	13
2.1.4 Gas de arrastre	14
2.1.5 Boquilla.....	15
2.1.6 Altura de la boquilla.....	16
2.2 Caracterización Óptica	13
2.2.1 Microscopio óptico.....	13
2.2.2 Microscopia de fuerza atómica.....	14
2.2.3 UV-VIS	16
3 Desarrollo experimental.....	17
3.1 Caracterización de los elementos del horno.....	19
3.1.1 Zona de pirólisis.....	19
3.1.2 Área de rocío.....	22
3.1.3 Crecimientos de NaCl	24
3.2 Crecimiento de películas y Nanopartículas	25
3.2.1 Crecimientos de ZnO	25
4 Resultados y análisis	26
4.1 Películas delgadas	26
4.2 Nanopartículas	34
5 Conclusiones.....	43
6 Trabajos Futuros.....	45
7 Referencias	46

TABLA DE FIGURAS

Figura 1.- Método químico de depósito de películas delgadas (1)).	2
Figura 2.- Diagrama esquemático del proceso de Rocío Pirolítico.	4
Figura 3.- Esquema de un crecimiento de una película delgadas.	4
Figura 4.- Esquema de la técnica de RPU	7
Figura 5.- sistema de creación de nanopartículas por RPU	8
Figura 6.- Descomposición de la solución en función de la temperatura.	10
Figura 7.- Esquema de un sistema de nebulización ultrasónica	12
Figura 8.- microscopio digital que se utilizó en la obtención de imágenes de las películas delgadas y las nanopartículas.	13
Figura 9.- a) AFM Quesant. b) AFM NanoSurf	15
Figura 10.- Equipo de UV-vis del laboratorio de Holografía, utilizado para la caracterización de las muestras.	17
Figura 11.- sistema de RPU para la creación de películas delgadas y nanopartículas	18
Figura 12.- Esquema de la tina de estaño o área de pirolisis para el crecimiento de películas delgadas.	19
Figura 13.- Sistema de control de temperatura para la creación de películas delgadas a) Gabinete de control del sistema de pirolisis, b) Baño de estaño	20
Figura 14.- Esquema de la resistencia de banda cerámica.	20
Figura 15.-sistema para la creación de nanopartículas, a) sistema de control de temperatura, b) resistencia de banda cerámica.	21
Figura 16.- a) Flujo metros, b) y c) boquillas para crecimientos	23
Figura 17.- Nebulizadores	24

Figura 18.- crecimiento de <i>NaCl</i> etiquetado como crecimiento 4, a) vista 10X, b) vista 50X, c) vista 100X.....	27
Figura 19.- Crecimientos con un flujo de gas de arrastre de a) 1 lpm, b) 2 lpm, c) 3 lpm, d) 4 lpm, e) 5 lpm	27
Figura 20.- Crecimientos de <i>ZnO</i> para portaobjetos no tratados químicamente.....	28
Figura 21.- a) vista del crecimiento CP4 aumentado 50 X, b) vista del crecimiento CP4 aumentado 10 X, c) vista del crecimiento CP4 aumentado 100X.....	29
Figura 22.- Imágenes obtenidas por el microscopio AFM a la Muestra CP4	30
Figura 23.- Espectros de porcentaje de transmisión adquiridos por el equipo UV-vis.	30
Figura 24.- vista del AFM de la Muestra CT9.....	32
Figura 25.- Crecimientos de <i>ZnO</i> en portaobjetos tratados químicamente.....	32
Figura 26.- Espectros de transmisión de los crecimientos puntuales de películas delgadas en sustratos tratados químicamente.....	33
Figura 27.- Espectros de transmisión de los crecimientos distribuidos uniformemente sobre los sustratos tratados químicamente.....	34
Figura 28 Izquierda vidrio visto a 50X etiquetado NPD01, Derecha vidrio visto a 50X etiquetado NPD03	35
Figura 29.- Sustratos con los crecimientos de las Nanopartículas de <i>ZnO</i>	36
Figura 30.- Izquierda vista de las nanopartículas a 50X NPD01, derecha vista de las nanopartículas a 50X NPD03	36
Figura 31.- Nanopartículas vistas a 1.4 micras. Crecimiento etiquetado NP01.	37

Figura 32.- Nanopartículas vistas con el afm a 22 micras.
Crecimiento NPD0337

Figura 33.- nanopartículas vistas con el AFM a 5.5 micras.
Crecimiento NP0138

Figura 34 Perfil de Textura para el crecimiento NP01.....38

Figura 35.- Espectro de Transmisión de las nanopartículas.39

Figura 36.- Imagen de las muestras donde se crecieron
películas delgadas y después se colectaron nanopartículas40

Figura 37.- Imagen adquirida por el equipo de AFM para la
muestra PY03N.....41

Figura 38.- Imagen capturada después de la caracterización por
el AFM de la muestra PY03.41

Figura 39.- Espectros de las muestras donde se combinó las
dos técnicas.41

RESUMEN

En la actualidad uno de los grandes aportes de la ciencia de materiales es el crecimiento de películas delgadas, esto debido a que con el desarrollo de nuevos materiales basados en esta técnica es posible mejorar y manipular las propiedades físicas, químicas, mecánicas, ópticas, electrónicas, de los materiales. Las aplicaciones para las películas delgadas van desde el control de transmisión o de la reflexión de la luz (en lentes, filtros, espejos, vidrios planos, etc.), componentes bio-compatibles (en implantes quirúrgicos), en la afinidad química (en sensores, tejidos, elementos ópticos, etc.), fabricación de dispositivos ópticos (filtros, espejos dicróicos, divisores de haz, discos de almacenamiento de datos, etc.) y dispositivos electrónicos (Transistores, Pantallas de comunicación, celdas fotovoltaicas, etc.).

Dentro de la gran variedad de técnicas utilizadas en el depósito de películas delgadas, la técnica de Rocío Pirolítico (Spray Pyrolysis) resalta de las demás por tener ventajas tales como fácil manejo del sistema, bajo costo en la producción de las películas así como también un bajo costo de mantenimiento del sistema. Por esta técnica es posible depositar metales, óxidos, sulfuros, seleniuros, etc. Otra de las ventajas que presenta este sistema de depósito es su posible escalamiento a nivel industrial.

En el presente trabajo de investigación se realizó la implementación de un sistema de depósito de películas delgadas y creación de nanopartículas por la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU). El sistema está dividido en dos partes; la primera corres-

ponde al sistema de crecimientos de películas delgadas y el segundo al sistema para la producción de nanopartículas, ambos por la técnica RPU.

La manera de comprobar que los sistemas se habían implementado con éxito fue produciendo y depositando, respectivamente, nanopartículas y películas delgadas de Óxido de Zinc (ZnO).

Para determinar si el material depositado (para el caso de películas delgadas) o producido (para el caso de nanopartículas) sobre los sustratos era el deseado, caracterizamos las muestras empleando las técnicas de caracterización de espectrofotometría UV-vis, Microscopio Óptico y Microscopios de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en inglés).

1 INTRODUCCIÓN

En más de un siglo se han creado numerosos materiales en forma de películas delgadas, esto debido a su potencial valor técnico, y su gran número de aplicaciones. La aplicación de películas delgadas en la tecnología moderna está muy extendida, los métodos empleados para su creación se pueden dividir en dos grupos, los cuales están basados en la naturaleza del proceso del depósito, estos pueden ser Físicos o químicos. Los métodos físicos incluyen Deposición Física de Vapor (PVD por sus siglas en ingles), Ablación láser, Epitaxia de Haz Molecular (MBE por sus siglas en ingles), y la pulverización catódica (Sputtering). Los métodos químicos (Figura 1) comprenden métodos de depósito en fase gaseosa así como técnicas de solución. Los métodos de fase gaseosa son Depósitos de Vapores Químicos (CVD) y Epitaxia de Capa Atómica (ALE), mientras que los métodos de Rocío Piroclítico, Sol-Gel, Recubrimientos por centrifugación e inmersión (Spin y Dip Coating) son métodos que emplean soluciones precursoras.

Un gran número de técnicas han sido examinadas en la búsqueda del método más fiable y barato para la producción de películas delgadas. Estas incluyen oxidación y evaporación de películas metálicas, técnicas de pulverización reactivas y no reactivas, CVD, etc. Debido a su simplicidad y bajo costo, las técnicas químicas han sido ampliamente estudiadas para la preparación de estas. Dentro de la gama de métodos químicos para el depó-

sito de películas delgadas (Figura 1) la técnica RPU (spray pyrolysis) es considerada como un método fiable y barato para la producción de películas delgadas.

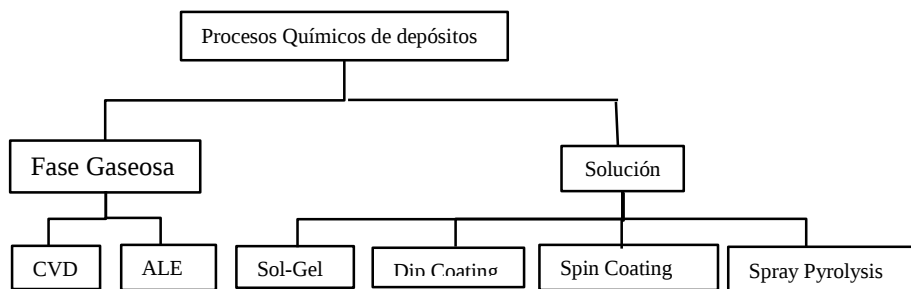


Figura 1.- Método químico de depósito de películas delgadas (1)).

Durante las últimas décadas se han realizado innumerables estudios sobre la técnica de RP, algunos de los trabajos pioneros en esta área son el de Chamberlin y Skarman en 1966 por sus películas delgadas de CdS para celdas solares (2). A pesar de su sencillez tiene un gran número de ventajas.

- Esta ofrece de una manera sencilla dopar películas con prácticamente cualquier elemento en cualquier proporción añadiendo el dopante a la solución del rocío.
- A diferencia de los métodos de depósito de vapor cerrados, la técnica RP no requiere blancos y/o sustratos de alta calidad, asimismo esta técnica no requiere vacío en cualquier etapa, lo cual implica una gran ventaja si la técnica es usada para aplicaciones industriales.
- La velocidad de depósito y el espesor de las películas se puede controlar fácilmente en un amplio rango cambiando los parámetros del rocío, lo que elimina las desventajas principales de los métodos químicos tales

como el sol-gel que produce películas de espesor limitado.

- Esta trabaja a temperaturas moderadas (100-500°C), RP produce películas de materiales menos robustos.
- A diferencia de los métodos de alta potencia, tales como RF Sputtering, esta no causa un sobrecalentamiento local que puede ser perjudicial para los materiales depositados.
- Mediante el cambio de la composición de la solución del rocío durante el proceso, este puede ser utilizado para hacer películas en capas y películas que tienen gradientes de composición de todo espesor.

La técnica de Rocío Pirolítico es un procedimiento en el que se deposita una película delgada debido al rocío de una solución sobre una superficie caliente, en donde los componentes reaccionan para formar un compuesto químico. Los reactivos se seleccionan de tal manera que los productos del compuesto no deseado sean volátiles a la temperatura del depósito.

El equipo típico de RP consiste en un atomizador, una solución precursora, un calentador para el sustrato y un controlador de temperatura (Figura 2).

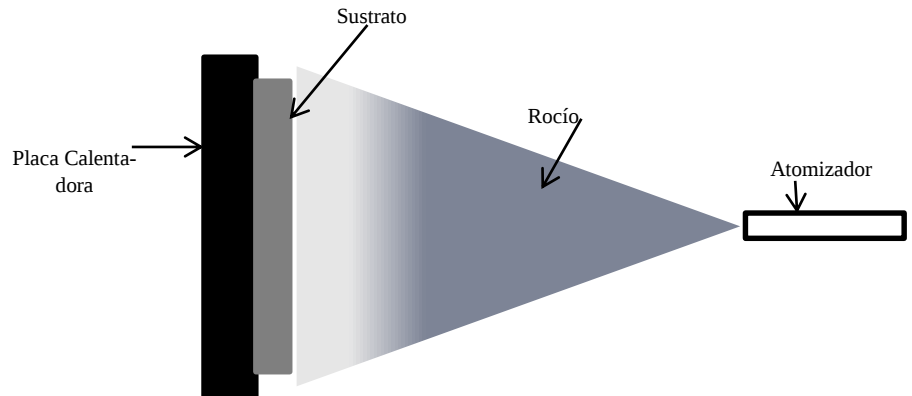


Figura 2.- Diagrama esquemático del proceso de Rocío Pirolítico.

1.1 PELÍCULAS DELGADAS

Uno de los primeros crecimientos de películas de algún material sobre un sustrato del cual se tenga conocimiento fue en el siglo XVII. Los usos para estos crecimientos eran con fines decorativos, esto porque los artistas de la época realizaban una disolución de sal de plata con la cual pintaban objetos cerámicos, estos después de cubiertos eran calentados, causando la descomposición de la sal, quedando en la superficie del objeto una delgada película de plata. En la actualidad la investigación de materiales en forma de película delgada es de relevante importancia

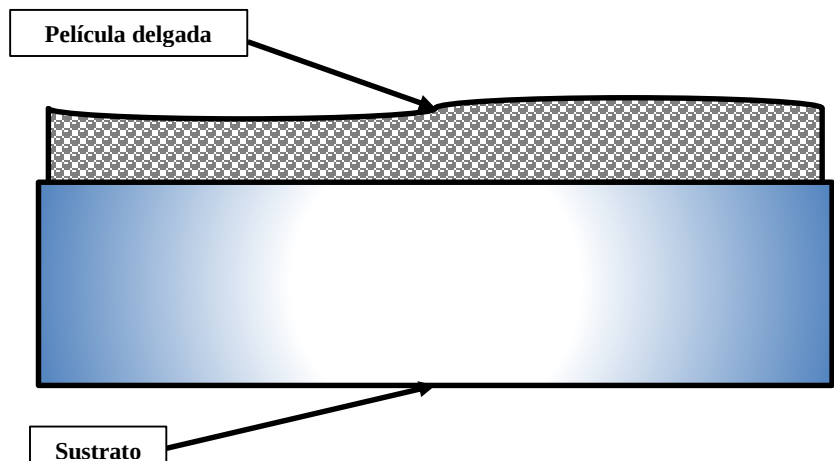


Figura 3.- Esquema de un crecimiento de una película delgadas.

debido a sus aplicaciones tanto en la tecnología como en la microelectrónica, comunicaciones, óptica, revestimientos, generación y conversión de la energía (3), también han adquirido una gran importancia en la formación de cubiertas protectoras para parabrisas, protectores de la corrosión y para reducir la cantidad de luz reflejada en la superficie de ventanas así como también en la formación de cubiertas protectoras y películas anti-reflejantes en anteojos.

Los crecimientos de películas delgadas pueden considerarse como el apilamiento sucesivo de pequeñas rodajas de materiales solidos de espesores inferiores a unas cuantas micras. Dada su extrema delgadez y fragilidad estas películas no se suelen emplear aisladas, sino que se hallan soportadas sobre otros solidos (sustratos) de mayor grosor y distintas propiedades tanto físicas como químicas (Figura 3).

En términos generales las películas delgadas se emplean para dos finalidades: una para optimizar alguna o varias propiedades de los sustratos o incluso el de dotarlos de propiedades nuevas (comúnmente llamados recubrimientos), la segunda aplicación seria la fabricación de dispositivos con propiedades fisicoquímicas específicas, las cuales guardan poca o ninguna relación con las propiedades iniciales del sustrato a estos, para esta clase de películas delgadas no se emplean capas sencillas, sino un sistema de multicapas; es decir, se crecen varias películas una sobre otra ya de diferentes materiales o creciendo una capa de un material (M1), otra capa de otro material (M2) y por ultimo una capa de material M1.

Los parámetros que deben estar perfectamente definidos para que las películas delgadas cumplan su cometido son:

- Su grosor, este puede variar desde una sola capa de átomos hasta varias micras.
- Su composición química.
- Su estructura cristalina.

Estas características de composición y de estructura determinan propiedades como: su naturaleza eléctrica (conductor, aislante, semiconductor o superconductor), su comportamiento frente a la luz (transparente, reflejante, absorbente, etc.) así como su comportamiento mecánico (duro, blando, frágil, etc.), magnético (ferromagnético, anti-ferromagnético, paramagnético, etc.)) y químico (reactivo, inerte, catalítico, etc.) (4).

1.2 NANOPARTÍCULAS

La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala. Cuando se manipula la materia a la escala de átomos y moléculas, se observan fenómenos y propiedades totalmente nuevas, en comparación a los mismos materiales a escalas macroscópicas.

Los nanomateriales son materiales con propiedades morfológicas más pequeñas que un micrómetro en al menos una dimensión. Muchas de las propiedades de los materiales dependen de cómo se comporten los electrones que se mueven en su seno o de cómo estén ordenados los átomos en la materia. En un material nanométrico, el movimiento de los electrones está muy limitado por las dimensiones del propio material. Además la proporción de átomos en la superficie con respecto al interior es mucho

más alta que en materiales de mayor dimensión. Por lo que si se reducen las dimensiones de un material, se modifican sus propiedades.

En la actualidad los nanomateriales se clasifican en cuatro tipos:

- Basados en carbono. Estos nanomateriales están compuestos mayoritariamente por carbono y suelen adoptar formas como esferas huecas, elipsoides o tubos. Los nanomateriales de carbono con forma elipsoidal o esférica se conocen como fullerenos, mientras que los cilíndricos reciben el nombre de nanotubos. Estas partículas tienen muchas aplicaciones posibles, incluido el desarrollo de recubrimientos y películas mejoradas, materiales más ligeros y resistentes y diversas aplicaciones en el campo de la electrónica.
- Basados en metales. Estos nanomateriales incluyen puntos cuánticos, nanopartículas de oro y plata y óxidos metálicos como el dióxido de titanio.
- Dendrímeros. Estos nanomateriales son polímeros de tamaño nanométrico contruidos a partir de unidades ramificadas. La superficie de un dendrímero tiene numerosos extremos de cadena, que se pueden adaptar para desempeñar funciones químicas específicas.
- Compuestos. Los compuestos combinan las nanopartículas con otras nanopartículas o con otros materiales de mayor tamaño. Las nanopartículas, como arcilla a nanoescala, se agregan a numerosos productos, desde

piezas de automóviles a materiales de empaquetado, para mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas, protectoras etc.

La preparación de nanopartículas metálicas cobro recientemente gran interés debido a las particularidades de sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas. Muchas de estas propiedades y sus posibles aplicaciones son fuertemente influenciadas por el tamaño y la forma de las mismas: esferas, barras, discos, prismas, etc. Es por ello que en la actualidad se están desarrollando distintas técnicas para la producción de nanopartículas por los cuales se desea controlar las características morfológicas del producto obtenido.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 TÉCNICA ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO.

En el proceso de depósito por Rocío Pirolítico (RP), una solución precursora llevada por medio de un gas de arrastre hasta el sustrato en forma de gotas muy finas. Los componentes reaccionan para formar un compuesto químico sobre el sustrato. Los reactivos químicos se seleccionan de tal manera que los productos que no sean el compuesto deseado sean volátiles a la temperatura de depósito.

El sistema de RPU consiste básicamente en dos zonas (Figura 4) independientes unidas por un tubo de transporte, la zona de atomización y la zona o reactor de pirolisis. El rocío generado en la primera zona es llevado por un gas de arrastre a través del tubo de transporte a la segunda zona, en donde se lleva a cabo el proceso de pirolisis (3).

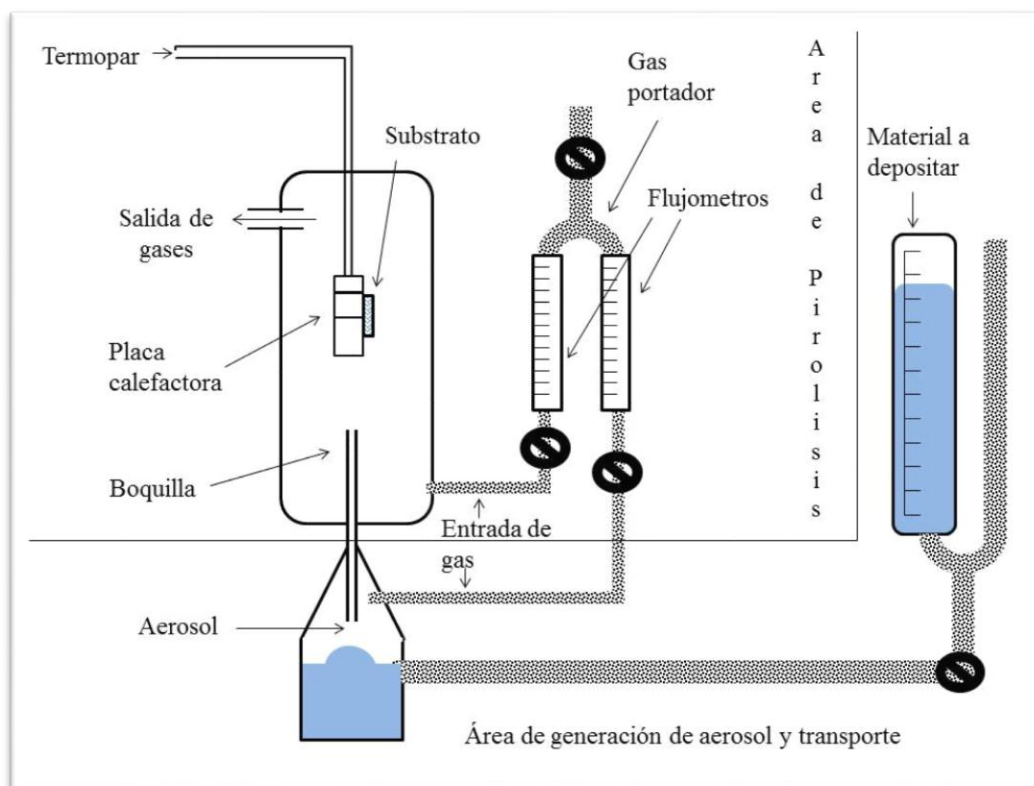


Figura 4.- Esquema de la técnica de RPU

El sistema esquematizado en la Figura 4 es un sistema general para el depósito de películas delgadas por la técnica RPU.

El sistema de RPU para la creación de nanopartículas consiste en un atomizador ultrasónico, un tubo de cuarzo colocado en el interior de un horno tubular de alta temperatura. Un gas portador, cuyo flujo es controlado, traslada las finas gotas del aerosol generadas en el atomizador hasta el interior del horno. En el interior del horno tubular se produce en una sola etapa la deshidratación, descomposición y reacción originándose con este proceso las nanopartículas (Figura 5).

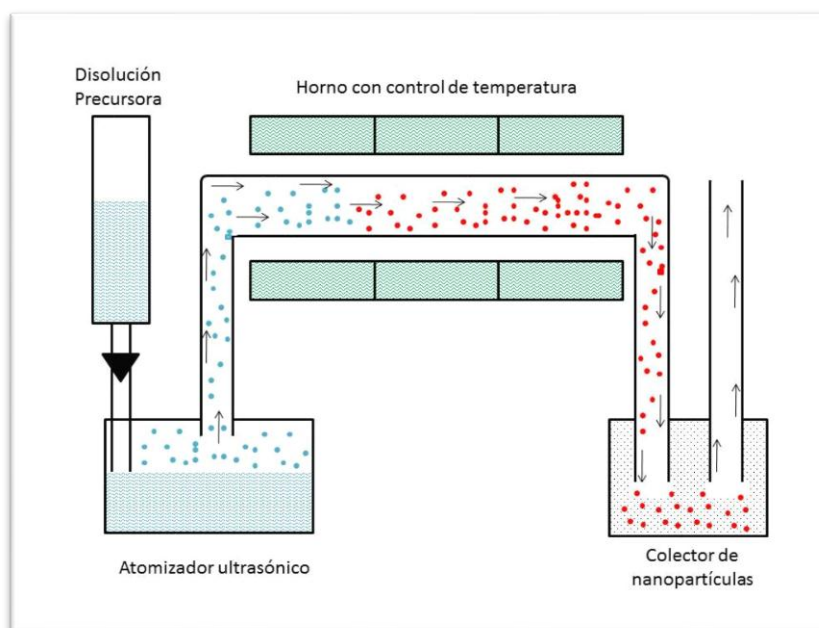


Figura 5.- sistema de creación de nanopartículas por RPU

El proceso de la creación de las nanopartículas y el depósito de películas delgadas por el sistema de RPU dependerán de la velocidad de rocío, la temperatura del sustrato, la atmosfera ambiente, el gas portador, el tamaño de la gota y la velocidad de enfriamiento después del depósito. El espesor de la película y la aglomeración de las nanopartículas dependerán de la distancia

entre la boquilla de rocío y el sustrato, la concentración de la solución precursora así como la cantidad de la solución precursora rociada (tiempo de depósito).

La formación de la película y las nanopartículas depende del proceso de aterrizaje de la gota, la reacción y evaporación del disolvente, que se relaciona con el tamaño de gota y el impulso que hace que llegue hasta el sustrato (flujo de arrastre). Una condición ideal para el depósito depende de cómo la gota se acerca al sustrato así como la eliminación total del disolvente. La clasificación va de acuerdo con el tipo de reacción y su temperatura (Figura 6):

- Tipo A: El sustrato está a baja temperatura, las gotas del rocío residen en la superficie del sustrato, el solvente se evapora allí, dejando atrás de sí un sólido que puede reaccionar en estado seco.
- Tipo B: Con temperatura más alta, el disolvente se evapora antes de que el rocío llegue a la superficie y el sólido seco incide sobre la superficie donde se produce una descomposición.
- Tipo C: Con una temperatura lo suficientemente alta y la fuente del compuesto lo adecuadamente volátil, los disolventes se vaporizan conforme el rocío se aproxima al sustrato, el sólido se funde y vaporiza difundiendo sobre el sustrato, esto es se realiza una reacción heterogénea. Este es conocido como un proceso CVD. Sin embargo para que el proceso pueda considerarse como CVD se deben cumplir dos factores:

- a) Químico: Se considera que los compuestos se evaporan sin descomponerse. Además que la relación de pirolisis se lleva a cabo sobre el sustrato en la fase vapor.
 - b) Físico: El factor físico más importante es la temperatura del ambiente que se relaciona con la temperatura del sustrato.
- Tipo D: Con una temperatura excesiva la reacción entera se lleva a cabo en el estado de vapor, produciéndose un polvo fino el cual se deposita en el sustrato.

Los procesos anteriormente mencionados además de indicarnos como se descompone el disolvente según su composición, nos señala que existe una relación entre la composición y la temperatura, dicha relación nos dice que del tipo A (baja temperatura) al tipo D (temperatura en exceso) existe un gradiente el cual afecta a la calidad de las películas depositadas, en los trabajos de investigación realizados se ha encontrado que los procesos

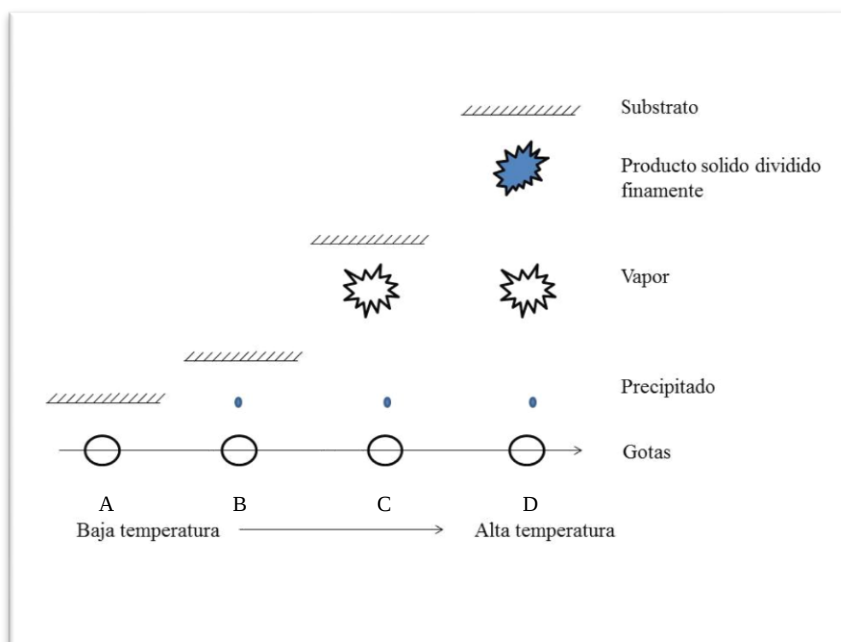


Figura 6.- Descomposición de la solución en función de la temperatura.

del tipo C son los más adecuados para poder realizar esta técnica sin ninguna dificultad.

2.1.1 Influencia de la temperatura

La técnica de RP incluye muchos procesos que ocurren de forma simultánea o secuencialmente. El más importante de estos es la generación del aerosol y su transporte, la evaporación del disolvente, el impacto de gotitas y su difusión consecutiva, así como la descomposición de los precursores. La temperatura de depósito está presente en todos los procesos mencionados, excepto en la generación de aerosol. Por consiguiente, la temperatura de la superficie del sustrato o el horno es el parámetro principal que determina la morfología y las propiedades de película y las nanopartículas. Al aumentar la temperatura, la morfología de estos puede cambiar de un agrietado a una microestructura porosa (Procesos del tipo A al D). En muchos estudios de la temperatura de depósito se informó que este hecho, es el parámetro más importante.

Varios métodos han sido utilizados para controlar la temperatura de la superficie. Los baños de metales líquidos o un ambiente con una temperatura homogénea proporcionan un mejor contacto térmico lo que se traduce en una superficie sólida perfecta, ya que la interfaz humedecida está en contacto por toda la superficie sólida con menos del 1% del área superficial o en su defecto crea una atmósfera homogénea en la cual se puede realizar el proceso donde existe la reacción para la creación de las nanopartículas. El calor radiante se ha utilizado para evitar los problemas asociados con el contacto de los metales líquidos con vapores corrosivos. La pulverización en pulsos o ráfagas, han sido utilizados para

asegurar que la temperatura sobre la superficie sea razonablemente constante, lo cual puede ser convenientemente combinado con un “spray head” lo cual contribuye a un depósito uniforme.

2.1.2 Atomización ultrasónica nebulizada

Para obtener un tamaño de gota uniformemente distribuida tanto micrométrica así como sub-micrométricamente, se utiliza un nebulizador ultrasónico. Generalmente las soluciones precursoras se vaporizan con un nebulizador ultrasónico, los cuales funcionan a una frecuencia de 2.56 MHz. El vapor generado es transportado por el gas de arrastre, a través de conductos (generalmente de plástico) hasta el sustrato calentado. Para cubrir un área grande, el rocío se mide constantemente. La solución precursora se convierte en gotitas pequeñas por las ondas ultrasónicas, tales gotitas tienen tamaños muy pequeños con una distribución de tamaño pequeña, y la no inercia en su movimiento hace que puedan ser transportadas sin ningún tipo de calentamiento. Las gotas se vaporizan conforme estas se acercan al sustrato, esto ocasiona que los reactivos se difundan sobre el sustrato y se produzca una reacción heterogénea lo cual conduce a la formación de la película delgada o nanopartículas. La pirolisis de un

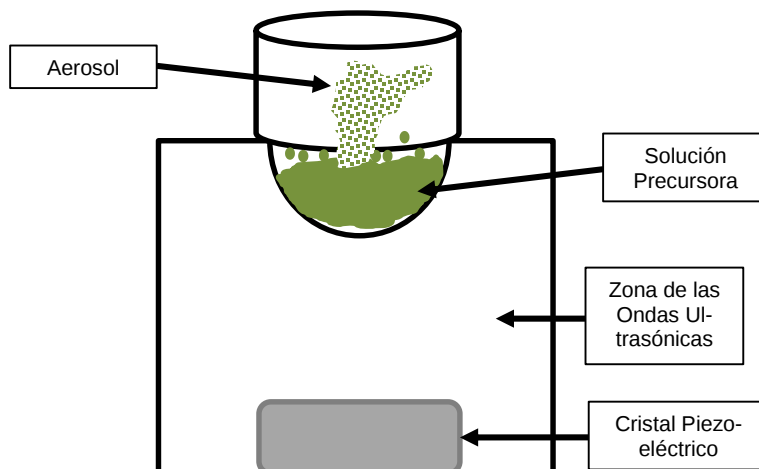


Figura 7.- Esquema de un sistema de nebulización ultrasónica

aerosol, producido en un rocío ultrasónico se conoce como proceso pyrosol, la ventaja de este método es que la tasa de flujo de gas es independiente de la tasa de flujo del aerosol.

2.1.3 Influencia de la solución precursora.

La solución precursora es una variable importante del proceso. El disolvente, el tipo de sal, la concentración de esta, así como también la influencia de las propiedades físicas y químicas de la solución precursora. Por lo tanto, la estructura y propiedades de una película depositada se pueden adaptar cambiando la composición de la solución precursora.

La concentración de la solución tiene una relación directamente proporcional con la tasa de crecimiento de las películas, sin embargo, hay que tener en cuenta que los compuestos tienen un límite de solubilidad y ya que este límite varía con la temperatura, es necesario establecer temperaturas de solución que aseguren la perfecta solubilidad del material en el solvente. Ahora, si bien es claro que una solución sobresaturada puede ser utilizada como solución precursora de depósito, debe establecerse con precisión la cantidad de material precipitado para garantizar que el experimento sea reproducible (4).

También se debe asegurar la ausencia de reacciones entre los compuestos utilizados. De manera general, el sustrato o el medio en que se trabaja deben evaporar el solvente por lo que se deben asegurar temperaturas por encima de su punto de ebullición.

Chen (5) demostró que la morfología de las películas delgadas puede cambiar considerablemente mediante la adición de aditivos a las soluciones precursoras. La estructura de una película de TiO_2 cambia de un agrietado a estar sin grietas después de la introducción de ácido acético en la solución precursora. El cambio de morfología se atribuyó a la modificación de la química de la solución precursora.

2.1.4 Gas de arrastre

El gas de arrastre es lo que permite conducir al aerosol a la zona de pirolisis por medio de una boquilla con el diámetro suficiente para evitar la condensación del aerosol en su interior, (6) los principales parámetros que influyen en el transporte del aerosol son:

- La elección del gas de arrastre el cual se basa en la relación que este tiene con las características químicas del material a deposita, los gases inertes se usan en depósitos de sulfuros o metales, en el caso de depósitos de óxidos se prefiere el uso de aire u oxígeno.
- La tasa de flujo de gas de arrastre está en función de la potencia y de la cantidad de arrastre. En promedio no debe exceder de 20 l/min dado que produciría turbulencia y el diámetro de las gotas aumentaría precipitándose en el atomizador.

Es por ello que el flujo de arrastre es un parámetro complicado de establecer, dado que si se tiene un flujo muy alto en el gas de transporte esto opaca la producción de la solución nebulizada. El atomizador tiene dimensiones fijas en las cuales la producción de

nebulización es constante, si se arrastra la solución muy rápido, esto provoca que el tubo de transporte se desocupe lo cual ocasionara que no exista homogeneidad en el flujo de solución a través de la boquilla, por ello se debe utilizar un flujo menor que la tasa de producción de nebulización, determinado por la potencia del atomizador. Esto debe garantizar que el conducto de transporte siempre contenga solución nebulizada y se transporte a la boquilla sin desocupar a este.

Un flujo muy alto en el gas de arrastre (o dirección) vuelve inestable el flujo de solución en el conducto de arrastre el cual tiene la boquilla que dirige el material de depósito hacia el sustrato. La utilidad de este gas es dirigir de manera homogénea a través de la porción final del conducto la solución para que el calor del horno no evapore la solución antes de caer al sustrato y asegurar un flujo continuo en la sección transversal de la boquilla. Es por ello que el frente de depósito de la solución no puede ser muy elevado ya que la solución nebulizada chocaría con la superficie del sustrato sin tener suficiente tiempo para depositarse y tampoco puede ser muy débil para evitar la evaporación del solvente antes de llegar a la superficie. Un flujo elevado del gas de dirección vuelve turbulento el transporte de la solución y el frente de depósito se vuelve irregular.

2.1.5 Boquilla

El diámetro de la boquilla determina el área de la sección transversal del frente de depósito del equipo. Si es muy pequeño, el área de depósito es pequeña pero a su vez la tasa de depósito es alta, para un área mayor, la cantidad de solución que llega a la superficie debe recubrir una mayor superficie y por lo tanto la tasa de depósito disminuye. Un área muy grande hace necesario que

la cantidad de solución nebulizada llene la parte final del tubo sin turbulencias y que el frente de depósito sea estable. Para ello es necesario un nebulizador más potente que garantice la producción de suficiente nebulización.

2.1.6 Altura de la boquilla

Se define como la distancia que hay desde el extremo de la boquilla hasta el sustrato. Esta distancia no puede ser muy grande, pues lo que hace que el flujo de solución sea homogéneo en el frente de depósito son las paredes de la boquilla, una vez en espacio libre, la solución nebulizada se esparce de forma radial. Esta altura también puede afectar la tasa de depósito, ya que si la distancia es muy pequeña y el flujo no es adecuado puede depositarse en mayor cantidad el material sobre el sustrato.

2.2 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

Muchas de las propiedades físicas de materiales tales como películas delgadas, semiconductores, nanomateriales, etc. Pueden ser determinadas a través de su caracterización óptica. Estas técnicas son utilizadas dado que son no destructivas además de tener una gran resolución en la energía.

2.2.1 Microscopio óptico

El microscopio óptico es un instrumento que nos permite observar objetos que no vemos a simple vista porque son demasiado pequeños. El término microscopio viene del griego *micro* (pequeño) y *scopio* (ver, observar). Existen diversos tipos de microscopios; el microscopio óptico, microscopio compuesto, microscopio digital, microscopio fluorescente, microscopio electrónico, microscopio estéreo. El equipo que se utilizó para analizar las muestras fue un microscopio digital este cuenta con una cámara CCD adjunta, la cual nos da una imagen ampliada (según el objetivo que se utilice) por medio de una pantalla de computadora (Figura 8).



Figura 8.- microscopio digital que se utilizó en la obtención de imágenes de las películas delgadas y las nanopartículas.

2.2.2 Microscopía de fuerza atómica

A principios de los años 80's aparecieron microscopios de prueba (punta) por barrido (SPM por sus siglas en inglés) estos microscopios son usados en una amplia variedad de disciplinas en la ciencia de superficies, análisis de rugosidad superficial y en la adquisición de imágenes tridimensionales, desde átomos hasta detalles del orden de micras sobre la superficie a analizar.

El microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés), es una herramienta de rutina en la caracterización de la superficie de sólidos.

Los AFM cuentan con los siguientes componentes:

- Una punta muy aguda de aproximadamente 100 μm , la cual va montada sobre un cantiléver (o lamina).
- Detectores los cuales miden la deflexión del cantiléver.
- Un sistema de retroalimentación para monitorear y controlar la deflexión.
- Un sistema mecánico de barrido (usualmente motores piezoeléctricos) los cuales mueven la punta.
- Un sistema de despliegue visual, el cual convierte los datos medidos en imágenes.

Por medio de esta técnica se obtiene información de las propiedades superficiales de los materiales tanto aislantes como conductores. Consiste en el análisis de la superficie de una muestra con una punta muy fina cuyo diámetro es de aproximadamente

100 μm . La punta está localizada en el extremo libre de un soporte flexible (cantiléver) cuya longitud va de 100 a 200 μm . Cuando la punta se acerca a la superficie que se va a examinar, existen fuerzas que ocasionan que el cantiléver se doble o se deflece. Un detector mide la deflexión de este a medida que la punta es barrida sobre la muestra (modo contacto) o la muestra es barrida bajo la punta (modo no contacto). Las deflexiones medidas del cantiléver permiten, mediante el uso de una computadora, generar un mapa de la topografía superficial de la muestra.

Como se mencionó el AFM puede trabajar en dos modos: a) el modo de contacto que permite acercar la punta a unos pocos angstroms de la superficie de tal modo que la fuerza interatómica es repulsiva y b) en el modo de no contacto donde la punta se mantiene a una distancia entre 10 y 100 μm de la superficie de la muestra provocando así una fuerza de tipo atractivo.

En el modo de contacto o modo repulsivo, la punta hace “un contacto físico” suave con la superficie. Las fuerzas que surgen por este acercamiento provocan la curvatura del cantiléver para

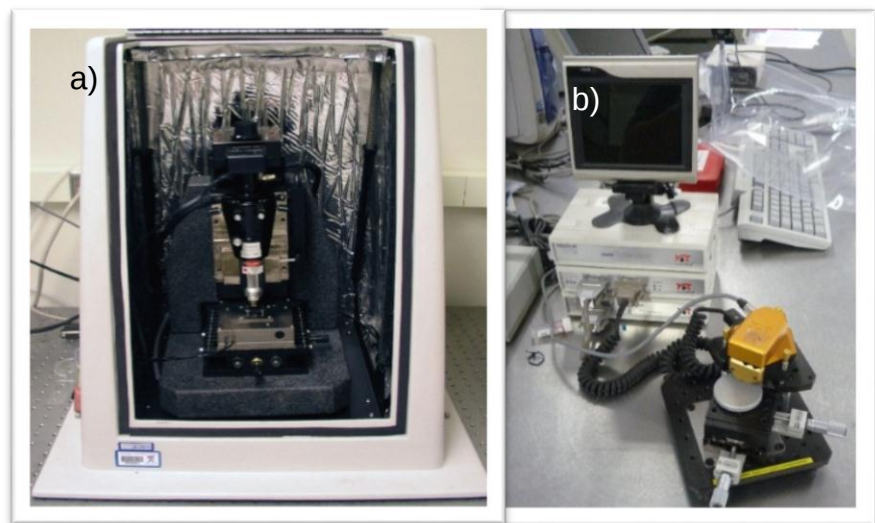


Figura 9.- a) AFM Quesant. b) AFM NanoSurf

tratar de acomodarse a los cambios de topografía.

Cuando se trabaja en el modo de no contacto o modo atractivo, no existe contacto físico entre la muestra y la punta, la fuerza entre ellas es muy baja, generalmente del orden de $10^{-12}N$. Esta pequeña fuerza es ventajosa para estudiar superficies suaves o elásticas. Esto es una ventaja a la hora de caracterizar muestras blandas o elásticas. Otra ventaja es que la punta y la muestra no sufren la degradación que ocurre en el modo contacto.

2.2.3 UV-VIS

La espectrometría ultravioleta-visible o espectrofotometría UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente.

La espectrometría UV-vis se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados.

El instrumento utilizada en la espectrometría UV-vis (Figura 10) mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra (I), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de esta (I_0). La relación I/I_0 se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje ($\%T$). Otro parámetro que se obtiene por medio de esta técnica es la absorbancia (A) la cual se basa en la transmisión ($A = -\log(\%T)$).

Las partes básicas de un espectrofotómetro son dos fuentes de luz las cuales deben emitir en el rango del ultravioleta al visible, un soporte para la muestra, un monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector (los cuales suelen ser un fotodiodo o un CCD).

Un espectro UV-vis es esencialmente un gráfico de absorban-
cia de luz frente a una longitud de onda en el rango del ultravioleta
o el visible.



Figura 10.- Equipo de UV-vis del laboratorio de Holografía, utilizado para la caracterización de las muestras.

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El sistema de RPU como lo ilustra la Figura 4 es dividido en dos partes la zona de pirolisis y la zona de rocío, en general para la creación tanto de las películas delgadas y las nanopartículas los sistemas requieren una zona de rocío, un sistema de generación de gotas ultra finas, un gas de arrastre, y la solución precursora ya sea para el depósito de películas y la creación de nanopartículas.

En la zona de pirolisis en los dos sistemas difieren dado que en la generación de películas delgadas se requiere un sistema el cual consiste en una tina de acero inoxidable con tres resistencias los cuales comercialmente son llamados cartuchos de alta intensidad los cuales están inmersos en estaño el cual sirve como una cama donde la temperatura puede distribuirse uniformemente sobre el sustrato.

Para el sistema de la creación de nanopartículas se requirió una resistencia de banda cerámica en la cual se colocó un tubo de cuarzo en el cual se genera la pirolisis del sistema, requiriendo así nada más un sistema colector del material deseado.

Para poder caracterizar el sistema de RPU fue necesario realizar tanto para los depósitos de películas delgadas y la creación de nanopartículas, elegir la solución precursora del material a depositar, para ello se eligió acetato de zinc dihidratado como precursor y metanol como solvente lo cual nos resultaría en películas y nanopartículas de óxido de Zinc

Para la caracterización del sistema de flujo o gas de arrastre se utilizaron dos flujo metros, uno para el sistema de películas

delgadas y otro para las nanopartículas, este sistema está diseñado para que se pueda utilizar un gas de arrastre generado por un compresor para crear óxidos o un gas noble el cual no interactúe con el material a depositar.

Los sistemas en los cuales se realizó la atomización de la solución precursora para la generación del aerosol, fue por medio de dos equipos médicos de nebulización ultrasónica.



Figura 11.- sistema de RPU para la creación de películas delgadas y nanopartículas

Para el montaje del sistema se decidió colocarlo en una campana de atmosfera limpia ello fue porque dicho equipo contaba con las características ideales para realizar el montaje, tales características son: espacio para implementar los dos sistemas, contar con instalaciones eléctricas adecuadas, además de que se podrían hacer modificaciones para instalar un sistema de extracción de material, colocación de los controladores de temperatura, y los sistemas de flujo de arrastre. Quedando el sistema completo como se muestra en la Figura 11.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ELEMENTOS DEL HORNO.

3.1.1 Zona de pirolisis

3.1.1.1 Baño de estaño

La zona de pirolisis para la deposición de películas delgadas se requiere de un sistema el cual está conformado por un controlador de temperatura, una tina de acero inoxidable, y tres cartuchos de alta densidad, en la tina se colocan los cartuchos de alta densidad donde es colocado el estaño e inmerso entre los cartuchos y el baño de estaño se encuentra un termopar tipo “J” el cual sirve para censar la temperatura por medio del equipo que se encarga de controlar la temperatura en el sistema (Figura 12).

En la Figura 13 se muestra el sistema real, en este se puede observar el gabinete (Figura 13 (a)) en este se localiza el controlador de temperatura asimismo se encuentre el sistema de control de encendido y apagado de los cartuchos de alta densidad (resistencias). En la parte (b) de la Figura 13 se puede observar la tina de acero inoxidable con el estaño distribuido en ella, entre el estaño y la tina se encuentran tanto los cartuchos de alta densidad

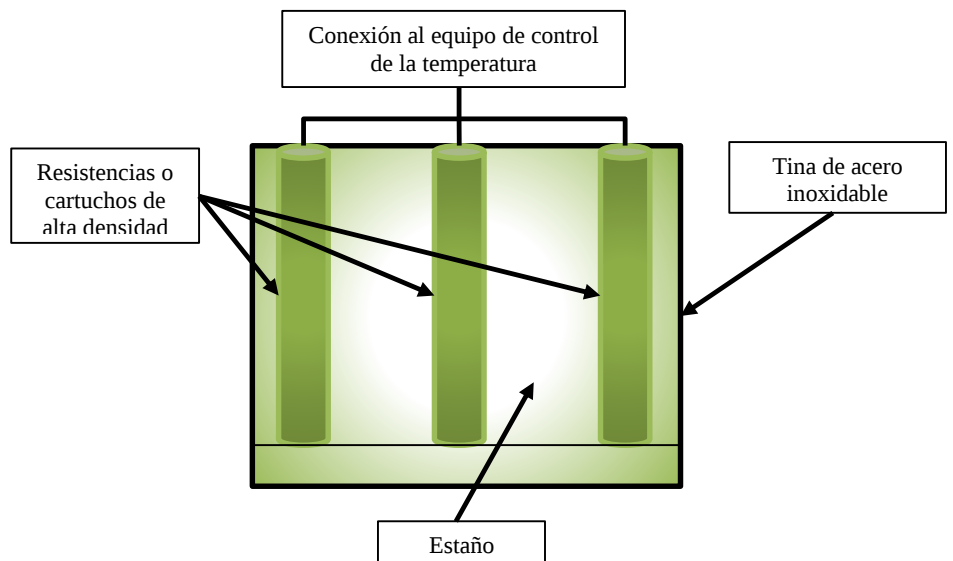


Figura 12.- Esquema de la tina de estaño o área de pirolisis para el crecimiento de películas delgadas.

(las resistencias) como el sensor de temperatura (termopar), lo cual constituye el sistema de baño de estaño completo.

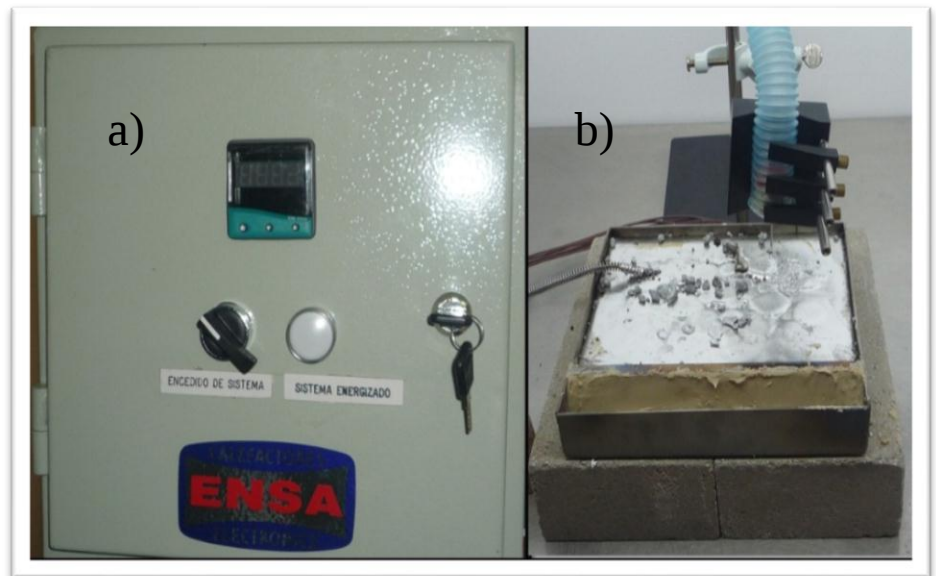


Figura 13.- Sistema de control de temperatura para la creación de películas delgadas a) Gabinete de control del sistema de pirolisis, b) Baño de estaño

3.1.1.2 Horno de Cuarzo

En la Figura 14 se aprecia el esquema para la zona de pirolisis que es utilizado para la creación de las nanopartículas. Este consta de una resistencia de banda cerámica de 3" de diámetro interior y 20 cm de ancho, a este se le coloca un tubo de cuarzo de 2" de diámetro y 40 cm de ancho y un termopar tipo "K" el cual se coloca entre la resistencia y el tubo de cuarzo para censar y controlar la temperatura por medio de su controlador. Esto es lo conforma el horno de cuarzo.

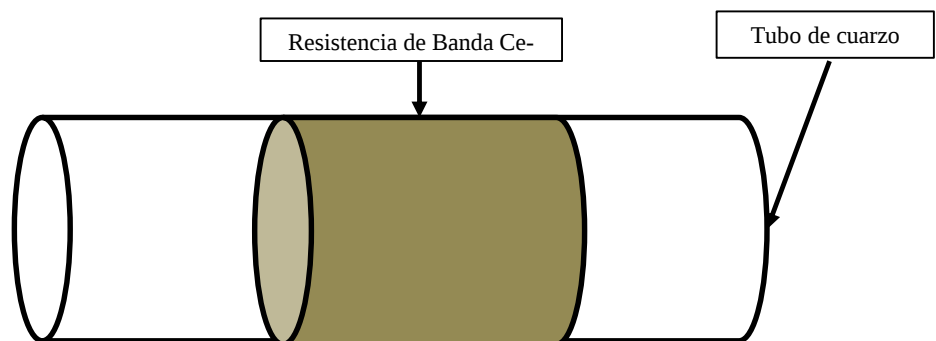


Figura 14.- Esquema de la resistencia de banda cerámica.

En la Figura 15 se muestra el sistema implementado en el cual se observa el gabinete en el cual se encuentran el controlador de temperatura y el sistema de encendido la resistencia de banda cerámica (Figura 15(a)), en la parte b) de la Figura 15 el horno de cuarzo completo donde se encuentra el termopar tipo “K” el cual controla la temperatura en la región donde se encuentra la resistencia.

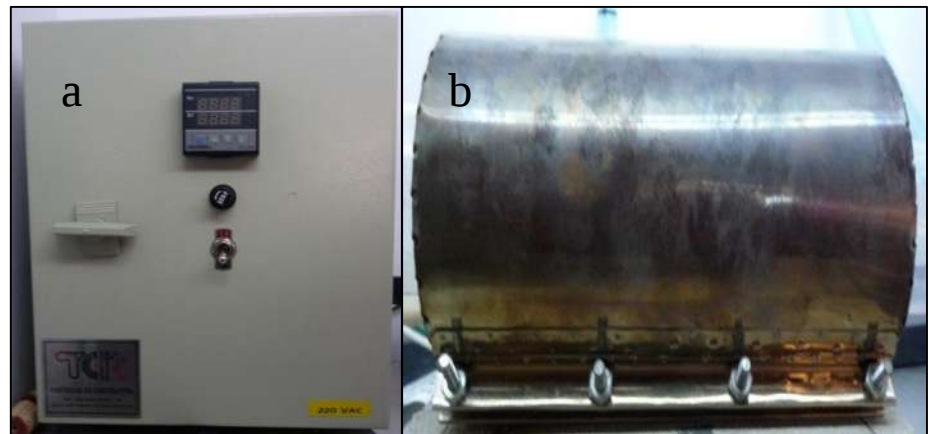


Figura 15.-sistema para la creación de nanopartículas, a) sistema de control de temperatura, b) resistencia de banda cerámica

Para el sistema de control de temperatura de la Figura 13 (a) se tienen las siguientes configuraciones de fábrica:

- Ganancia/Banda proporcional: 10°C/18°F.
- Reconsigna/tiempo integro: 5 mins.
- Promedio/Tiempo Derivado: 25 segs.
- Tiempo-ciclo proporcional: 20 segs.
- Control de mira derivativa DAC: 1,5

Para el sistema de control de temperatura de la Figura 15 (a) se tienen las siguientes configuraciones de fábrica:

- Control principal de la banda proporcional: 30%
- Control principal del tiempo integro: 240 segs.
- Control principal del tiempo derivado: 60 segs.

- Tiempo-ciclo proporcional: 20 segs.

Para caracterizar los elementos de la zona de pirolisis se procedió a tomar lectura con diferentes termómetros, esto con la finalidad de corroborar que la temperatura en el sensor y en los sistemas fuera la misma.

Para ello se utilizó un termómetro de marca 3M el cual funciona con una fuente de luz láser, un termómetro de contacto de la marca Taylor, la manera de tomar lecturas fue colocando el sensor del gabinete en un set-point de 200°C, se dejaba estabilizar la temperatura, procediendo así a tomar la temperatura cada 5 minutos.

Con los datos obtenidos y el comportamiento de los dos controladores se determinó que debido a las configuraciones de fábrica los sistemas tienen un desfase de 10°C, lo cual para poder determinar la temperatura deseada se requiere tener en cuenta este dato.

3.1.2 Área de rocío

El área de rocío se compone de dos nebulizadores como el que se muestra en la Figura 17, uno para la formación de películas delgadas y otro para la creación de las nanopartículas, dos Flujo metros de la marca Dwyer modelos VFB-66-BV (Figura 16 (a)) los cuales controlaran los gases de arrastre que se utilizan para los crecimientos y las boquillas con las cuales se controlara la salida de la mezcla entre el gas de arrastre y el producto nebulizado (Figura 16 (b) y (c)).

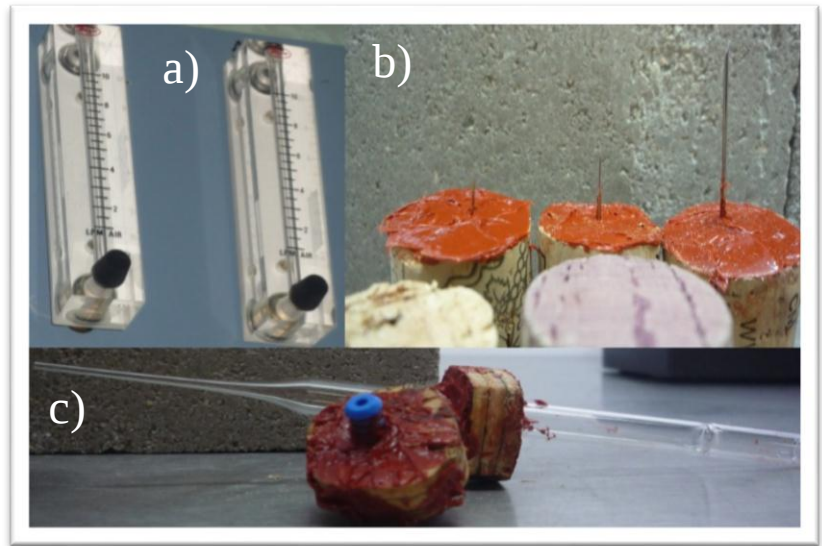


Figura 16.- a) Flujo metros, b) y c) boquillas para crecimientos

Una de las partes importantes del sistema de rocío son las boquillas, es por ello que se buscó un material el cual tuviera el mismo diámetro que el conducto de transporte del sistema de rocío, para ellos se eligió corcho, a estos se les realizó un orificio donde se colocaron desde, un gotero de un sistema regulación de suero, agujas hipodérmicas con diámetros de 0.4, 0.5, 0.7mm. así como también una pipeta de vidrio, para poder sostener las boquillas se les colocó una capa de silicón térmico, el cual además de soportar las temperaturas de la zona de pirolisis nos daría una cubierta impermeable donde pudiéramos eliminar a la hora de lavar las boquillas el excedente de material que estuvieran en la pared que aísla el conducto de transporte al exterior (pared interior).

Para poder caracterizar el sistema de rocío fue necesario realizar crecimiento de películas esto con el fin de poder caracterizar los flujo metros, nebulizadores y boquillas. Además de caracterizar el sistema nos mostrara el comportamiento del sistema de pirolisis.

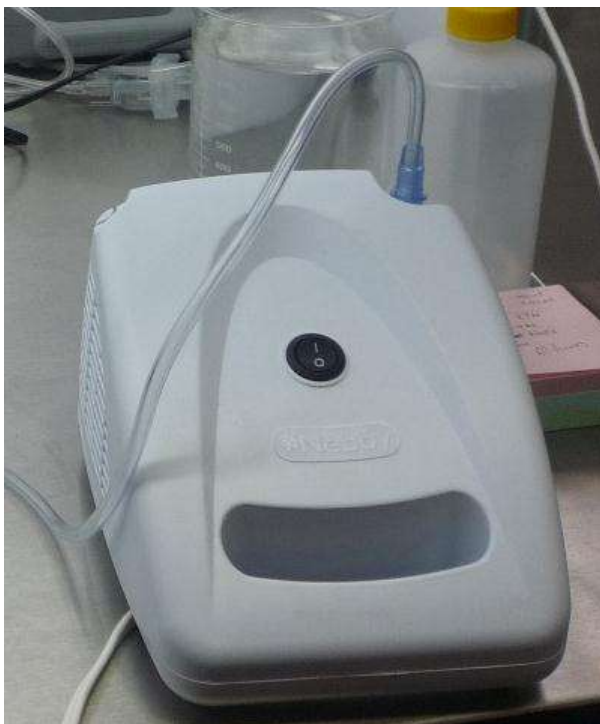


Figura 17.- Nebulizadores

3.1.3 Crecimientos de $NaCl$

Se realizaron crecimientos de una mezcla de $NaCl$ con agua destilada en una concentración de $0.4\ M$, esto con la finalidad de determinar la forma en la que el material se deposita en el sustrato, así como verificar parámetros como el uso de la boquilla adecuada, flujo de gas de arrastre y distancia entre la boquilla y el sustrato.

Los parámetros para los depósitos fueron: distancias de separación entre el sustrato y la boquilla del sistema de $1\ cm$ y $1.5\ cm$,

una temperatura en el baño de estaño de 200°C y tiempos de depósito de 30, 60 y 90s, y flujos de arrastre de 0.5, 1, 1.5, 2 l/m.

3.2 CRECIMIENTO DE PELÍCULAS Y NANOPARTÍCULAS

3.2.1 Crecimientos de ZnO

Se realizaron crecimientos de óxido de Zinc. Para la obtención de estas películas se utilizara acetato de Zinc dihidratado $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ como precursor y alcohol metílico absoluto $[(CH_3OH)]$ como solvente, para obtener la concentración molar a la cual se debería realizar la solución se utilizó la siguiente ecuación:

$$M = \frac{m}{P_M l} \quad \{1\}$$

Donde M es la molaridad de la sustancia, m la masa del precursor necesaria para obtener la concentración deseada, P_m el peso molar del precursor y l la cantidad en litros del solvente a utilizar. De acuerdo a la ecuación 1 se requieren 0.1646g y 1.317g de $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ (m en la ecuación 1) para concentraciones de 0.05 M y 0.4 M en 15 ml de solvente respectivamente.

Como sustrato se utilizaron portaobjetos para microscopio esmerilado de marca Madesa. Para la limpieza de los sustratos se emplearon dos métodos, el primero consistió en limpiarlos con una solución la cual era una mezcla de acetona y alcohol isopro-

pílico y después secarlos con aire comprimido. El segundo método utilizado fue el de mesclar una solución 1:3 de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico es esta se sumergían los portaobjetos durante 5 minutos, después de este tiempo estos eran inmersos en ácido fluorhídrico al 4.8% por otros 5 minutos, por ultimo a estos de les dejaba en una tina ultrasónica por otro tiempo de 5 minutos, finalmente sopleteaba con aire comprimido para darles un secado y poder utilizarlos para realizar los crecimientos (7).

Los parámetros de los crecimientos para obtener películas delgadas de óxido de zinc fueron los siguientes:

Etiqueta	Temperatura	Presión	Altura	Tiempo
CP4	350°C	1 lpm	1 cm	60 s
CP5	350°C	1 lpm	1 cm	90 s
CP6	350°C	1 lpm	1 cm	30 s
CP7	350°C	1 lpm	1.5 cm	60 s
CP8	350°C	1.5 lpm	1 cm	60 s
CP9	350°C	2 lpm	1 cm	60 s
CT1	350°C	1 lpm	1 cm	60 s
CT2	350°C	1 lpm	1 cm	90 s
CT3	350°C	1 lpm	1 cm	30 s
CT4	350°C	1 lpm	1.5 cm	60 s
CT5	350°C	1.5 lpm	1 cm	60 s
CT6	350°C	2 lpm	1 cm	60 s

Tabla 1.- parámetros por los cuales se crecieron las películas delgadas de **ZnO**

En la Tabla 1 se tienen dos etiquetas para las muestras: la primera es la CP's los cuales son los crecimientos sobre sustratos sin tratamiento químico, y las segundas las CT's los cuales son los crecimientos sobre portaobjetos tratados químicamente.

En la Tabla 2 se muestran los parámetros para los crecimientos de las nanopartículas, las cuales se crecieron con una concentración de 0.4M y 0.05M de Acetato de zinc dihidratado con Metanol.

Etiqueta	Temperatura	Presión	Tiempo
NPD01	350°C	0.5 lpm	60 s
NPD03	350°C	0.5 lpm	30 s
PY01	375°C	1 lpm	90 s
PY02	375°C	1 lpm	120 s
PY03	375°C	1 lpm	150s
PYN03	375°C	1 lpm	150 s

Tabla 2.- Parámetros de crecimiento de las nanopartículas

Para los crecimientos de las partículas se siguieron dos procedimientos, el primero fue crecerlas tanto en sustratos circulares como en portaobjetos, los primeros fueron colocados al final del horno de cuarzo (NPD01 y NPD03) y los segundos en el interior del horno, el segundo método fue el depositar sobre los portaobjetos una película delgada de ZnO (PY de 01 a 03 de la Tabla 2), a los cuales se les realizo un muestreo de la topografía con el AFM y después sobre ellas se produjeron nanopartículas a las cuales también se les realizo la caracterización con el AFM después de ello se obtuvo su espectro de transmisión con el espectrofotómetro UV-vis para saber si lo que se encontraba sobre el sustrato era el material deseado.

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

Para el análisis de los resultados obtenidos durante la caracterización de las muestras, fue necesario separar a estas en tres grupos, los cuales fueron: muestras con películas delgadas, muestras con nanopartículas y muestras en donde se depositó una película delgada y se recolectaron nanopartículas de ZnO .

4.1 PELÍCULAS DELGADAS

Lo primero que se procedió a caracterizar fueron los elementos de la zona de pirolisis, para ello se procedió a tomar lectura con diferentes termómetros, esto con la finalidad de corroborar que la temperatura en el sensor, del sustrato y la del baño de estaño eran correctos.

Para ello se utilizaron diversos termómetros uno de marca 3M el cual funciona con una fuente de luz láser, otro termómetro fue uno de contacto de la marca Taylor, y otro de la marca Traceable, la manera de tomar las lecturas fue colocando en el tablero de control (Figura 13 (a)) un set-point de 230°C , se dejó estabilizar el sistema y se tomaron lecturas cada 5 minutos con todos los equipos uno en contacto directo con el sustrato, otro en el baño de estaño observando que el equipo se estabilizó a las temperaturas de 240° en los termómetros y el sistema de control, de ello se observó que existía un desfase en las medidas tanto del sensor como de los termómetros de 10° al valor del set-point, esto debido a que la programación que tiene el sensor de fábrica está preestablecida para manejar esos rangos, pero este es posible modificarlo, dado que la sensibilidad del equipo es alta, se recomendó dejarlo con ese desfase, al ver que la estabilidad de la

temperatura se mantenía estable, se recomienda tener en cuenta este desfase a la hora de realizar los crecimientos.

Con el parámetro de la temperatura controlado en la zona de pirolisis se procedió a realizar los crecimientos de $NaCl$, una vez obtenidas las muestras, estas fueron caracterizadas por el microscopio óptico, obteniendo las imágenes mostradas en la Figura 18.

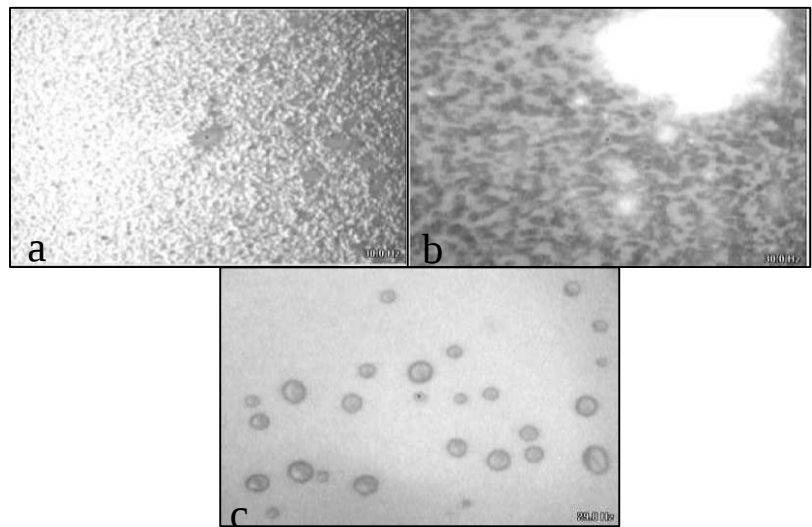


Figura 18.- crecimiento de $NaCl$ etiquetado como crecimiento 4, a) vista 10X, b) vista 50X, c) vista 100X

En las muestras crecidas para la Figura 18 se observó una gran acumulación de $NaCl$ sobre el sustrato, estas se realizaron con la boquilla que contenía el gotero del suero, por lo cual se procedió a realizar crecimientos con las diferentes boquillas que

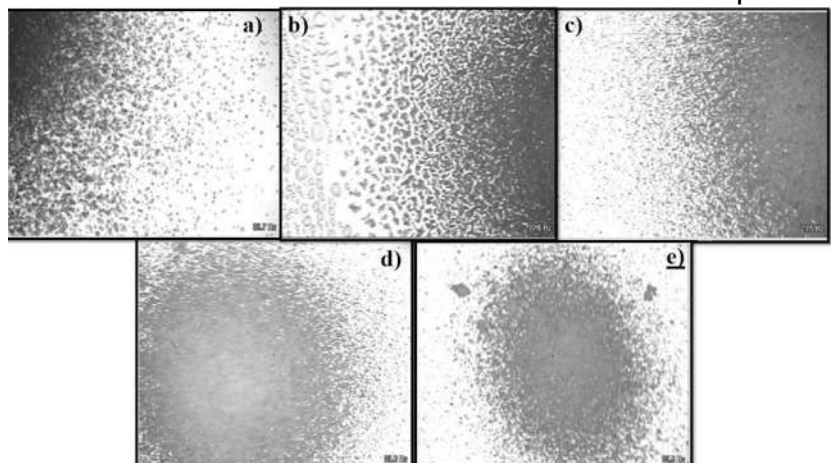


Figura 19.- Crecimientos con un flujo de gas de arrastre de a) 1 lpm, b) 2 lpm, c) 3 lpm, d) 4 lpm, e) 5 lpm

teníamos, primero se utilizaron aquellas que contenían las agujas hipodérmicas observando que debido a su diámetro tan pequeño (de 0.4 a 0.7mm) estas no dejaban salir el flujo con la solución precursora hacia el sustrato, por ello se eligió usar la boquilla con la pipeta dado que esta tenía un diámetro superior al que nos ofrecían las agujas.

Una vez que se observó que la boquilla elegida nos realizaba crecimientos sobre los sustratos y además estos eran no saturados, se procedió a depositar películas de $NaCl$ incrementando el flujo de gas de arrastre de lo cual se observó que el diámetro del área de crecimiento fue disminuyendo conforme el flujo de gas de arrastre se incrementaba (Figura 19), esto confirma que cuando se tiene un flujo de arrastre muy grande este se lleva consigo todo el producto atomizado que se encuentra en el conducto de transporte, lo cual no lleva a moderar este parámetro para futuros crecimientos.

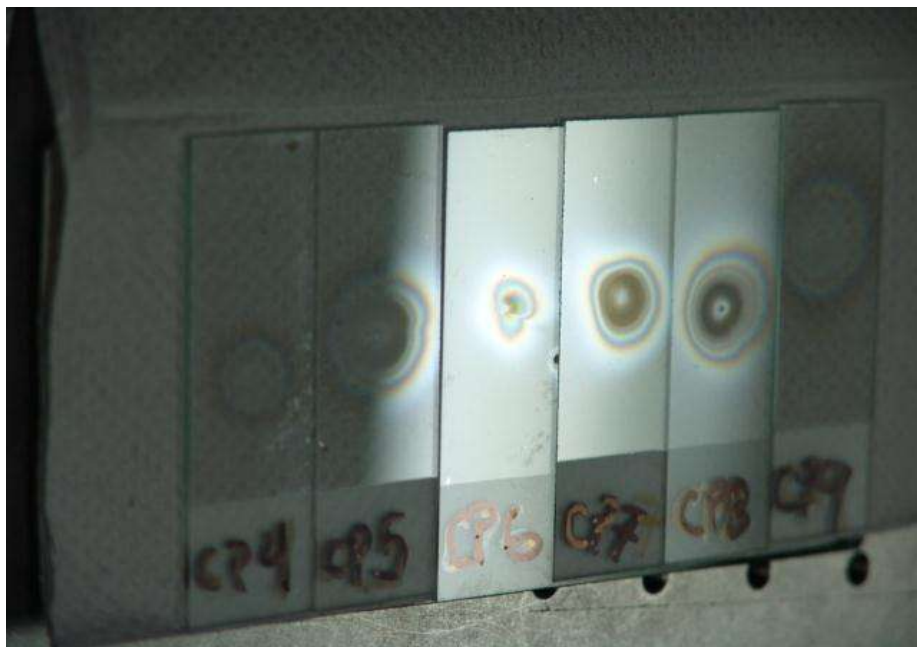


Figura 20.- Crecimientos de ZnO para portaobjetos no tratados químicamente.

Después de realizar los crecimientos de $NaCl$ y tener tanto la boquilla adecuada, la temperatura en el baño de estaño estable y conocer la importancia de controlar la presión del gas de arrastre, se procedió a realizar los crecimientos de películas delgadas de óxido de zinc.

En los portaobjetos (sustratos) mostrados en la Figura 20 es posible observar “círculos” concéntricos los cuales producen un efecto de difuminado de colores al observarlos a contraluz, esto es un primer indicio de que se realizaron depósitos de un material sobre el sustrato, pero para comprobar que existía algún material en la muestra se observaron por medio del microscopio óptico obteniendo las siguientes imágenes contenidas en la Figura 21.

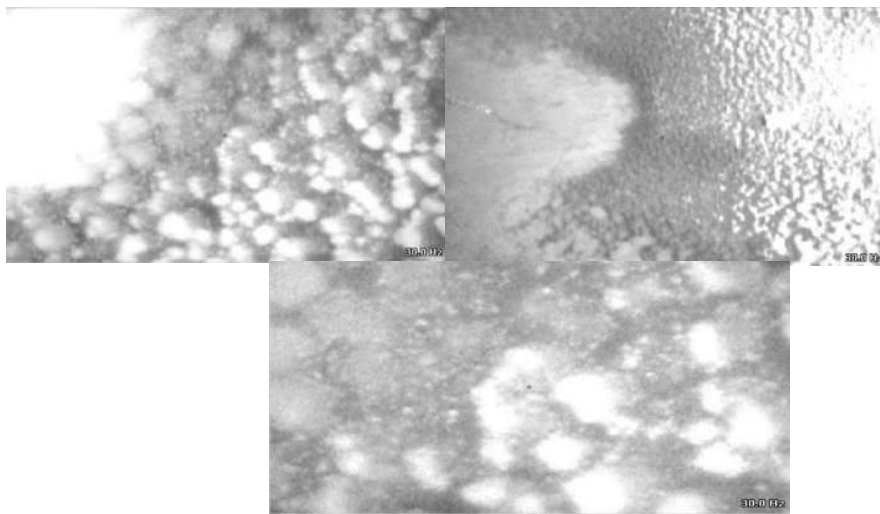


Figura 21.- a) vista del crecimiento CP4 aumentado 50 X, b) vista del crecimiento CP4 aumentado 10 X, c) vista del crecimiento CP4 aumentado 100X

En las imágenes de la Figura 21 se observa que algunas zonas sobresalen por un brillo intenso, esto debido a que la luz del microscopio las iluminan y están reflejan la luz que les llega, lo cual no sucedería en un sustrato sin crecimiento o sucio, esto nos dice que sobre este se encuentra material depositado.

Una vez que sabemos que existe material sobre el sustrato, se caracterizaron las muestras por medio de la técnica de microscopía AFM obteniendo las siguientes imágenes (Figura 22).

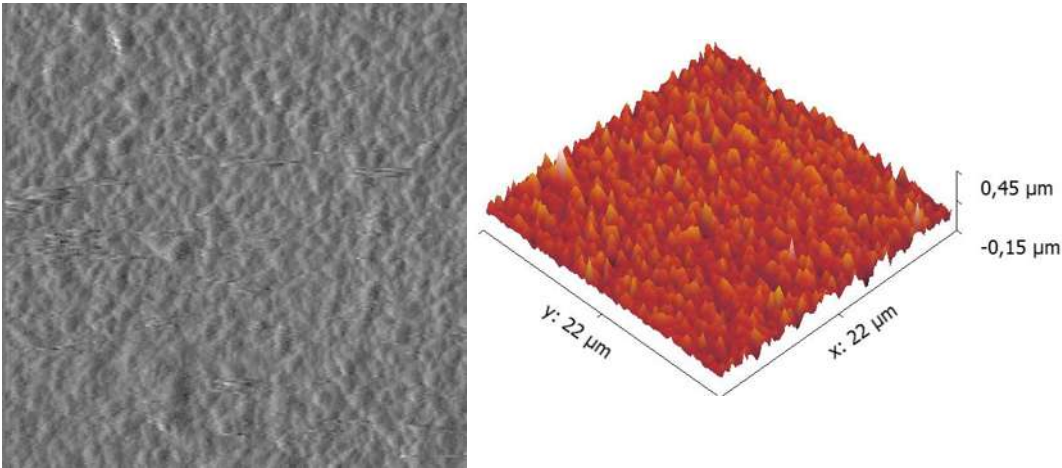


Figura 22.- Imágenes obtenidas por el microscopio AFM a la Muestra CP4

En la Figura 22 es posible mirar como es la topografía del crecimiento, es decir cómo es que se está integrando el material al sustrato, en la imagen 3D, se puede apreciar la rugosidad del crecimiento el cual es de gran importancia, dado que a nivel atómico

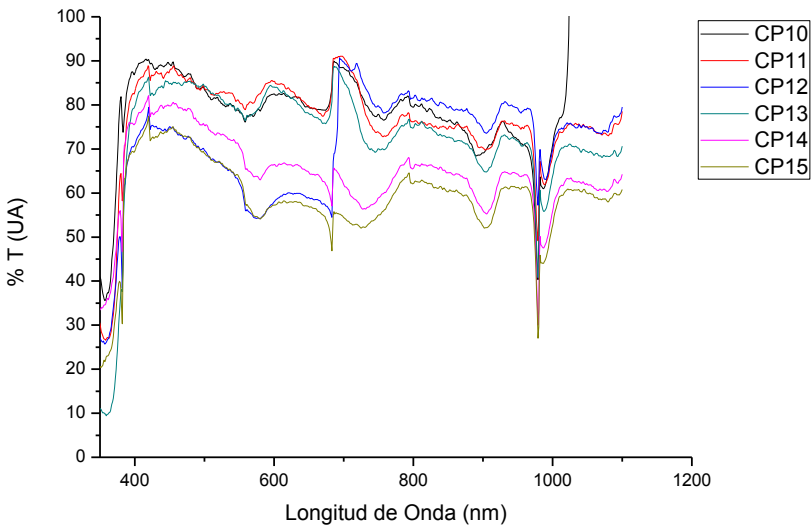


Figura 23.- Espectros de porcentaje de transmisión adquiridos por el equipo UV-vis.

el rendimiento de superficies reflectantes depende estrechamente de la rugosidad de la superficie.

Una vez que se sabe que existe material depositado sobre el sustrato. Es hora de identificar que material se encuentra depositado, esto será posible obteniendo los espectros de transmisión del material empleado el equipo de UV-vis.

Es sabido que todos los materiales absorben la luz en mayor o menor medida, esta absorción dependerá tanto de la manera en que interactúen los fotones con la estructura del material como del espesor que deba atravesar la luz. La absorción del material puede ser consecuencia de una excitación electrónica directa desde la banda de valencia a la banda de conducción para el caso de semiconductores como lo es el ZnO el cual tiene un GAP (ancho de banda prohibida), entonces si las energías de absorción están por debajo de este no hay absorción del material lo cual se refleja en un aumento de la transmisión.

Como se observa en los espectros de la Figura 23 en el intervalo de 370 a 390nm no existe absorción de energía en el material, dada la región donde se localiza este fenómeno se afirma que el material depositado es ZnO .

Para los crecimientos en portaobjetos tratados químicamente los cuales se observan en la Figura 25. Se muestra el mismo efecto que el visto en la Figura 20 por lo cual se dice que existen depósitos de algún material sobre los portaobjetos. Algo que cabe mencionar es que en estos portaobjetos a diferencia de los no tratados químicamente la superficie se vio afectada debido al tratamiento, además que se observó que el estaño no se adhería al

portaobjeto, dejándonos una superficie limpia para los siguientes análisis

Al igual que las muestras sin tratamiento químico se procedió analizar la superficie del portaobjetos con el crecimiento en el AFM.

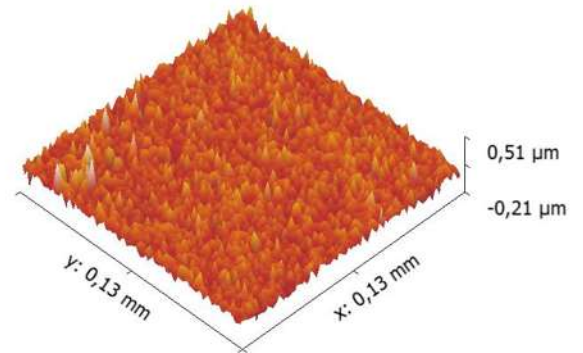
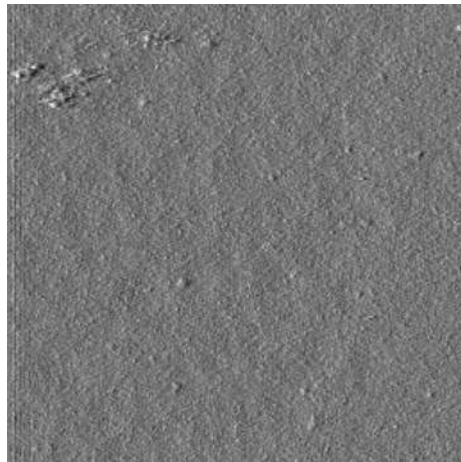


Figura 24.- vista del AFM de la Muestra CT9

Las imágenes obtenidas después de poner la muestra en el microscopio AFM son las ilustradas en la Figura 24 el daño en la superficie debido al tratamiento químico fue rellenado con el crecimiento dando una superficie no tan rugosa.

Después de observar que sobre los sustratos también se encontraban depositadas películas delgadas se procedió a obtener

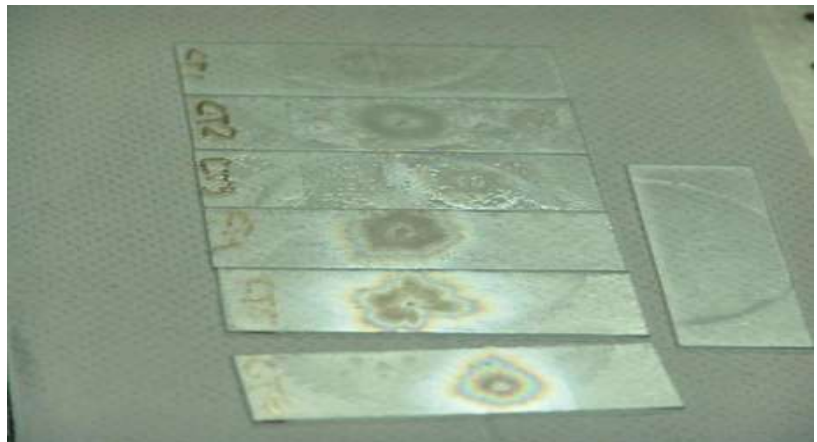
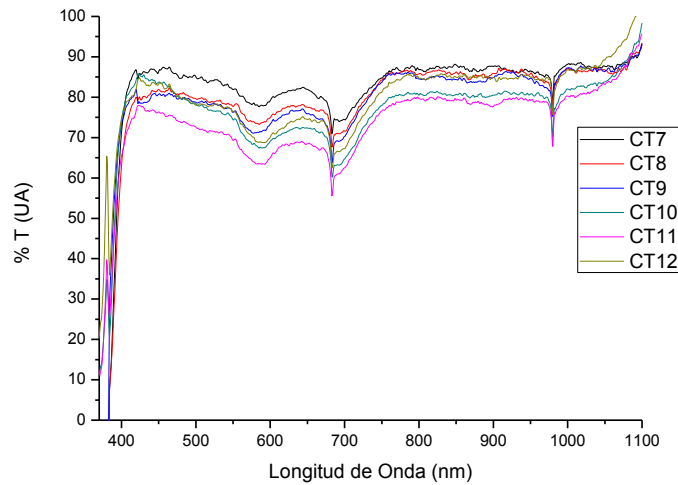


Figura 25.- Crecimientos de ZnO en portaobjetos tratados químicamente.

los espectros de transmitancia por medio de la técnica de UV-vis para saber qué tipo de material se encontraba depositado.

Figura 26.- Espectros de transmisión de los crecimientos puntuales de películas delgadas en sustratos tratados químicamente.



Los espectros obtenidos por el equipo del Uv-vis (Figura 26) se les puede observar al igual que en los obtenidos en la Figura 23 la absorbancia en la región de los 370 – 380nm es la misma, entonces también en estos fueron depositadas películas delgadas de ZnO .

Hasta ahorita los depósitos se realizaron de manera puntual; es decir, la boquilla se quedó fija a una altura y posición constante. Pero dado que nosotros sugerimos la técnica de RPU por su versatilidad a la hora de realizar depósitos, realizamos depósitos sobre sustratos de manera uniforme; es decir, que al momento de realizar los crecimientos recorrimos la boquilla por todo el sustrato, lo que nos dio una película homogénea y uniforme sobre todo el sustrato, a estas muestras se les caracterizó por la técnica de UV-vis obteniendo los espectros mostrados en la Figura 27. Para los sustratos al igual que en las anteriores deposiciones

unos fueron tratados químicamente (CP3CT y CP4CT), así otros no. De estos espectros al igual que los obtenidos anteriormente se confirma la presencia de ZnO en el sustrato.

Algo que cabe destacar de los espectros obtenidos en la Figura 27 es que estos presentan una distribución uniforme en los espectros de transmisión lo que nos indica que dado que el crecimiento fue depositado uniformemente sobre la muestra, la región de análisis del equipo UV-vis es mayor, lo que nos dice que se obtuvieron películas de mejor calidad, por lo cual al depositar sobre un área mayor en el sustrato se obtiene tanto una mayor área de detección para el equipo UV-vis así como crecimientos de mayor calidad.

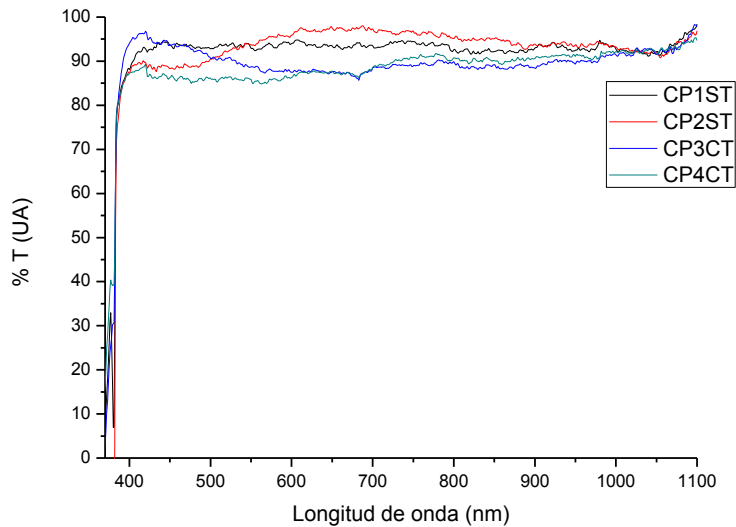


Figura 27.- Espectros de transmisión de los crecimientos distribuidos uniformemente sobre los sustratos tratados químicamente.

4.2 NANOPARTÍCULAS

Al igual que para el sistema de crecimiento de películas delgadas, la manera de caracterizar el sistema de horno de cuarzo (zona de pirolisis para las nanopartículas) se procedió a analizar

los elementos de la zona de pirolisis para ello se procedió a tomar lectura con diferentes termómetros.

Obteniendo el desfase entre el controlador de temperatura, los termómetros y el termopar obteniendo un desfase en el sistema de $\pm 5^\circ$, entre las lecturas, después de tener un control sobre la temperatura del horno se procedió a crear las nanopartículas.

Después de elegidos los parámetros para la creación de las nanopartículas, se eligió el tipo de sistema donde se colectarían las nanopartículas, para ello se utilizaron discos de vidrio y sustratos los cuales fueron limpiados con alcohol isopropílico.

La manera de colectarlas fue colocar un sustrato dentro del horno así como un disco al final del sistema.

Antes de realizar los crecimientos, para corroborar que se había colectado las nanopartículas se analizaron los sustratos por medio del microscopio óptico dándonos las imágenes contenidas en la Figura 28

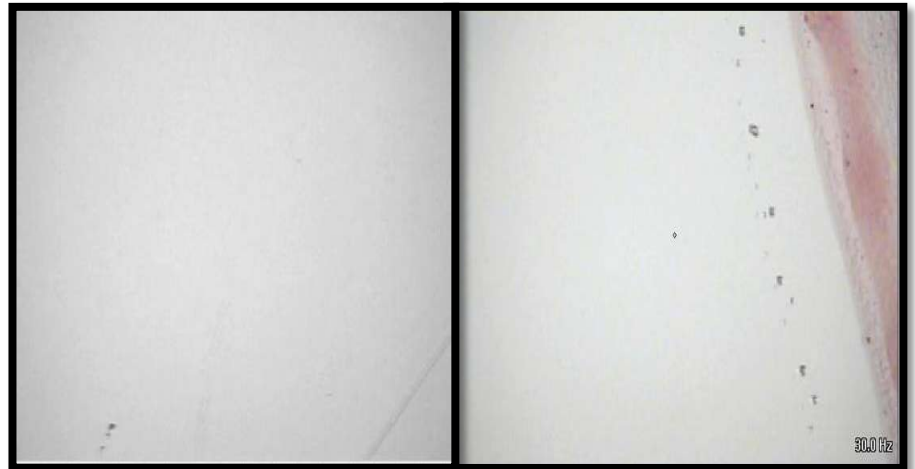


Figura 28 Izquierda vidrio visto a 50X etiquetado NPD01, Derecha vidrio visto a 50X etiquetado NPD03

La Figura 29 nos muestra la nanopartículas recolectadas, cabe mencionar que estos discos fueron colocados de manera vertical y horizontal (respectivamente como se muestran en las figuras) a la hora de recolectar las nanopartículas.



Figura 29.- Sustratos con los crecimientos de las Nanopartículas de ZnO

Una vez terminada la recolección de las nanopartículas se procedió a realizar su análisis por medio del microscopio óptico dándonos las imágenes mostradas en la Figura 30.

De la Figura 30 se logra observar pequeños cúmulos de esferas, lo cual suponemos son al menos hasta esta técnica partículas que se encuentran en el sustrato. Dado que la resolución en el microscopio óptico es baja se procedió, a caracterizar el material con microscopia de fuerza atómica, esto con el fin de obtener imágenes con una mayor resolución sobre las muestras.

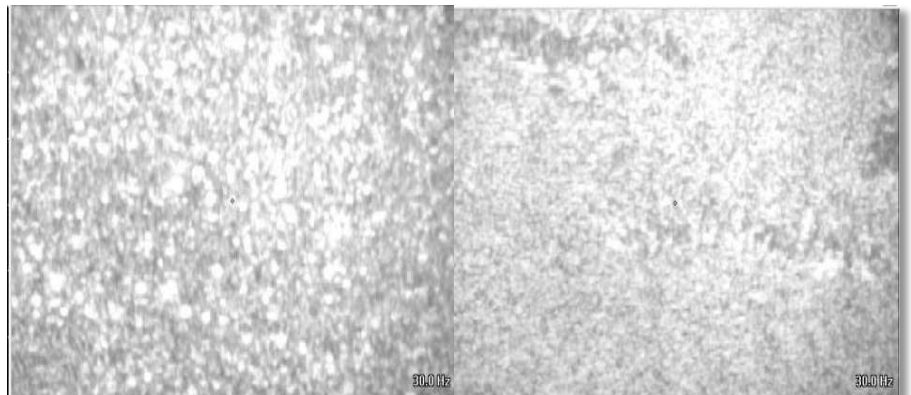


Figura 30.- Izquierda vista de las nanopartículas a 50X NPD01, derecha vista de las nanopartículas a 50X NPD03

En las imágenes de la Figura 32 se puede observar partículas esféricas apiladas entre sí, en la imagen 3D se observa que la distancia del origen a la partícula más alejada de este se encontraba a una distancia de $1.8\ \mu\text{m}$ lo cual nos dice que existe una posibilidad amplia de obtener nanopartículas.

Lo anterior fue para la muestra NPD03, pero también a la muestra NPD01 se le aplicó la misma caracterización, hasta llegar a una resolución de $1.4 \times 1.4\ \mu\text{m}$ obteniendo las siguientes imágenes.

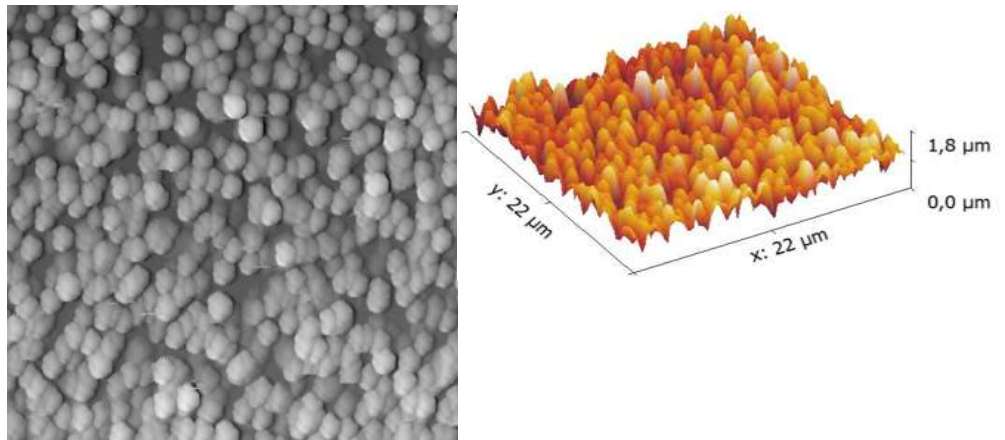


Figura 32.- Nanopartículas vistas con el afm a 22 micras. Crecimiento NPD03

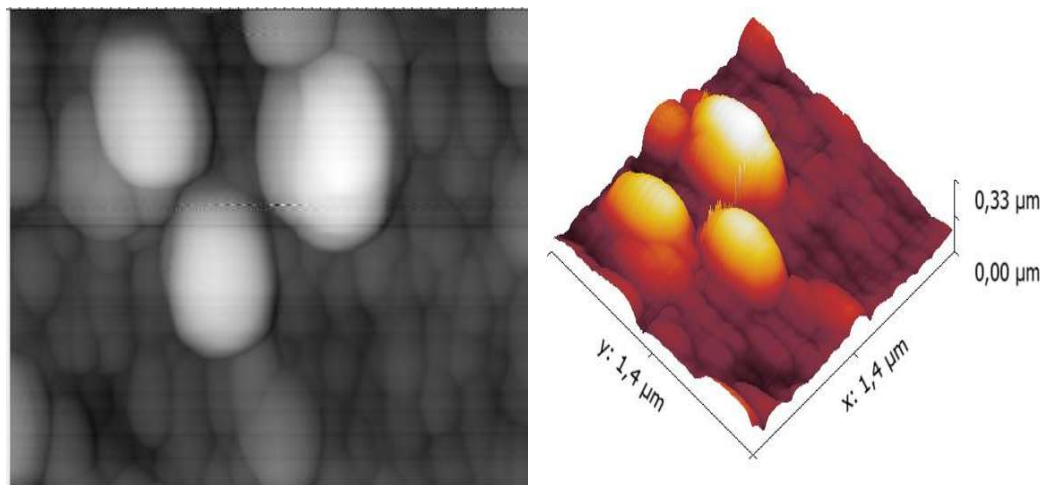


Figura 31.- Nanopartículas vistas a 1.4 micras. Crecimiento etiquetado NP01.

A diferencia de las nanopartículas de la muestra NP03, En las Figura 31 y Figura 33 (NP01) se observa que el tiempo de deposición puede afectar para la acumulación o no de nanopartículas, esto debido a que a un mayor tiempo de exposición las partículas tienen tiempo para adherirse entre ellas y formar aglomeraciones de nanopartículas.

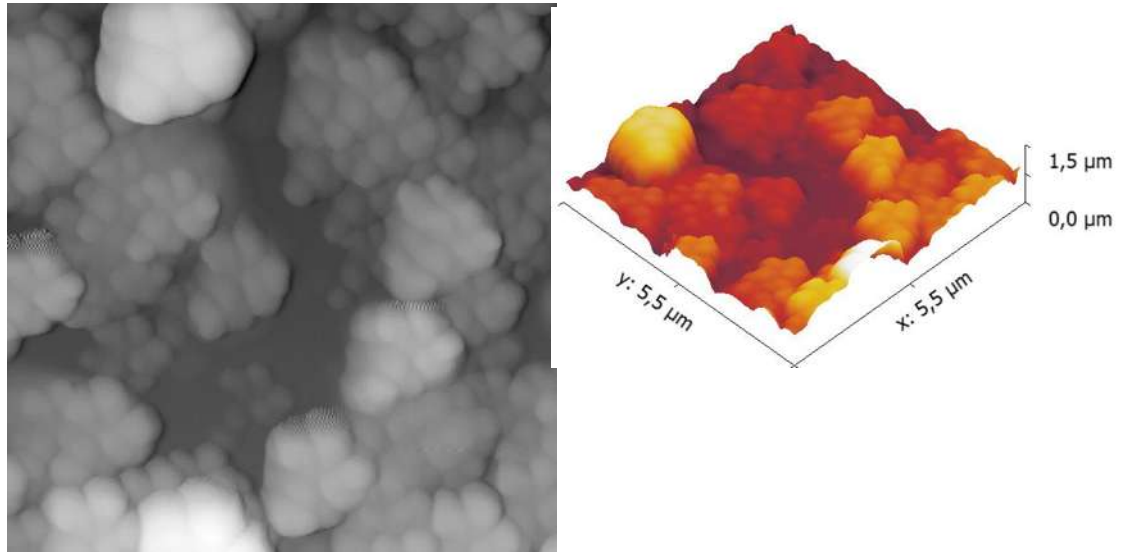


Figura 33.- nanopartículas vistas con el AFM a 5.5 micras. Crecimiento NP01

Para comprobar que las partículas entraban en el régimen nanométrico se procedió a realizar un corte transversal sobre la imagen de la Figura 31 y así obtener su perfil de textura dándonos la siguiente gráfica.

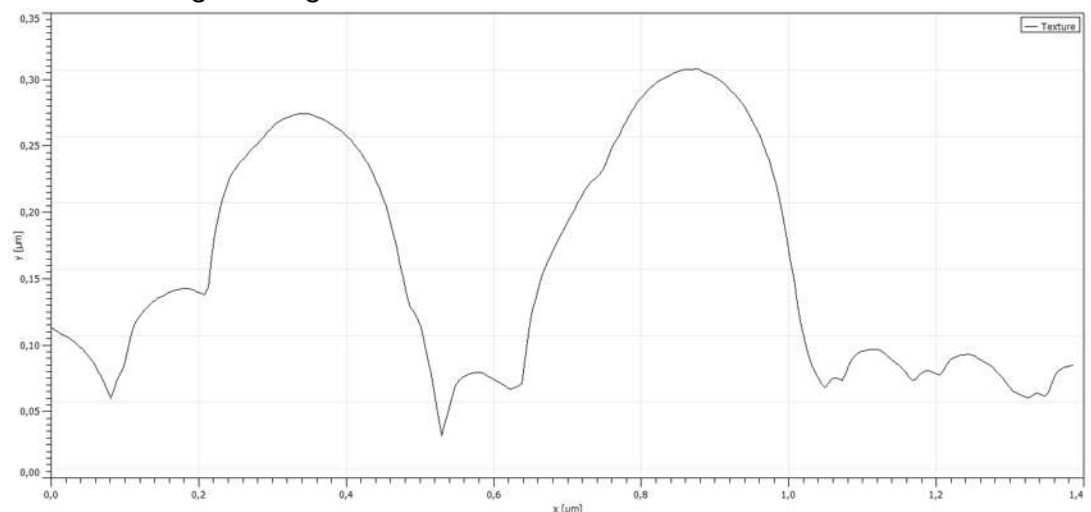


Figura 34 Perfil de Textura para el crecimiento NP01.

Se puede decir que es una nanopartículas lo observado en la Figura 34 dado que en una de sus dimensiones tenemos una longitud de $0.33\mu m$, lo cual por lo dicho en la teoría al tener en al menos una de sus dimensiones longitudes menores a una micra esto es considerado nanopartículas. Para todos los crecimientos de las nanopartículas se obtuvieron los siguientes espectros de transmisión.

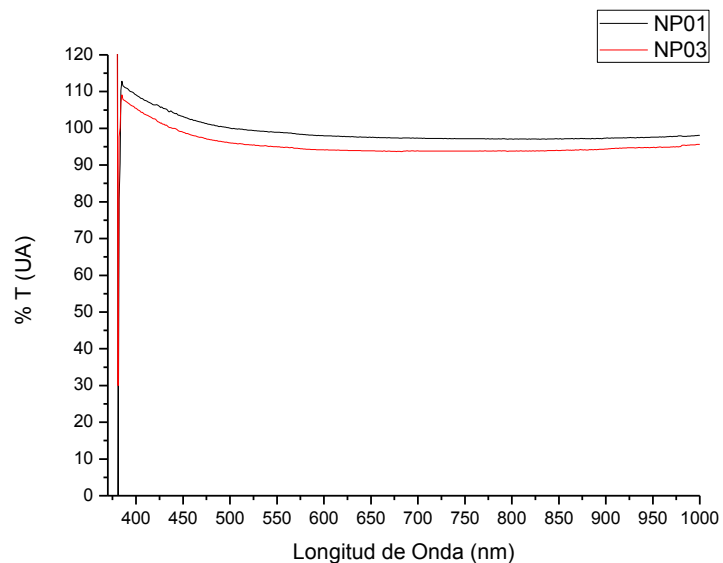
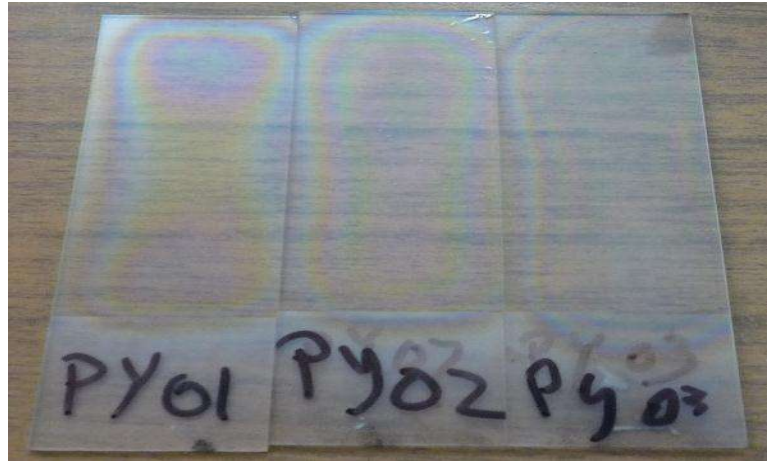


Figura 35.- Espectro de Transmisión de las nanopartículas.

En la imagen que se muestra en la Figura 35 es notable ver un valor superior al 100% en la transmitancia, esto se debe a que el equipo de UV-vis no cuenta con el equipo necesario para corregir el espectro si se presenta el fenómeno de dispersión en la muestra, lo cual es ocasionado por las nanopartículas recolectadas.

Al igual que en las muestras anteriores el aumento en la transmisión se da en la región de los 370 a 380 nm lo cual nos dice que las partículas efectivamente son de ZnO .

Figura 36.- Imagen de las muestras donde se crecieron películas delgadas y después se colectaron nanopartículas



Por ultimo en las muestras donde primero se realizó un crecimiento homogéneo sobre el sustrato y después sobre la película depositada se colectaron nanopartículas. Se les tomo una imagen para saber si existía algún depósito.

Como se logra observar en la Figura 36 se ve el difuminado presentado en las muestras anteriores por lo que podemos decir que efectivamente en el sustrato existe una película depositada. Continuando el análisis hecho anteriormente se procedió a obtener la caracterización de las muestras, primero cuando solo se encontraba una película delgada, y otra cuando se había colectado las nanopartículas.

La Figura 38 nos muestra que existe material sobre el sustrato, además de la topografía de la muestra antes de que se recolectaran las nanopartículas producidas.

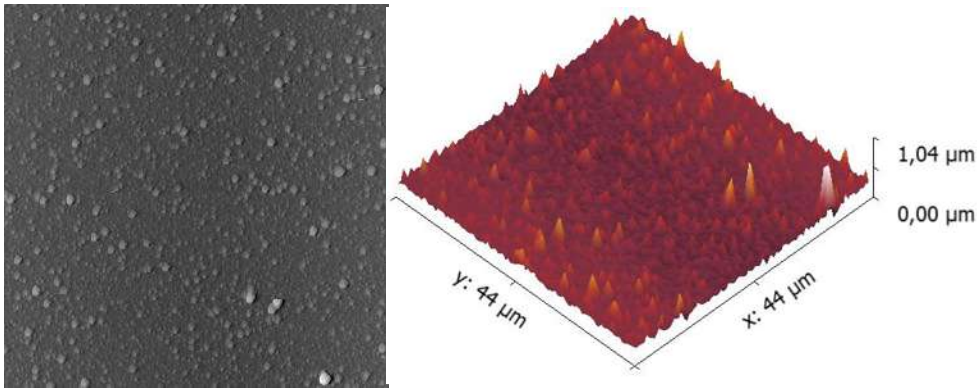


Figura 37.- Imagen adquirida por el equipo de AFM para la muestra PY03N

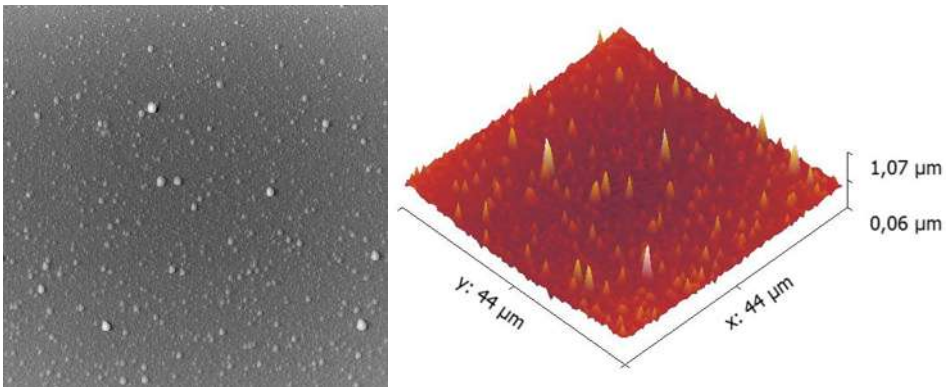


Figura 38.- Imagen capturada después de la caracterización por el AFM de la muestra PY03.

Una vez que sobre la muestra se recolectaron las nanopartículas se les caracterizo de nuevo por medio del AFM obteniendo la imagen de la Figura 37.

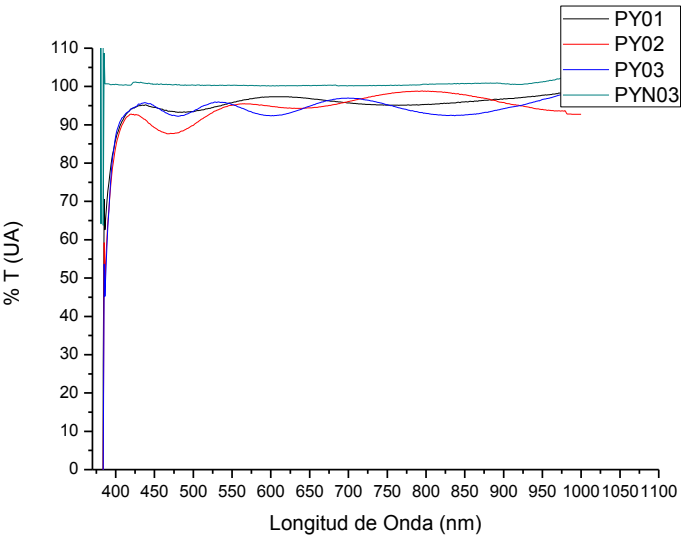


Figura 39.- Espectros de las muestras donde se combinó las dos técnicas.

La diferencia entre la Figura 38 y Figura 37 es notable la cantidad de partículas que se observan en la primera muestras y en la segunda, esto aunado al hecho de que la profundidad mostrada en las imágenes en 3D de la primera a la segunda hay un cambio de $0.03 \mu m$. Lo cual nos dice que el espacio que había en la película fue rellenado con las partículas que recolectamos.

Para saber que el material depositado efectivamente era ZnO tambien se les realizo espectrofotometría UV-vis obteniendo los espectros de la Figura 39.

En estos espectros también es notable que los materiales depositados en efecto era ZnO .

5 CONCLUSIONES

Se implementó el sistema para depósitos de películas delgadas por la técnica de RPU.

Se observó que la técnica de RPU es un procedimiento estable, con parámetros controlables, resultados predecibles y reproducibles, además, ofrece ventajas en cuanto a consumo de materiales poco especializados, controles y equipamiento.

Se produjeron y depositaron nanopartículas y películas delgadas de ZnO para ello se utilizó una concentración de 0.4 y 0.05 Molar de Acetato de Zinc Dihidratado y Alcohol Metílico. Los parámetros de los crecimientos de películas delgadas fueron: 350°C de temperatura, 1 lpm de flujo de arrastre, 1, 1.5 cm de separación entre la boquilla y el sustrato esto con tiempos de 30, 60 y 90 s., para las nanopartículas los parámetros para su producción fueron: 350° y 375° C, flujo de arrastre de 0.5 y 1 lpm, y tiempos de 60, 30, 90, 120 y 150 s.

El análisis para la caracterización de las muestras fue obtenido por las técnicas de espectrofotometría UV-vis, Microscopia de Fuerza Atómica, y Microscopia Óptica.

La caracterización de las muestras se realizó de la siguiente manera.

- Por medio del Microscopio óptico se analizó la superficie de los sustratos antes y después tanto de los crecimientos de las películas como la recolección de las nanopartículas.

- Con el AFM se adquirieron imágenes de las muestras para observar tanto el material recolectado como la topografía de la superficie de las muestras.
- Con el equipo de espectrofotometría UV-vis se adquirieron los espectros de Transmisión de las muestras.

De las imágenes adquiridas por la técnica de AFM de las muestras, se logró observar la rugosidad del material al depositarse sobre el sustrato, asimismo se observó que el depósito de nanopartículas sobre una película delgada puede disminuir la rugosidad del crecimiento.

De los espectros obtenidos por el equipo UV-vis De todo el análisis realizado en la caracterización de las muestras se determinó que tanto el material depositado como las nanopartículas creadas eran ZnO .

6 TRABAJOS FUTUROS

Para el futuro se requeriría mejorar los controles de flujos con equipos más sensibles a los que se tienen ahorita (menores a 1 lpm).

Implementar un sistema mecánico para que los depósitos al realizarlos sobre los sustratos sean más uniformes.

En el horno de cuarzo buscar un armazón para poder sostener el sistema en cualquier posición angular que se desee.

7 REFERENCIAS

1. *Thin film deposition using spray pirolisis* . **Ludwin J. Gauckler, Dainius Perednis**. 1, Netherlands : Springer Ciencia, 2005, Vol. 14.
2. *Chemical spray deposition process por inorganic films*. **R. R. Chamberlin, J.S. Skarman**. s.l. : j. electrochem sec., 1966, Vol. 113.
3. **Arreguin, Roberto Vazquez**. *Fabricacion y caracterizacion optica, estructural y electrica de peliculas delgadas de oxido de Hafnio depositadas por la tecnica de rocio pirolitico ultrasonico*. Mexico : s.n., 2006.
4. **Jaramillo, Luis Bernardo Montoy**. *produccion y caracterizacion de recubrimientos de Y-Ba-Cu-O por medio de la tecnica de rocio pirolitico ultrasonico*. Colombia : s.n., 2009.
5. **C.H. Chen, E.M. Kelder, J. Schoonman**. s.l. : *journal european ceramic soc*, Vol. 18.
6. **Rodriguez, Anabel Pelaes**. *Sintesis y caracterizacion de peliculas luminicentes de oxido de hafnio impurificado por diprosio*. mexico : s.n., 2010.
7. *peliculas de ZnO piezoelectricas depositadas por la tecnica de rocio pirolitico ultrasonico*. **Salvador Alcantar, Susana Soto, Antonio Ortega**. mexico : SMCyTSM, 2008.