



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS**  
**“Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez”**

**CRECIMIENTO Y FUNCIONALIZACIÓN DE PELÍCULAS  
DELGADAS DE ZNO DEPOSITADAS POR LA TÉCNICA  
DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO  
(SPRAY PIROLISIS)**

**Tesis para obtener el grado de  
MAESTRA EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**

**PRESENTA:**

**Yuritzi Ruiz Barrera**

**ASESOR:**

**Doctor en Física Luis Mariano Hernández Ramírez**

**Morelia, Michoacán; Febrero de 2015**

# INDICE

<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Abstract</b>	<b>2</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
1.1. Motivación .....	5
1.2. Objetivos generales .....	6
<b>2. Marco teórico</b>	<b>7</b>
2.1. Películas delgadas .....	7
2.2. Antecedentes del óxido de zinc (ZnO) .....	8
2.3. Características del óxido de aluminio .....	13
2.4. La técnica del rocío pirolítico ultrasónico ..	15
2.5. Técnicas de caracterización .....	20
2.5.1. Espectroscopia ultravioleta – visible (Uv-vis) .....	20
2.5.2. Microscopía de fuerza atómica .....	21
2.5.3. Difracción de rayos X (XRD) .....	24
<b>3. Detalles experimentales</b>	<b>27</b>
3.1. Modificación del sistema .....	27
3.2. Materiales fuente y condiciones adicionales .....	30
3.3. Operación del sistema de depósito .....	31
3.4. Equipos utilizados para la caracterización de las películas ...	32
3.4.1. Uv-vis .....	32
3.4.2. AFM .....	33
3.4.3. XRD .....	34
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>35</b>

4.1.	Caracterización óptica mediante espectroscopia Uv-vis . . . . .	36
4.2.	Caracterización estructural mediante XRD rasante . . . . .	42
4.3.	Caracterización estructural mediante AFM . . . . .	43
<b>5.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>44</b>
<b>6.</b>	<b>Referencias</b>	<b>45</b>

# RESUMEN

En la actualidad uno de los grandes aportes en la ciencia de materiales es el crecimiento de películas delgadas, esto debido al desarrollo de nuevos materiales basados en esta técnica. Los crecimientos de películas delgadas han permitido mejorar y manipular las propiedades físicas, químicas, mecánicas, ópticas y electrónicas de los materiales.

Dentro de la gran variedad de técnicas utilizadas en el depósito de películas delgadas, encontramos la técnica de Rocío Pirolítico (Spray Pyrolysis), esta resalta de las demás debido a que nos ofrece ciertas ventajas útiles, algunas de estas son el fácil manejo y sencillo mantenimiento del sistema, el bajo costo en la producción de las películas, además de su posible escalamiento a nivel industrial. Mediante esta técnica es posible depositar metales, óxidos, sulfuros, seleniuros, etc.

En el laboratorio de películas delgadas y caracterización de materiales de la facultad de Físico Matemático de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, se implementó recientemente un sistema de depósito de películas delgadas y creación de nanopartículas por la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU); el cual fue la herramienta básica para este trabajo de tesis, utilizándolo en la generación de dos materiales en capa delgada con muy variadas aplicaciones: Óxido de Zinc (ZnO) y el óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ).

**Palabras Clave:** (Películas delgadas, pirolisis, óxido de Zinc )

## ABSTRACT

This thesis work has been based on the generation of two thin film materials that shown different applications: Zinc oxide (ZnO), and Aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). ZnO is used as protective layer in solar cells; it is also used in liquid crystal screens, as well as heat reflecting layers, photoluminescent layers, and as gas sensor.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is studied to be used in MOS structures and when doped with other elements it becomes a luminescent material.

These materials were got with an easy and low cost deposition technique: pyrolytic spray enhanced by ultrasound. The zinc and aluminum sources used in this work haven't been used much previously: Zinc acetyl-acetonate and aluminum nitrate. In both cases N, N-dimethylformamide was used as organic solvent. This solvent in combination with aluminum nitrate had never been used before.

The optical, structural and electrical properties of the film were studied. The ZnO film showed an index of refraction close to 1.84. The deposition rate of the films resulted proportional to the solution concentration in most case. A deposition rate as high as  $6 \text{ \AA/s}$  were got with average activation energies of 13.9 and  $8.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  for the films deposited with and without the addition of vapour water, respectively. Polycrystalline films with a transparency higher than 80% in the visible region of the electromagnetic spectrum were got for most films. The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films resulted amorphous, transparent and stoichiometric with an index of refraction close to 1.66. These films were able to stand an electric field close to 2.0 MV/cm with a dielectric constant in the range of 7.95.

# 1. INTRODUCCION

El conocer las propiedades físicas y mecánicas de los materiales obtenidos por diferentes procesos de crecimiento e incluso de los que se encuentran de manera nativa en la naturaleza nos sirve para saber que aplicación puede tener. Es ciertamente evidente que las propiedades por las cuales el material es seleccionado para una aplicación dependen de su nanoestructura [1]. Es ahí donde surge la curiosidad de investigar para qué sirven algunos materiales en su forma de película delgada, ya que su importancia se ha incrementado durante los últimos 50 años y ésta seguirá en aumento al encontrarse para ellas nuevas aplicaciones. Estas aplicaciones pueden ir desde grandes y varias industrias hasta en la vida cotidiana; ya que están presentes en una gran variedad de dispositivos [28]. Es bien conocido por ejemplo el caso de las máquinas y herramientas, sobre todo aquellas con sistemas automatizados, que cuentan con herramientas y cortadores fabricados con acero de alta velocidad recubierto con una fina película de carburo de tungsteno, titanio o diamante artificial, la cual aumenta considerablemente su dureza y resistencia a la abrasión.

Otro ejemplo de la creciente demanda de las películas delgadas se puede observar en numerosos edificios europeos, que en los últimos años han cambiado sus ventanas estandarizadas por una nueva generación de ventanas que se encuentran recubiertas por una fina capa de dióxido de silicio poroso en sus partes externa e interna. La deposición de este material sobre los vidrios de los edificios los vuelve antirreflejantes y aumenta la cantidad de luz hacia el interior de los edificios. Existen revelaciones de algunos organismos europeos que aseguran que el uso de ventanas con esta clase de recubrimientos puede ahorrar 1.1 Giga Joules de energía por año [29].

En la industria automotriz también se aplican diversos recubrimientos entre los que podemos mencionar la aplicación de una película delgada de óxido de estaño sobre los parabrisas, que brindan una mayor resistencia a las ralladuras e incluso se ofrecen comercialmente materiales plásticos que pueden adherir a los cristales, que cuentan con

una película en su contra cara, que incrementa la dureza del material al que es adherido ofreciendo una resistencia a los golpes.

En este trabajo de tesis se desarrollan dos tipos de películas delgadas. Películas de óxido de zinc (ZnO) y óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), estos materiales, en capa delgada, tienen muy variadas aplicaciones.

Gracias a las propiedades físicas del óxido de zinc (en especial su alto gap a temperatura ambiente) lo convierten en un excelente candidato para aplicaciones como dispositivos optoelectrónicos, transductores acústicos [4,5], varistores [6], sensores de gas [7,8,9], electroelectrodos transparentes [9,10], ventanas ópticas en paneles solares [11, 12], dispositivos emisores de campo [13], conductores transparentes [14-16], pantallas de cristal líquido, en capas reflejantes de calor, en pantallas fotoluminiscentes, etc.

Del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se puede decir que es un material apto para utilizarse como dieléctrico, tiene aplicaciones en la industria microelectrónica, en la industria optoelectrónica, también es usado como aislante o capa barrera en dispositivos electro-luminiscentes. Además se emplea como capas dieléctricas, películas resistentes al desgaste, y como capa protectora en diversos procesos [18]. Una de sus nuevas aplicaciones que se han descubierto recientemente es como material resistente a la oxidación térmica, que alarga la vida de una gran variedad de materiales como Co, Ni, Fe, Mn, Ta, Cu y Cr en condiciones propicias para esta clase de oxidación [19].

Para obtener películas delgadas existen diferentes tipos de procesos: los que utilizan métodos físicos y los que utilizan métodos químicos. Dentro de los procesos de depósito que utilizan métodos físicos, podemos citar los que utilizan una descarga incandescente de plasma, evaporación, haces moleculares y erosión catódica. El depósito por vapor químico, la epitaxia en fase de vapor compuestos metal-orgánicos, sol-gel, el baño químico, el rocío químico y el rocío pirolítico, se consideran métodos químicos para el depósito de películas [3]. Ninguna técnica puede considerarse como la mejor, cada una tiene sus ventajas e inconvenientes, ya sea en su realización práctica o en la calidad de las

películas obtenidas. La técnica de depósito de spray- pirolisis ultrasónico permite la obtención simple y a bajo costo de películas delgadas de buenas propiedades físicas con mayor control y calidad.

## **1.1 MOTIVACIÓN**

Ante los grandes retos y cambios que enfrenta nuestro país; tratando de maximizar los recursos surge en mi pensamiento el proyecto de detonar la utilización del sistema de deposición de películas delgadas por la técnica de rocío pirolítico y llevar a otro nivel la calidad de éstas.

Cabe mencionar que el proceso de investigación no sólo hace referencia a la creación, innovación o aplicación de teorías; el verdadero proceso de investigación y praxis es el utilizar herramientas o proyectos cuya finalidad es mejorar la calidad de vida de las personas.

El sistema implementado por un colega, orgullosamente, nicolaita permite el uso de esta técnica brindándonos las siguientes ventajas sobre otras técnicas:

- i) Su implementación es sencilla y de bajo costo, ya que no requiere sistemas de vacío, ni circuitos electrónicos sofisticados.
- ii) El manejo del equipo es sencillo.
- iii) permite la obtención de películas delgadas de buenas propiedades físicas con mayor control y calidad.
- iv) Los materiales fuentes son de fácil manejo y la adición de impurificantes es simple.
- v) la velocidad de depósito y el espesor de las películas se pueden controlar fácilmente en un amplio rango cambiando los parámetros del rocío, lo cual nos da ventajas, sobre otros métodos químicos, para los fines de este trabajo.

La motivación para usar óxido de Zinc es que es un material en el que se ha hecho una amplia investigación y aplicación debido a sus propiedades físicas y químicas.

## **1.2 OBJETIVOS GENERALES**

Partiendo de lo anterior, puede desprenderse que los objetivos planteados para el desarrollo de este trabajo son:

- i) Crecer películas delgadas de óxido de zinc y aluminio, utilizando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.
- ii) Determinar los parámetros óptimos en la deposición de óxido de zinc para obtener películas de la mejor calidad posible.
- iii) Funcionalizar dichas películas, es decir, una vez obtenidas las películas de óxido de zinc de buena calidad, se modificarán sus propiedades de modo que se adecuen para aplicaciones particulares.

## 2. MARCO TEORICO

### 2.1 PELICULAS DELGADAS

Las películas delgadas se utilizaron inicialmente con fines decorativos. En el siglo XVII, los artistas aprendieron a pintar un patrón en un objeto cerámico con una disolución de una sal de plata, calentar después el objeto para causar la descomposición de la sal y dejar la película delgada de plata. La investigación en películas delgadas se considera hoy una ciencia o rama de la ciencia por muchos de los adelantos en cuanto a desarrollo de instrumentación. La actividad de las películas delgadas deja de ser una aplicación decorativa para ser convertirse en una ciencia. Esto debido al desarrollo que ha habido en la tecnología del vacío. Además de que se han desarrollado nuevas técnicas de caracterización que pueden dar información de las propiedades físicas y químicas de ellas, desde las etapas de crecimiento de la película [2].

Las películas delgadas pueden fabricarse de diversos materiales, incluidos metales, óxidos metálicos y sustancias orgánicas.

El término película delgada no tiene una definición precisa; en general se refiere a las películas cuyo espesor va de 0.1  $\mu\text{m}$  hasta unos 300  $\mu\text{m}$ . Para que una película delgada sea útil, debe poseer todas o casi todas las propiedades siguientes: (a) debe ser químicamente estable en el entorno en el que se usará; debe adherirse bien a la superficie que cubre (el sustrato); (c) debe tener un espesor uniforme; (d) debe ser químicamente puro o tener una composición controlada; y (e) debe tener una baja densidad de imperfecciones. Además de estas características generales, podrían requerirse propiedades especiales para ciertas aplicaciones. Por ejemplo, la película podría tener que ser aislante o semiconductor, o poseer propiedades ópticas o magnéticas especiales.

Una película delgada se debe adherir al sustrato subyacente para poder ser útil. Dado que la película es inherentemente frágil, depende del sustrato para su apoyo

estructural. Tal apoyo sólo se logra si la película queda perfectamente unida al sustrato. Dicha unión se puede establecer mediante fuerzas químicas; es decir una reacción química en la superficie puede conectar la película con el material subyacente. Por ejemplo, cuando un óxido metálico se deposita en vidrio, las redes de óxido del óxido metálico del vidrio se combinan en la interfaz para formar una zona delgada de composición intermedia. En estos casos las energías de enlace entre la película y el sustrato tienen una magnitud del mismo orden que la de los enlaces químicos, es decir, de 250 a 400 KJ/mol. En algunos casos la unión entre la película y el sustrato se basa únicamente en fuerzas intermoleculares de Van der Waals y electrostáticas, como podría darse cuando una película de un polímero orgánico se deposita en una superficie metálica. Las energías que unen la película en tales casos podrían ser sólo del orden de 50 a 100 KJ/mol.

Algunas propiedades comúnmente modificables en las películas delgadas son las ópticas, estructurales y eléctricas, principalmente. El mejoramiento de sus propiedades se realiza desarrollándolas con diferentes técnicas en atmósferas diversas, mezclándolas o impurificándolas con otros materiales, manteniéndolas en tratamientos térmicos durante o después de su crecimiento, etc., dependiendo del tipo de aplicación requerida

## **2.2 ANTECEDENTES DEL ÓXIDO DE ZINC (ZnO)**

El ZnO es un material semiconductor de la familia II – VI, con amplia banda de energía 3.37 eV y una gran banda de enlace de excitones de 60 meV a temperatura ambiente. La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia [22]. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea en forma hexagonal, la figura 2.1 muestra la estructura tipo wurzita del ZnO [20]. En esta estructura, Los iones de oxígeno forman un empaquetamiento hexagonal, mientras los iones de zinc ocupan las posiciones

intersticiales tetraédricas, así cada átomo de zinc se encuentra rodeado de cuatro átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno se encuentra rodeado de cuatro átomos de zinc, formando de esta manera una combinación alternada de planos de átomos oxígeno y de planos de átomos de zinc, las cuales se encuentran a lo largo del eje  $c$ , con un desplazamiento entre ellos de  $0.38c$ , siendo  $c = 5.213 \text{ \AA}$ , al igual que  $a = 3.253 \text{ \AA}$ , las constantes de red [21].

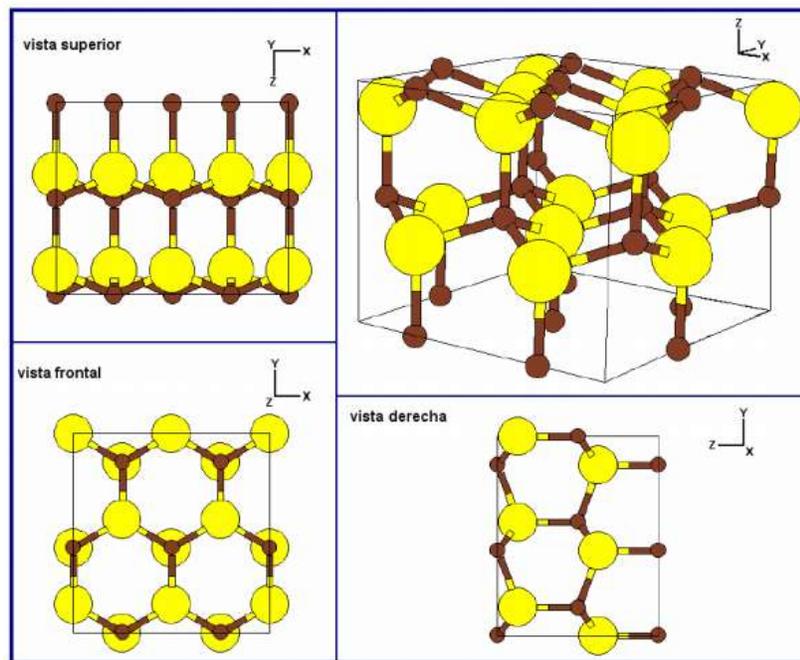


Figura 2.1 Estructura hexagonal tipo wurzita del ZnO

El óxido de zinc es uno de los óxidos metálicos que ha despertado mucho interés en los últimos años debido a sus interesantes aplicaciones. A continuación menciono algunos resultados que han sido reportados a cerca del estudio de este óxido:

En películas delgadas altamente transparentes (fig. 2.2) y conductoras obtenidas por pirolisis de pulverización de ZnO dopado con Al, Vikas Thakur y colaboradores mostraron que los mejores resultados correspondientes a la resistividad más baja y transmisión más alta fueron obtenidos para una concentración de dopaje de 1,0 % Al en ZnO. Mediante estudios de difracción de rayos X mostraron una interesante dependencia

de la orientación preferida con la concentración de dopaje; la orientación de las películas de ZnO cambia de (002) para las películas sin dopar a (101) para películas dopadas al 1.0 % de Al, observaron que a medida que aumenta aún más la concentración de dopaje la orientación preferida de las películas de ZnO vuelve al plano (002) (fig. 2.3). Además reportaron que la brecha óptica disminuye ligeramente, desde el valor sin dopar de 3.3 eV, conforme la concentración de dopado supera el 1.0 % (fig. 2.2) [23].

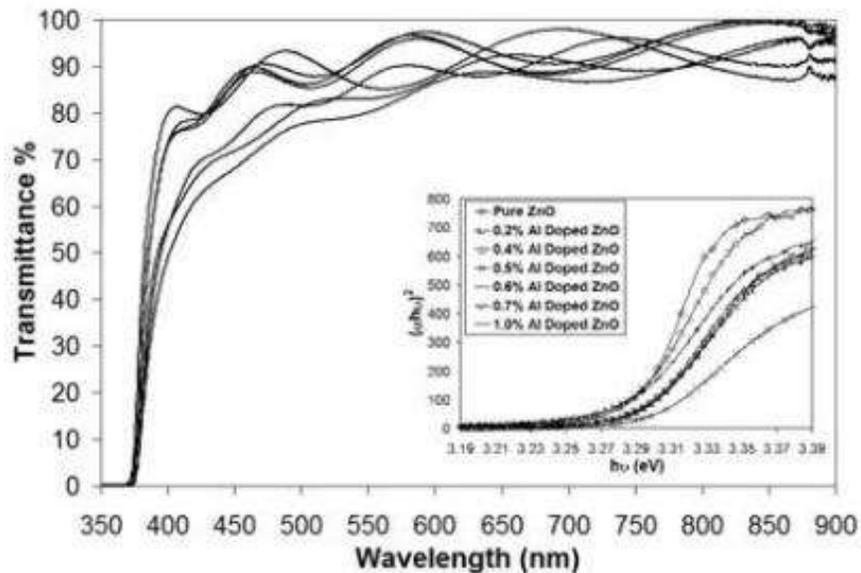


Figura 2.2 Espectro de transmisión óptica de películas delgadas de ZnO puro y dopado con Al. El recuadro muestra la gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  contra la energía del fotón.

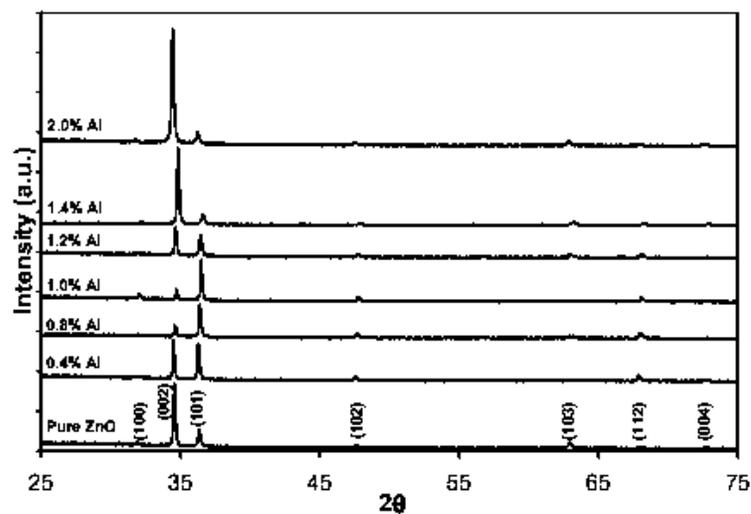
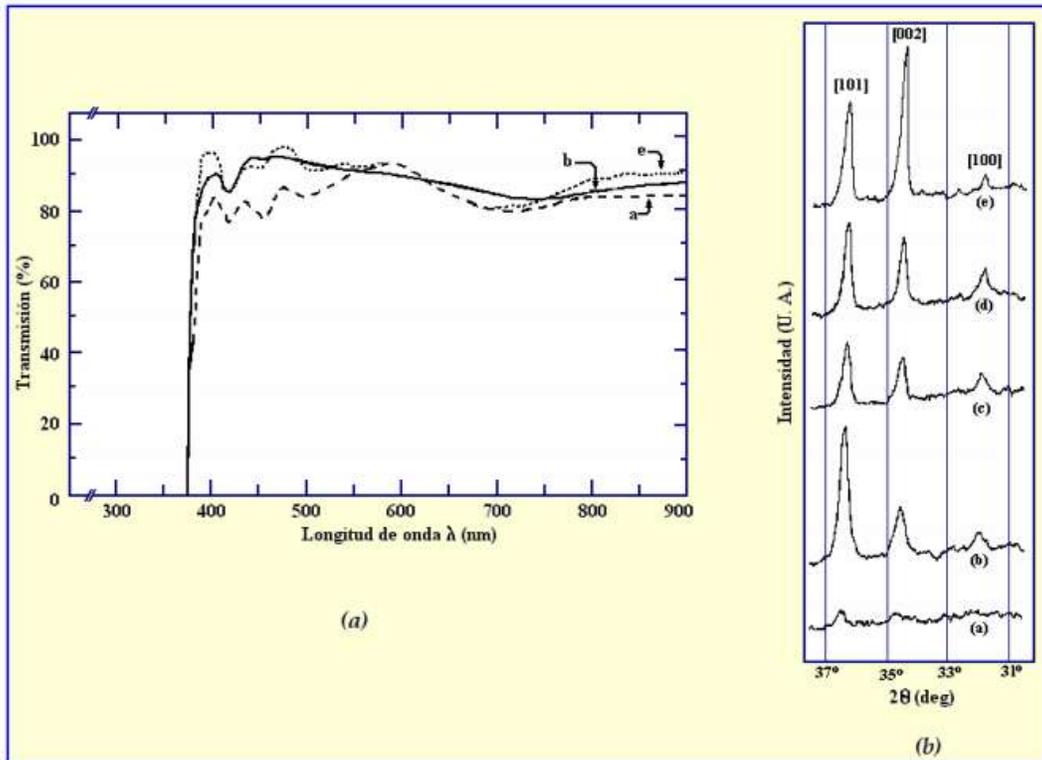


Figura 2.3 Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de ZnO puras y dopadas con Al.

Studenikin junto con Nickola Golego y Michael Cocivera obtuvieron películas luminiscentes de ZnO sin dopar usando pirolisis por pulverización de la solución de nitrato de zinc, recociéndolas después en un horno. Las películas tenían una estructura tipo wurtzita hexagonal policristalino sin ninguna orientación preferida. Ellos sugirieron que la intensidad de fotoluminiscencia es críticamente dependiente de la temperatura del sustrato durante la pirolisis de pulverización y de la temperatura después del recocido. Reportaron que películas fotoluminiscentes verdes poseen una estructura porosa mientras que las películas naranja poseían una morfología granular empaquetada [24].

Afify y colaboradores [25] obtuvieron películas de ZnO utilizando rocío pirolítico. La solución de partida fue preparada a partir de acetato de zinc al 0.2 M sobre sustratos de silicio y mantuvieron el tiempo de crecimiento en 25 min. Reportaron que cuando la temperatura de depósito fue de 420 y 490°C, las películas obtenidas presentaron una alta transparencia en el rango visible (entre 250 y 900 nm), con un porcentaje de transmisión entre 90 y 95 %, los espectros de transmisión se pueden apreciar en la figura 2.4 (a). Asimismo, utilizando difracción de rayos X, los cuales se aprecian en la figura 2.4 (b), se observa que las líneas (101), (002) y (100) del ZnO hexagonal son las más pronunciadas en todo el espectro [25], observándose también que existe una orientación preferencial en la dirección (002) con el eje *c* perpendicular a la superficie del sustrato.

Otro trabajo muy importante que se ha reportado en ZnO es el realizado por Aranovich y colaboradores [26]. Ellos obtuvieron películas delgadas de ZnO depositadas por rocío pirolítico, usando cloruro y acetato de zinc como materiales precursores. Las películas que se obtuvieron a partir de acetato de zinc son las más uniformes en apariencia. El espectro de difracción de rayos X que obtuvieron es el típico de las películas de ZnO obtenidas por rocío pirolítico, con picos en (100), (002), (101), (102), (103), (004) y (104), lo cual demuestra la policristalinidad de las películas.



**Figura 2.4 (a) Espectro de transmisión para películas de ZnO obtenidas por rocío pirolítico con temperaturas del sustrato: a) 380 °C, b) 420 °C, e) 490 °C. (b) Patrón de difracción de rayos X de las mismas películas, donde se puede apreciar los picos característicos de ZnO: (101), (002) y (100). Temperaturas del sustrato: a) 380 °C, b) 420 °C, c) 450 °C, d) 470 °C y e) 490 °C.**

El espectro de transmisión óptica es mejor para aquellas películas depositadas a más altas temperaturas, pero coinciden con la teoría que esto es debido principalmente a efectos de espesor de películas. Sin embargo, aquellas que se obtuvieron a partir de acetato de zinc muestran un mejor porcentaje de transmisión, por arriba del 80 %.

Semiconductores de óxido de metal se emplean ampliamente como materiales potenciales para el desarrollo de dispositivos de detección de gases venenosos e inflamables. El cambio en la resistividad del material activo es explotado como un parámetro de detección. Onkar Singh y colaboradores [27] obtuvieron películas delgadas de óxido de zinc por la técnica de pirolisis por pulverización. Una solución 0,2 M de acetato de zinc en una mezcla de metanol se utilizó para la pulverización. La temperatura del sustrato se fijó en 350 ° C. Los sensores fabricados fueron expuestos a 250 ppm de

vapor de metanol, etanol e isopropanol a diferente temperatura (de 300 a 450 °C) para averiguar de temperatura de funcionamiento óptima. Se encontró que los todos los sensores tienen la misma temperatura de funcionamiento óptima de 400 °C. El estudio de estos autores también reveló que la respuesta de detección de sensor de gas sintetizado a alcoholes aumenta en el orden de metanol - etanol - isopropanol (fig. 2.5)

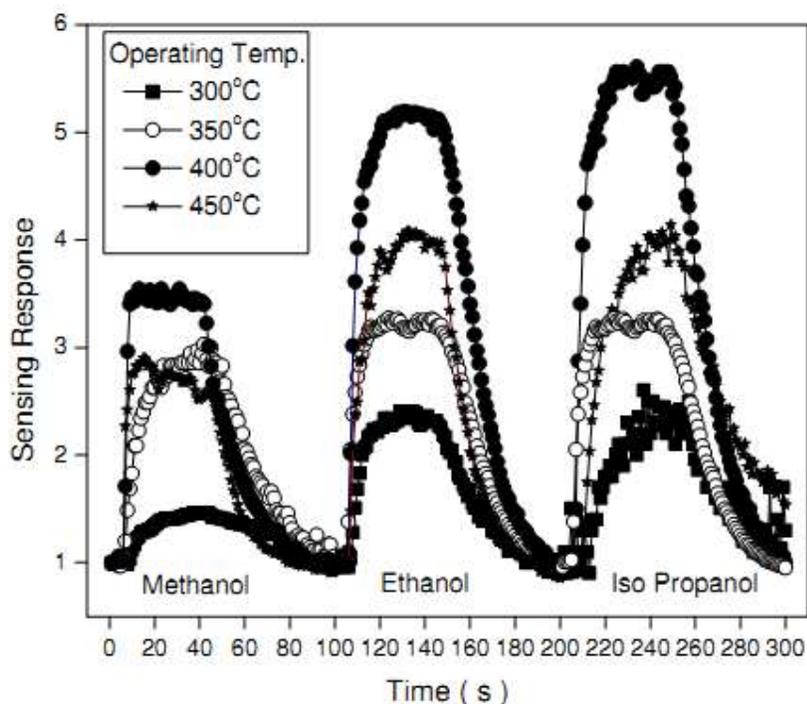


Figura 2.5 Detección de la respuesta en función del tiempo de la película delgada de óxido de zinc para 250 ppm de diferentes alcoholes a diferentes temperaturas de funcionamiento.

### 2.3 CARACTERÍSTICAS DEL OXIDO DE ALUMINO

El óxido de aluminio puede cristalizar en distintas formas, una de ellas es el corindón, conocido también como alfa alúmina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Los valores de la constante de red son:  $a = 4.759 \text{ \AA}$  y  $c = 12.991 \text{ \AA}$ . Los radios atómicos son:  $1.46 \text{ \AA}$  para el  $\text{O}^{-2}$  y  $0.45 \text{ \AA}$  para el  $\text{Al}^{+3}$  [30]. Esta estructura se presenta en la figura 2.6 [31].

El corindón presenta un enlace iónico, cada uno de los átomos de aluminio pierde tres electrones, mientras que cada átomo de oxígeno adquiere dos. De esta manera cada átomo tiene una capa exterior con ocho electrones, siendo así muy difícil de remover cualquiera de ellos y no muy fácil absorben la luz, lo cual hace al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  un material muy transparente.

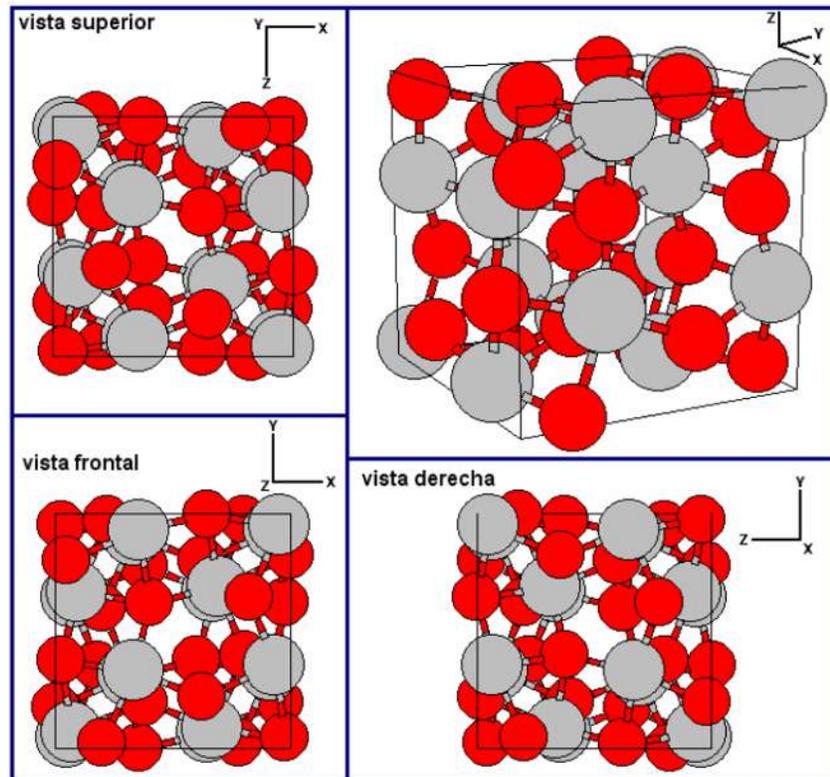


Figura 2.6 Estructura tipo corindón.

La estructura del corindón es de tipo trigonal (que es aproximado a un arreglo hexagonal de empaquetamiento compacto (hcp) de átomos de oxígeno, donde los iones  $\text{Al}^{3+}$  ocupan dos terceras partes de los huecos octahédricos [30]). En esta estructura, los iones de  $\text{Al}^{3+}$  se encuentran desplazados de los huecos octahédricos, de modo que cada ión de  $\text{Al}^{3+}$  tiene como vecinos: un ión de  $\text{Al}^{3+}$  a una distancia de  $2.735 \text{ \AA}$ , tres de  $\text{O}^{2-}$  a  $1.85 \text{ \AA}$  y otros tres de  $\text{O}^{2-}$  a  $1.99 \text{ \AA}$ . Cada ión de  $\text{O}^{2-}$  tiene cuatro iones de  $\text{Al}^{3+}$  como vecinos. Este arreglo se aproxima a un tetraedro regular.

El óxido de aluminio se caracteriza por tener una buena estabilidad química y una alta resistencia a la radiación [32], además su conductividad térmica es alta.

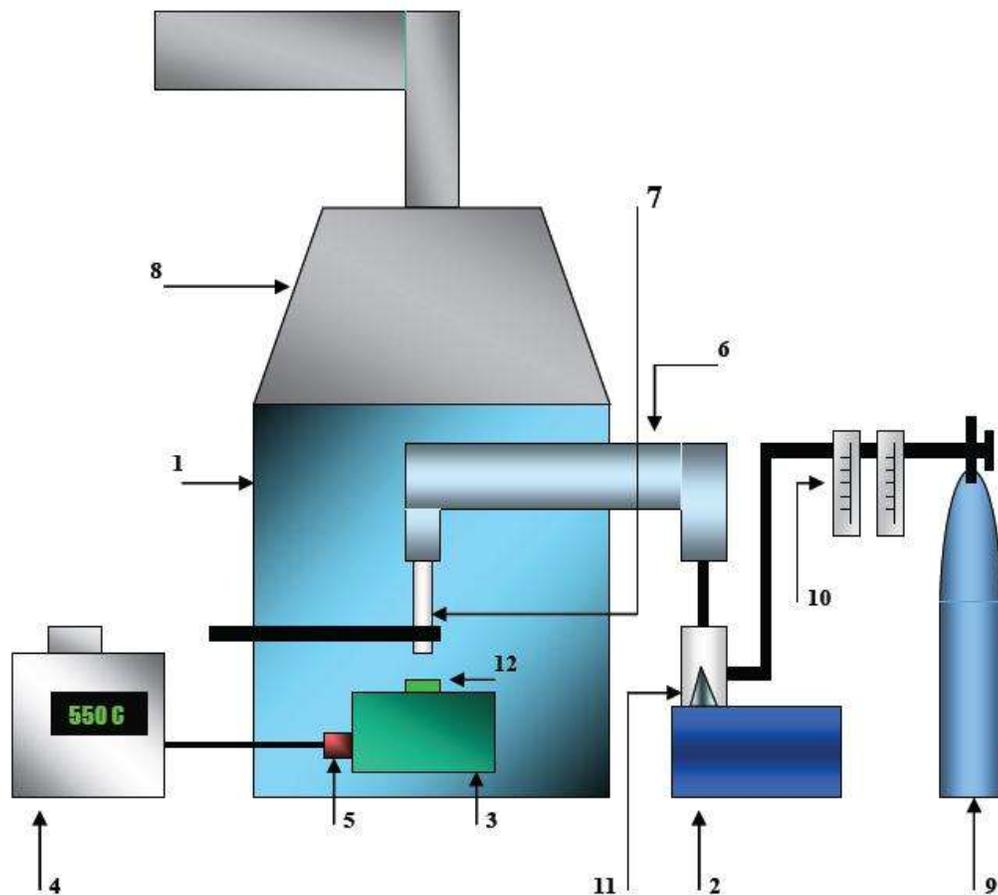
Aguilar-Frutis y colaboradores [33] que obtuvieron  $\text{Al}_2\text{O}_3$  usando rocío pirolítico ultrasónico y como material fuente acetilacetato de aluminio, reportan que estas películas son transparentes en el rango del espectro de luz visible y que son comparables a otras películas de este material con una excelente calidad óptica obtenidas por otras técnicas. A partir de ahí se puede obtener el ancho de banda prohibido para este material. Este valor se determinó en 5.63 eV.

## **2.4 LA TECNICA DEL ROCIO PIROLITICO ULTRASONICO**

La creciente necesidad de nuevos materiales ha dado lugar a la aparición de nuevas técnicas para su obtención, éstas se han desarrollado en función de las propiedades específicas que debe tener el material de interés. El método de rocío pirolítico, y específicamente el rocío pirolítico asistido por ultrasonido, se ha desarrollado en los últimos tiempos, siendo una técnica relativamente económica y fácil de montar, ya que no requiere sistemas de vacío complicados (como por ejemplo los procesos de evaporación, plasma, erosión catódica, epitaxia, CVD). Además, en el método de rocío pirolítico los periféricos eléctricos y electrónicos para mantener las condiciones óptimas durante el depósito pueden implementarse también de manera muy sencilla. Este método permite la fabricación simple y a bajo costo de películas delgadas, adherentes, homogéneas y de muy buena calidad.

La técnica de rocío pirolítico consiste en depositar películas delgadas sobre un sustrato caliente (generalmente entre 300 y 600° C), a partir de la pirolisis (descomposición por efecto de calor) del aerosol de una solución química. La solución química es preparada con reactivos en apropiadas proporciones, que contiene los

elementos constituyentes del material a depositar [30,34]. Generalmente los reactivos se manejan en soluciones como cloruros, nitratos, acetatos, etc. El empleo de aire o bien nitrógeno, son usados como gases de arrastre del aerosol que es transportado hacía una superficie caliente (el sustrato). En la figura 2.7 se muestra un diagrama esquemático típico de un sistema de rocío pirolítico ultrasónico, el cual consta de los siguientes elementos:



3.7 Sistema de rocío pirolítico ultrasónico.

- 1) Cámara de acrílico.
- 2) Generadores ultrasónicos comerciales.
- 3) Un baño de estaño fundido.
- 4) Controlador de temperatura.

- 5) Termopar.
- 6) Mangueras de arrastre echas de platico.
- 7) Boquilla de resina.
- 8) Campana de extracción.
- 9) Tanque de gas (aire).
- 10) Válvulas controladoras de flujo.
- 11) Aerosol.
- 12) Substrato.

Este sistema ha sido usado para obtención de películas delgadas de óxidos metálicos, óxidos semiconductores, películas metálicas, entre otros tipos más de materiales en forma de película delgada [34].

Cuando se emplea ultrasonido en la técnica de rocío pirolítico el método se denomina como rocío pirolítico ultrasónico. En específico, si se enfoca en un haz ultrasónico en la superficie libre de un líquido se producen en éste vibraciones de tensión superficial cuya longitud de onda está dada por la ecuación

$$\lambda = \left[ \frac{2\pi T}{\rho v^2} \right]^{1/3}$$

en donde  $T$  es la tensión superficial del líquido,  $\rho$  es la densidad del líquido y  $v$  es la frecuencia del generador de ultrasonido. Debido a las vibraciones generadas en la superficie del líquido y los efectos de cavitación, se genera el aerosol de la solución química. El diámetro de las gotas en el aerosol resulta ser proporcional a la longitud de onda de las vibraciones en la superficie del líquido. De este modo, el tamaño de las gotas en el aerosol, así como la calidad de éste, depende de la naturaleza del líquido, de la frecuencia del haz ultrasónico y de la potencia empleada.

Una vez generado el aerosol es transportado a un sustrato caliente. Para este propósito se introduce en el recipiente que contiene la solución y el aerosol un flujo de

gas (comúnmente se emplea aire, debido a la fuente de oxígeno) para arrastrar el aerosol a través de los conductos y dirigirlo hacia la superficie del sustrato caliente.

La reacción pirolítica es favorecida por la temperatura a la cual se encuentra el sustrato. La temperatura en la superficie del sustrato debe ser lo más homogénea posible, ya que éste es uno de los factores determinantes en el crecimiento de las películas. Al entrar en contacto el aerosol con el sustrato caliente, los solventes se evaporan y los materiales resultantes se depositan sobre el sustrato. La cinética de la reacción depende de la naturaleza de los componentes de la solución y de la temperatura superficial del sustrato.

En la figura 2.8 se puede apreciar las posibles rutas de la descomposición de las gotas del aerosol en función de la temperatura. La explicación de cada una de ellas es como sigue:

- En el caso A se puede apreciar que la temperatura del sistema no es suficientemente alta como para permitir que el solvente de las gotas del aerosol se evapore, entonces la gota alcanza el sustrato en estado líquido, el solvente en el cual el compuesto fuente se halla disuelto se evapora lentamente, dejando un precipitado finamente dividido en la superficie del sustrato.
- En el caso B, la temperatura es más alta y permite que el solvente se evapore antes de llegar al sustrato, entonces el precipitado llega al sustrato en estado sólido y ocurre sobre el la reacción.
- En el caso C, en donde la temperatura es más alta, el solvente se evapora y el precipitado se funde y eventualmente se evapora, el vapor llega a la superficie del sustrato y ocurre una reacción heterogénea, que es la característica fundamental del proceso CVD (por sus siglas en inglés Chemical Vapor Deposition). Se tiene en este caso la formación de una película delgada parecida a las obtenidas en los procesos CVD convencionales.

- En el caso D, cuando las temperaturas son muy altas, la reacción química ocurre antes de llegar a la superficie de sustrato, depositándose en la forma de polvo fino [35, 36].

Aunque es posible obtener una película en cada caso A, B, C, D. La adherencia posiblemente puede mejorarse mediante apropiados tratamientos térmicos aunque el material resultante, en general, tendrá propiedades ópticas muy pobres. Por otro lado, el material obtenido mediante la reacción ilustrada por el esquema C, tiene excelente adherencia y muy alta calidad óptica sin la necesidad de subsecuentes tratamientos térmicos; por lo cual, desde el punto de vista práctico, será siempre deseable mantenerse bajo condiciones del esquema C. Por lo tanto, al proceso de rocío pirolítico se le clasifica entre las técnicas de CVD.

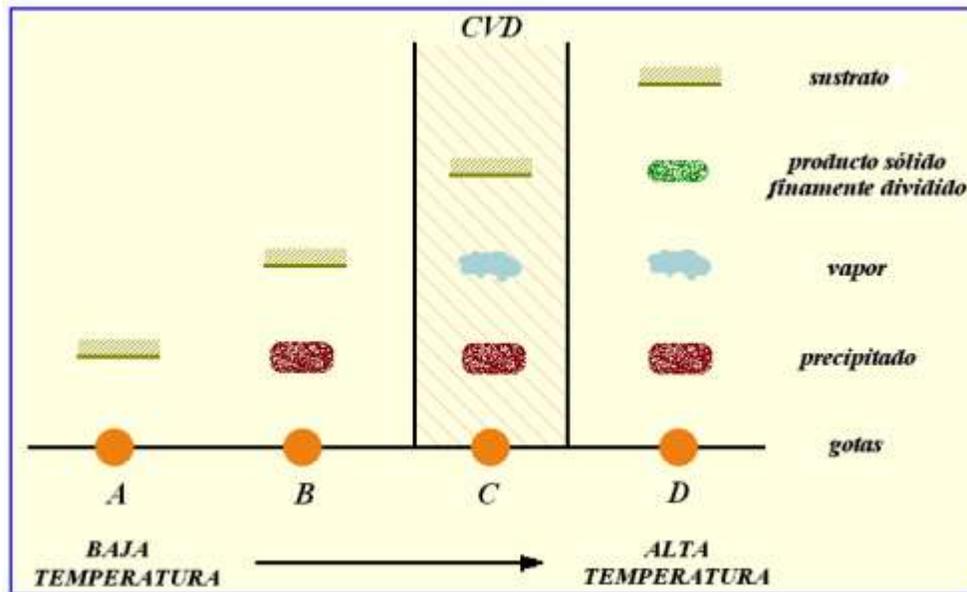


Figura 2.8 Descomposición de una solución en relación con la temperatura

La importancia de las técnicas CVD es que presentan una gran versatilidad para depositar una gran variedad de elementos y compuestos a temperaturas relativamente bajas, en forma de capas policristalinas así como amorfas, además de que éstas pueden obtenerse con un alto grado de perfección y pureza. Un proceso CVD se puede definir

como un método de síntesis de un material en el que los componentes de la fase de vapor reaccionan para formar una película sólida sobre alguna superficie, la aparición de una reacción química es una característica esencial en un proceso CVD.

En el depósito por rocío pirolítico la rapidez de depósito depende entonces de los siguientes parámetros:

- a) Temperatura del sustrato.
- b) Velocidad del flujo del gas portador y del aerosol.
- c) Distancia entre la boquilla que transporta el aerosol y el sustrato.
- d) Concentración de la solución de partida.
- e) Solvente utilizado.

## **2.5 TECNICAS DE CARACTERIZACION**

### **2.5.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA – VISIBLE (Uv - Vis)**

La absorción óptica en el rango del ultravioleta – visible (denominado en adelante como Uv - Vis) es un método no destructivo ampliamente utilizado que da también información de las propiedades ópticas de los materiales. La espectroscopia de absorción es una técnica que mide e interpreta los cambios de la radiación electromagnética cuando ésta interactúa con el material. Es conocido que en la región visible y ultravioleta existen cambios que involucran a las energías electrónicas de los átomos o moléculas.

Cuando una onda electromagnética de la longitud de onda definida incide sobre un sólido o sustancia sufrirá una absorción. La fracción de radiación absorbida depende de la naturaleza del material y del espesor de la muestra. En la figura 2.9 se visualiza la atenuación de un haz de radiación por un material absorbente. La intensidad del haz

incidente está representada por  $I_0$ , la intensidad del haz transmitido por  $I$  y el espesor de la muestra por  $t$ . La absorción o densidad óptica de un material se define como

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

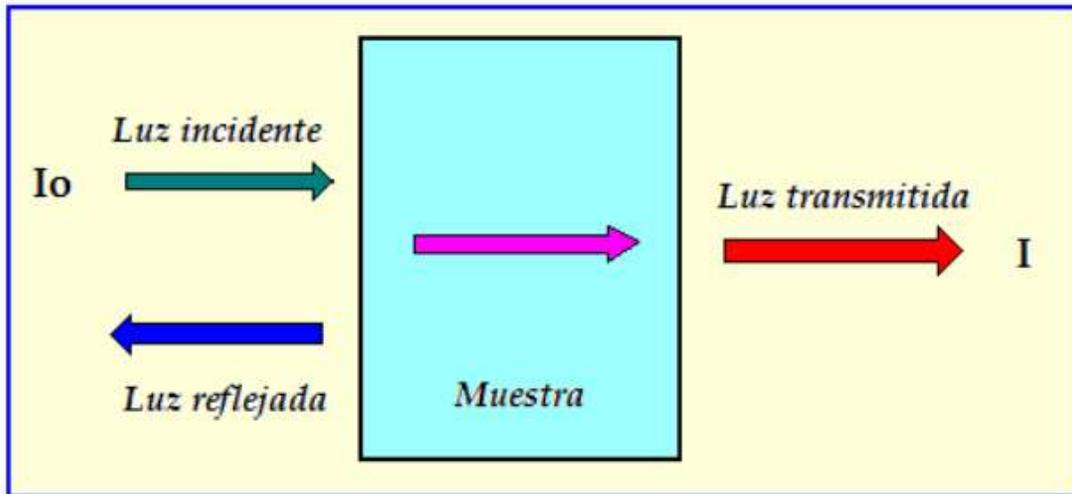


Figura 3.9 Atenuación de un haz de radiación por un material absorbente.

La intensidad del haz transmitido depende del espesor y las características del material y está relacionada con la intensidad del haz incidente por la expresión

$$I = I_0 \exp(-\alpha t)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $t$  el espesor del material.

Un espectrómetro de UV – Vis grafica la absorbancia o densidad óptica de la muestra en función de la longitud de onda del haz incidente [37].

## 2.5.2 MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA

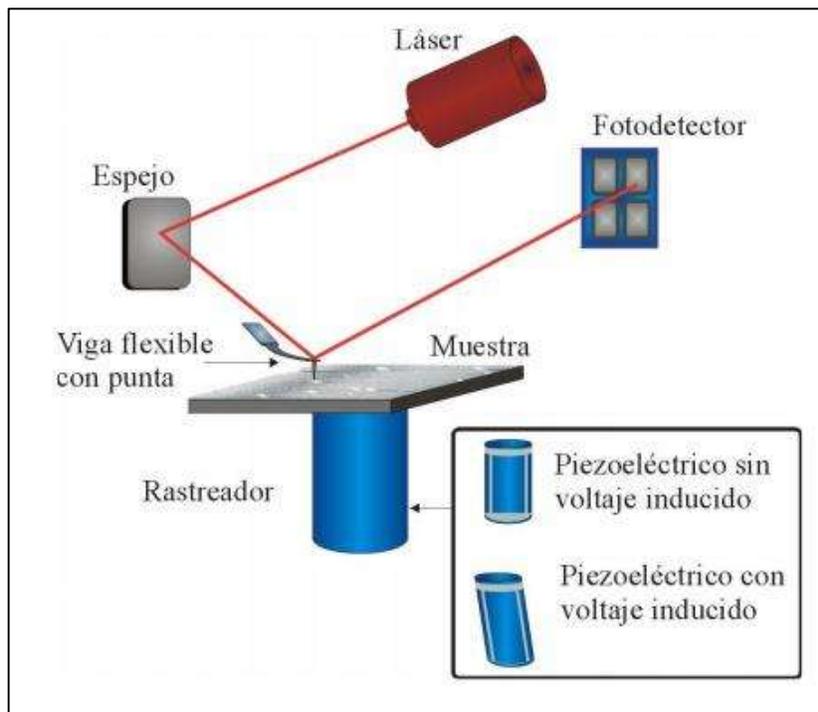
El análisis de superficies mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) es muy útil pues proporciona diversa información entre la que se encuentra altura de islas,

rugosidad promedio y una altura valle pico. Esta técnica utiliza un microscopio de barrido mediante el uso de una punta prueba [38]. Los enlaces de este microscopio van desde la estructura molecular hasta estructuras de orden de micras entre las que se encuentran las aplicaciones biológicas como son la superficie de una célula, morfología de bacterias, etc. En particular, el microscopio de fuerza atómica se utiliza para análisis superficial de sólidos. Sus componentes básicos son:

- Una punta aguda de aproximadamente un par de micras de largo y menos a 100 Å de diámetro montada en una viga (cantilever) cuya constante de resorte es pequeña y que mide de 100 a 200 μm de largo.
- Un sistema de posicionamiento que lleve la punta a la vecindad general de la muestra (o la muestra a la punta).
- Un detector de posición vertical de la muestra respecto de la punta.
- Un sistema de retroalimentación para detectar y controlar la deflexión de la punta (y por lo tanto de la viga y de la fuerza de interacción).
- Un dispositivo de rastreo que mueva la punta sobre la muestra en un patrón de barrido. Usualmente como dispositivo de rastreo se utilizan piezoeléctricos.
- Un sistema que maneje el dispositivo de barrido, maneje los datos y los convierta en una imagen (sistema computarizado).

Un esquema del microscopio se muestra en la figura 2.10

El modo en que trabaja el AFM es el siguiente, se realiza un barrido sobre la superficie por medio de una punta prueba. Las fuerzas que existen entre la punta y la muestra hacen que la viga se flexione hacia arriba o hacia abajo, o lateralmente. Un haz láser incide sobre la superficie de la viga la cual refleja el haz hacia un fotodetector conforme la muestra es barrida por medio de la punta de prueba. El fotodetector genera voltajes conforme las deflexiones los cuales se transmiten vía un control de retroalimentación ya sea al portamuestra o a la viga y se compensa dicha deflexión llevando al fotodetector a su voltaje (posición) original. La imagen topográfica se construye con los voltajes de compensación de la deflexión.



**Figura 2.10** Esquema de un microscopio de fuerza atómica

Hay principalmente tres modos de obtener imágenes AFM; el primero es el modo de contacto donde la punta de prueba hace un contacto suave con la superficie de la muestra. La magnitud de la fuerza total que se ejerce sobre la muestra es del orden de  $10^{-7}$  N. El segundo modo es el de no contacto o intermitente (Tapping), este es un modo que conlleva una vibración de la viga (típicamente entre 100 a 400 kHz) cerca de la superficie de la muestra. El espaciado entre la punta y la muestra para esta técnica del AFM va del orden de decenas a centenas de ángstrom. Las ventajas que produce este procedimiento es que no hay contacto y las vigas son más suaves que se usan para el modo de contacto y no tienen los mismos problemas de degradación, además se pueden estudiar muestras con superficies suaves o muy elásticas.

Actualmente la técnica AFM ha evolucionado de tal manera que no solo se hacen imágenes tridimensionales, sino que se estudian interacciones eléctricas, magnéticas, térmicas y de grabados (hasta nanomanipulación de átomos) entre la punta y las muestras a estudiar. Incluso se ha extendido la técnica en ambientes controlados de fluidos para

hacer investigación en procesos de electroquímica en situ. A todas las técnicas en su conjunto se les conoce como Microscopías de Barrido con Puntas de Análisis (también conocida como Microscopía de Fuerzas) o en inglés “Scanning Probe Microscopy SPM”.

### 2.5.3 DIFRACCION DE RAYOS X (XRD)

En 1895 los rayos X fueron descubiertos por el físico alemán Roentgen, y nombrados así, porque hasta entonces su naturaleza era desconocida. Actualmente se sabe que los rayos X son una radiación electromagnética, de la misma naturaleza que la luz, pero con una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible. Esto se puede ver en la figura 2.11, que nos muestra el espectro electromagnético [39].

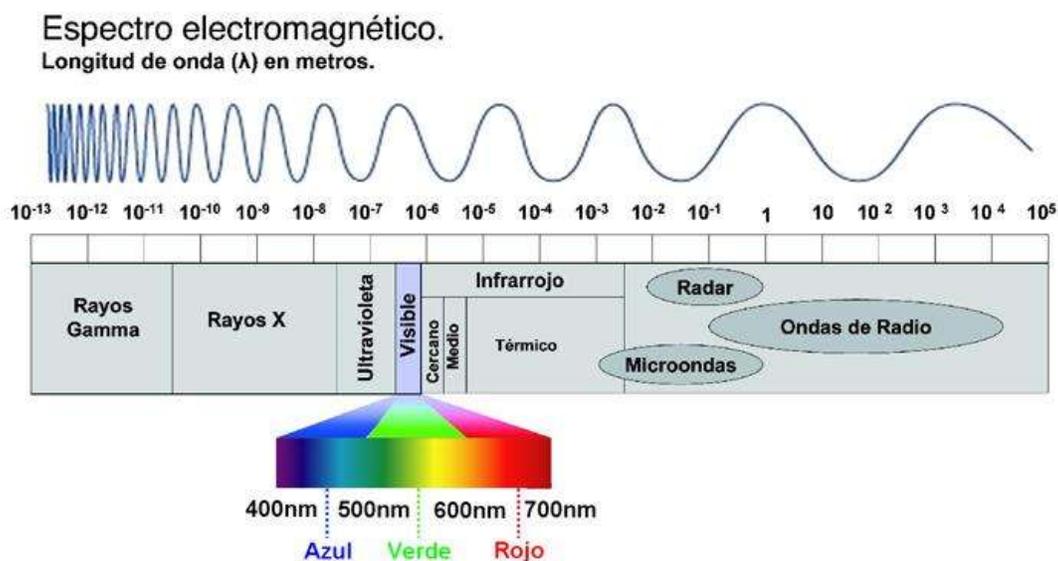


Figura 2.11 Espectro electromagnético

Los rayos X son producidos cuando cualquier partícula eléctricamente cargada con suficiente energía cinética es desacelerada drásticamente. La partícula utilizada para este fin usualmente es el electrón y la radiación se produce en un tubo de rayos X, el cual contiene un electrodo que actúa como fuente de electrones, un electrodo metálico

utilizado como blanco llamado ánodo y una diferencia de potencial entre ambos. El alto voltaje mantenido entre estos electrodos (de 30 a 50 kV) lleva los electrones aceleradamente hacia el ánodo o blanco, este es golpeado por ellos a una alta velocidad. Los rayos X son producidos en el punto del impacto y se propaga en todas direcciones.

Cuando los rayos X interactúan con los átomos de cualquier material dispuesto en su entorno, ocurre el fenómeno denominado dispersión. Cuando son dispersados por un cristal ordenado, tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. A este fenómeno se le conoce como difracción.

La difracción de rayos X (denominada XRD por sus siglas en inglés: X-Ray Diffraction) es una técnica muy importante que se utiliza para determinar la estructura cristalina de los sólidos, incluyendo su geometría y constantes de red. Para que ocurra difracción de rayos X, es necesario que el espaciamiento  $d$  de las capas atómicas sean aproximadamente del mismo orden que la longitud de onda de la radiación ( $0.1-1 \text{ \AA}$ ) y que los centros de dispersión estén distribuidos de manera regular.

La formulación básica para difracción de rayos X es la que realizó en su estudio W. L. Bragg en su modelo de planos cristalinos. En la figura 2.12 se muestra la incidencia de un haz muy estrecho sobre la superficie de un cristal, con un ángulo de incidencia  $\theta$ . Podemos ver que la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en **O, P, R**.

Si la distancia  $AP + PC$  es igual a  $m\lambda$  (donde  $m$  es un número entero y  $\lambda$  es la longitud de la onda de la radiación) entonces la radiación dispersada estará en fase con  $OCD$  y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Entonces

$$AP = PC = d \sin \theta$$

donde  $d$  es la distancia entre los planos del cristal. La condición para la interferencia constructiva del haz con el ángulo  $\theta$  es

$$m\lambda = 2d\sin \theta ,$$

siendo esta la ecuación de Bragg.

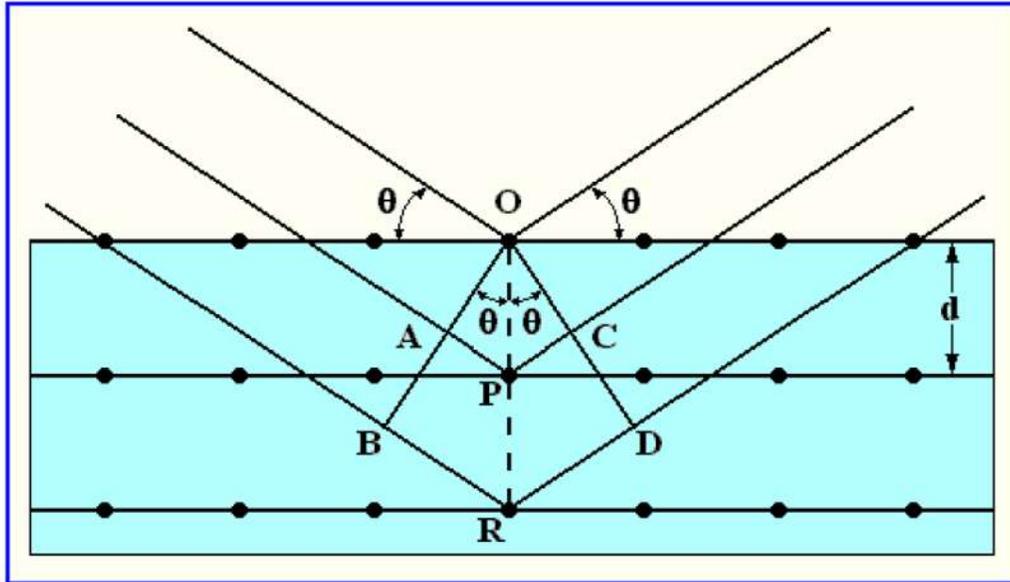


Figura 3.12 Esquema de difracción de rayos X.

En un difractograma de rayos X para un sólido cristalino, se grafica la intensidad dispersada en función del ángulo  $2\theta$ . En estos difractogramas la intensidad es casi cero en la mayor parte del espectro, excepto a ciertos ángulos, donde la intensidad presenta picos altos y agudos: estos son los haces difractados. Para materiales amorfos, los difractogramas se caracterizan por presentar uno o dos picos muy anchos.

Cuando se trata de películas muy delgadas, se presenta un problema debido al poder de penetración de los rayos X, lo cual implica que con los ángulos de incidencia típicos, la longitud de trayectoria a través de toda la película es tan corta que no se producen haces difractados de suficiente intensidad. Entonces, el sustrato, en lugar de la película, es el que domina la señal dispersada de rayos X; de este modo, los picos de difracción de las películas requieren de tiempos largos de conteo. Para solucionar este problema se recurre a un método llamado “de ángulo rasante”, de modo que la película parece mucho más gruesa al haz de incidencia.

## 3 DETALLES EXPERIMENTALES

### 3.1 MODIFICACIÓN DEL SISTEMA

Para la fase de aprendizaje del manejo del sistema de depósito de películas delgadas por método RPU, se realizaron varios crecimientos prueba, utilizando una solución precursora de NaCl disuelta en agua destilada a una concentración de 0.4 M.

En este proceso se observaron tres deficiencias importantes en el manejo del equipo y en el control de calidad de las películas delgadas depositadas:

- a) Una presión elevada en el área de transporte.
- b) Perdida de solución precursora.
- c) Área de crecimiento pequeña

Además de los inconvenientes antes mencionados, se tenía inquietud en cuanto a la magnitud de la velocidad del flujo de arrastre, dado que la literatura menciona flujos entre 8 y 14 litros por segundo; nosotros estábamos manejando flujos de 1 y 1.5 litros por minuto.

Una de las razones de estas deficiencias era el mecanismo nebulizador, ya que su funcionamiento a base de pistón generaba flujo de arrastre adicional al obtenido por el tanque de gas del sistema pirolítico que, aunado con una presión elevada dentro de la manguera de arrastre generaba perdida de material, el cual se liberaba por los conectores que no estaban plenamente sellados.

Se logró minimizar estas deficiencias al sustituir el mecanismo del nebulizador de pistón (fig. 3.1) por uno de vibraciones ultrasónicas (fig. 3.2), lo cual ayudó a disminuir la presión de la manguera y la perdida de solución precursora, además permitió manejar completamente el flujo de arrastre con las válvulas controladoras de flujo del sistema y trabajar con velocidades de 6 hasta 10 litros por minutos.



Figura 3.1. Nebulizador ultrasónico a base de pistón



Figura 3.2. Nebulizador ultrasónico a base de cámara de agua

Con el propósito de continuar el proceso de mejoramiento del equipo, se cambiaron las boquillas de corcho por boquillas de resina (fig. 3.3). Esto, con dos finalidades: la primera, que el cambio de área entre la manguera de arrastre y la base de la boquilla no fuera abrupto (fig. 3.3c), dicho en otras palabras, se moldeó la boquilla de tal manera que se formara un embudo, disminuyendo así poco a poco el área transversal del conducto de transporte hasta llegar a la punta. Segunda, moldurar la longitud de la boquilla (fig. 3.3b) y la forma de su punta con la intención que el depósito cubra mayor superficie sobre el sustrato (fig. 3.3d).

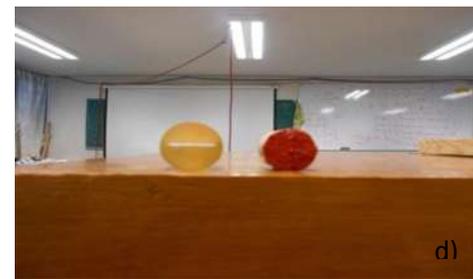
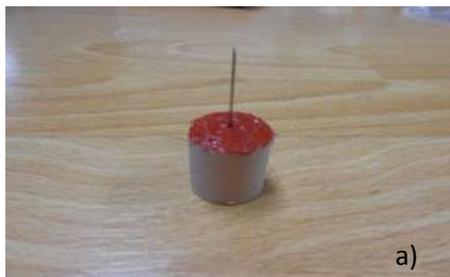


Figura 3.3. a) Boquilla originales de corcho. b) Boquillas moldeadas con resina de diferentes pendientes y longitudes c) Comparación de la base de la boquilla de resina y la de corcho. d) Comparación de la punta de la boquilla de resina y la de corcho.

Coligado al último punto, se construyó una base de madera con rieles metálicos (fig 3.4) para permitir el deslizamiento del soporte universal donde está instalada la boquilla de deposición y así obtener películas de mayor tamaño (fig 3.5).



Figura 3.4. Base de madera con rieles metálicos para deslizar el soporte universal, sobre el cual se coloca la boquilla

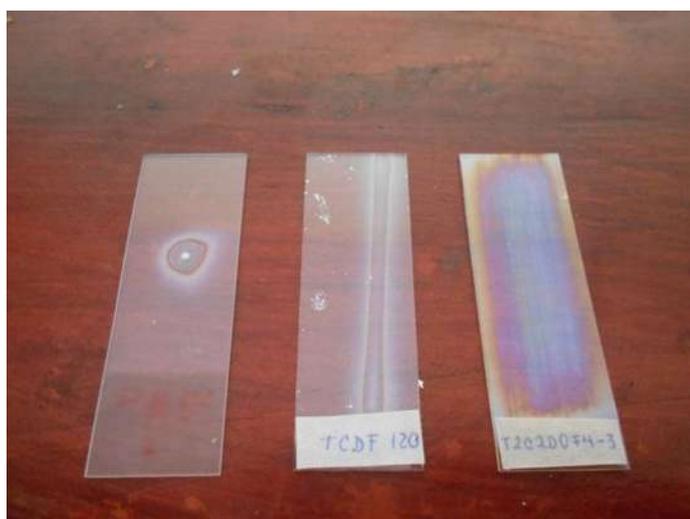


Figura 3.5. Películas crecidas con diferentes boquillas

### 3.2 MATERIALES FUENTE Y CONDICIONES ADICIONALES

Los materiales fuente son los compuestos químicos a partir de los cuales se obtiene la solución química de la que se obtiene el aerosol que se rocía sobre el sustrato caliente.

#### a) SOLUTOS

- Para el óxido de zinc (ZnO), se usó acetato de zinc dihidratado, de la marca GOLDEN BELL. El acetato de zinc es un compuesto orgánico de Zinc - Sal de Zinc Orgánica cuya fórmula química es  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ , con peso molecular 219.5 g/mol
- Para el óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) se utilizó nitrato de aluminio nonahidratado, de la marca ALDRICH. El nitrato de aluminio es un compuesto inorgánico cuya fórmula química es  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , con peso molecular 375.13 g/mol.

#### b) SOLVENTES

- Para el óxido de zinc se utilizó como solvente alcohol metílico absoluto  $[(CH_3OH)]$ .
- Para disolver el nitrato de aluminio se utilizó la dimetilformamida (N,N-DMF), cuya fórmula química es  $C_3H_7NO$ .

#### c) TEMPERATURAS DE DEPÓSITO

Para ambos óxidos se trabajaron temperaturas de  $T = 300^\circ C$ ,  $T_2 = 350^\circ C$ ,  $T_3 = 400^\circ C$ ,  $T_4 = 450^\circ C$ .

#### d) MOLARIDADES

- Para el caso del ZnO se prepararon soluciones de  $C = 0.038 M$ ,  $C_1 = 0.05 M$ ,  $C_2 = 0.2 M$ ,  $C_3 = 0.4 M$ .
- Para el caso de  $Al_2O_3$  solo se preparó solución a  $0.1 M$

Se usaron estas concentraciones y molaridades en las soluciones precursoras partiendo de bibliografía leída, ya que se lograba el depósito en tiempos razonables. Además se obtuvo una buena solubilidad de las sales en el solvente y las soluciones no eran opacas.

e) GAS DE ARRASTRE

Como gas de arrastre se utilizó aire seco a velocidades de flujo  $F = 6$  Lt/min,  $F_2 = 7$  Lt/min,  $F_3 = 8$  Lt/min,  $F_4 = 9$  Lt/min,  $F_5 = 10$  Lt/min.

f) SUSTRATOS

E utilizaron portaobjetos de vidrio corte diamantado para microscopio.

### 3.3 OPERACIÓN DEL SISTEMA DE DEPÓSITO.

La secuencia para la operación de sistema de depósito y la obtención de las películas de ZnO o de  $Al_2O_3$  fue la siguiente:

- Colocar la solución de partida en su respectivo depósito, sellarlo con su tapa y ajustar el conjunto de mangueras;
- Seleccionar la temperatura del sustrato en el controlador de temperatura;
- Cuando la temperatura del baño haya alcanzado la temperatura esperada y se haya estabilizado, colocar el sustrato sobre el baño de estaño fundido;
- Encender el generador de ultrasonido.
- Permitir el paso del gas portador y regular el flujo al valor deseado;
- Cuando se obtiene la neblina en el tubo, colocarlo sobre el sustrato e iniciar el conteo del tiempo de depósito. (Es importante que la distancia entre la boquilla del tubo de vidrio y la superficie del sustrato se mantenga constante, para evitar tener una variable adicional en las condiciones de depósito);

- Deslizar la base de madera sobre el riel metálico hasta terminado el tiempo de deposición;
- Al finalizar el conteo del tiempo suspender el flujo del gas portador;
- Apagar el generador del ultrasonido;
- Retirar la muestra del baño de estaño.

### **3.4 EQUIPOS UTILIZADOS PARA LA CARACTERIZACION DE LAS PELÍCULAS**

#### **3.4.1 UV- VIS**

Para obtener el porcentaje de transmisión en el rango de ultravioleta – visible (UV - vis), se utilizó un espectrómetro marca VARIAN modelo CARY 5000 que tiene un alcance de 190 nm a 2500 nm, con una velocidad de barrido de 600 nm/min; al cual tuvimos acceso en el área de óptica del laboratorio de biofísica del Instituto de Física y Matemáticas (IFM) de la UMSNH. Se muestra en la figura 3.6 el equipo mencionado.



**Figura 3.6. Equipo de UV-vis del Instituto de Física y Matemáticas de la UMSNH**

### 3.4.2 AFM

El microscopio AFM utilizado permite la adquisición de imágenes usando modos dinámicos y de contacto y la visualización óptica de la superficie simultáneamente. Para nuestro trabajo se utilizó sólo el modo dinámico.

El microscopio utilizado para este trabajo es un *Quesant* de la marca *Ambios*. Las características principales de este microscopio son los siguientes:

- El rango máximo de escaneo en X-Y es de  $44\ \mu\text{m}$  y el mínimo es de  $44\ \mu\text{m}$ .
- El rango máximo de escaneo en Z es de  $17\ \mu\text{m}$  y el mínimo es de  $1.8\ \mu\text{m}$ .

Este equipo se muestra en la figura 3.7; se encuentra en el laboratorio de caracterización de películas delgadas de la facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la UMSNH.



**Figura 3.7** Microscopio de Fuerza Atómica

### 3.4.3 XRD

Para obtener los patrones de difracción de las muestras se utilizó un difractómetro D8 ADVANCE, marca BRUKER. La figura 3.8 muestra este modelo, el cual está situado en el Instituto de Metalurgia de la MSNH.



Figura 3.8 Difractómetro de rayos X

## 4 RESULTADOS Y DISCUSION

El primer resultado que se obtuvo es la distancia de separación idónea entre la boquilla y el sustrato para una deposición de calidad.

En la experimentación se hizo variación en las distancias (0.5 cm, 1 cm, 1.5 cm, 2 cm), las cuales se realizaron con vernier. Se observó que en la distancia de 0.5 cm se formaron aglomeraciones de ZnO sobre el sustrato, lo cual fue repetitivo en las distintas concentraciones utilizadas (fig. 4.5).

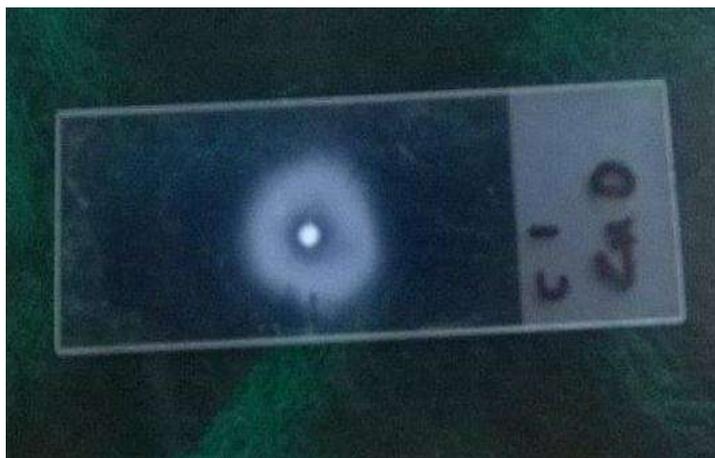


Figura 4.1 Óxido de zinc depositado a una distancia de 0.5 cm.

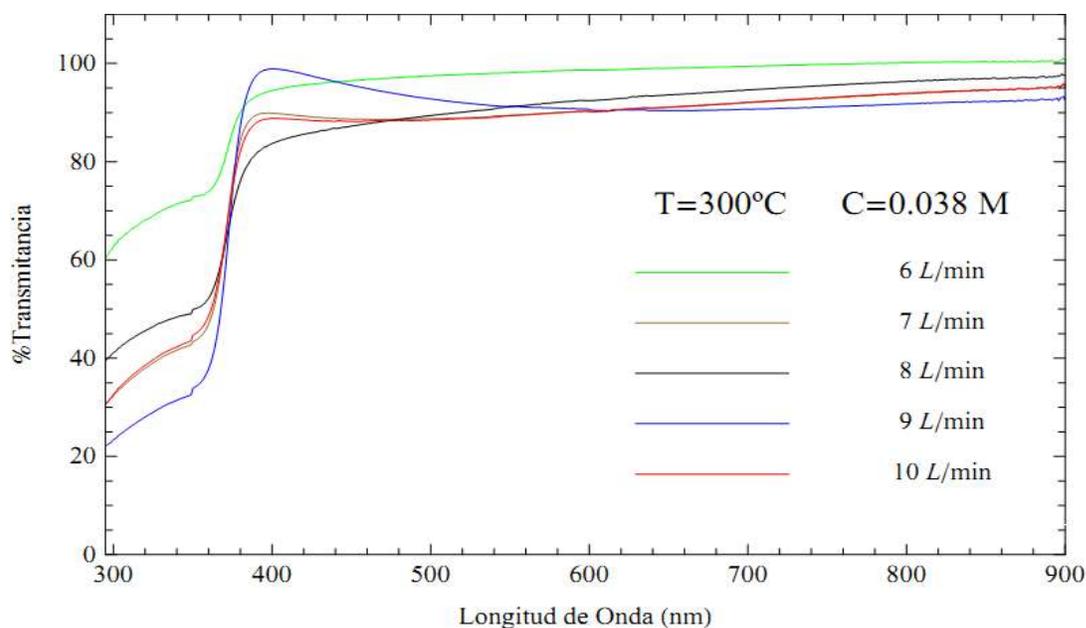
Para la separación de 1.5 cm se depositó ZnO sólo para algunas concentraciones y sólo para algunos flujos, lo cual limitaba los parámetros del estudio. Esta situación empeoró con 2 cm de separación dado que sólo hubo depósito con la concentración más pequeña y los flujos menores.

Entonces, para la realización de los crecimientos de este trabajo se determinó utilizar una separación de 1 cm, ya que para este número hubo depósito de ZnO para todas las concentraciones y flujos que se eligieron para estudiar.

#### 4.1 CARACTERIZACION OPTICA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Se muestran a continuación los espectros de UV-vis de las muestras de ZnO que fueron depositadas. Las figuras de la 4.2 a la 4.11 muestran a manera de comparación los espectros de transmisión para películas que fueron depositadas con la misma temperatura y con la misma concentración pero a diferentes velocidades de flujo de arrastre.

Todos los espectros muestran una zona con presencia de interferencia y otra zona sin presencia de interferencia.



**Figura 4.2** Espectros de transmisión para películas con una concentración 0.038 M de  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  a una temperatura de  $300^\circ\text{C}$  a velocidades de flujo de 6, 7, 8, 9 y 10 litros por minuto

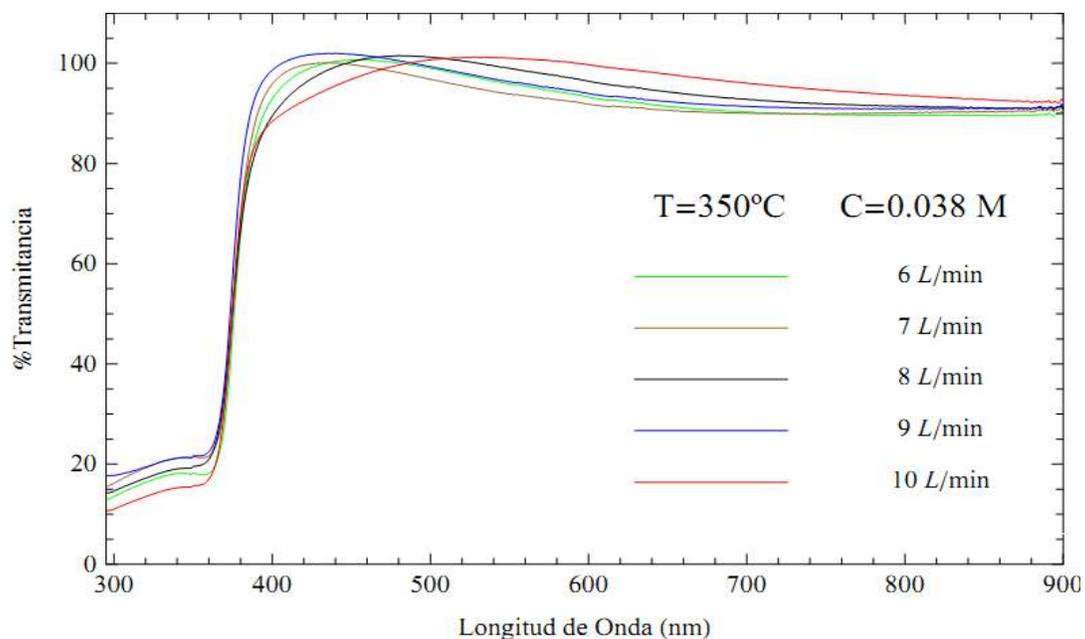


Figura 4.3 Espectros de transmisión para películas con una concentración 0.038 M de  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$  a una temperatura de 350° C a velocidades de flujo de 6, 7, 8, 9 y 10 litros por minuto

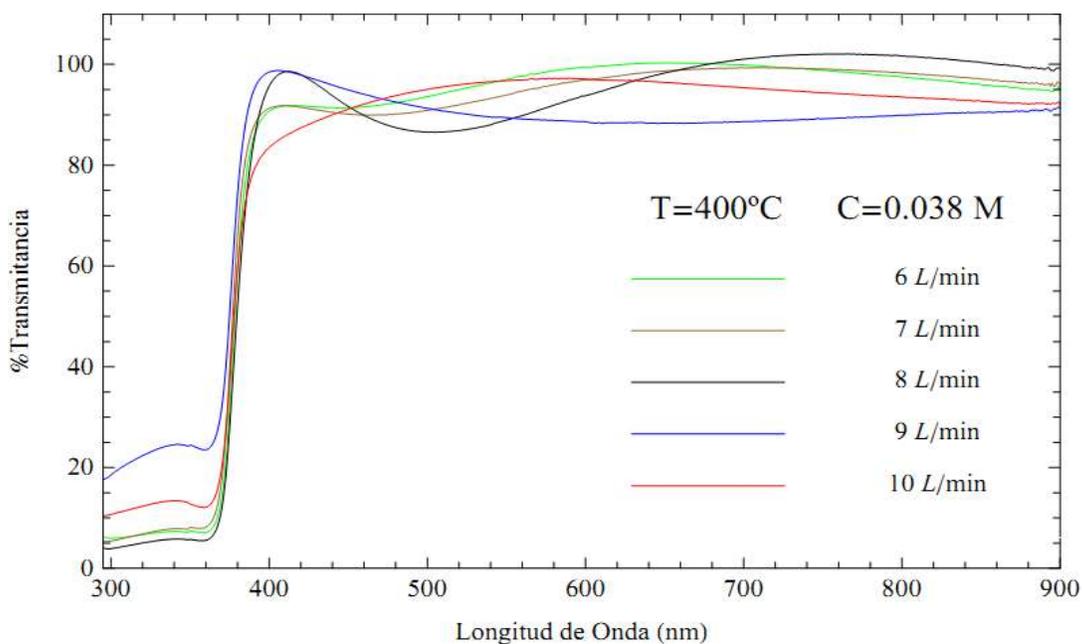
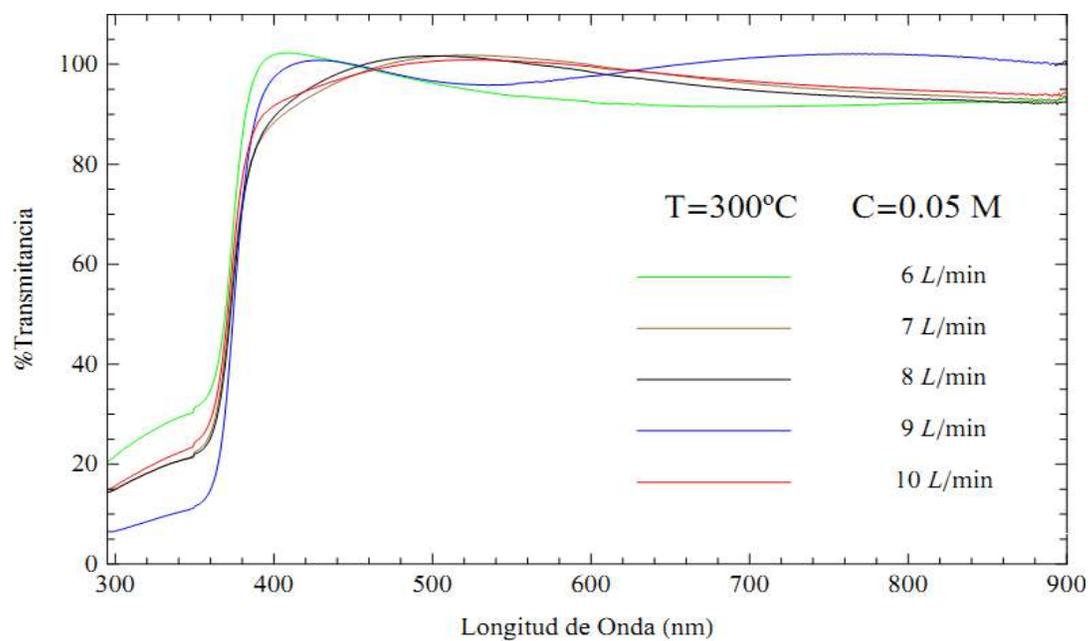
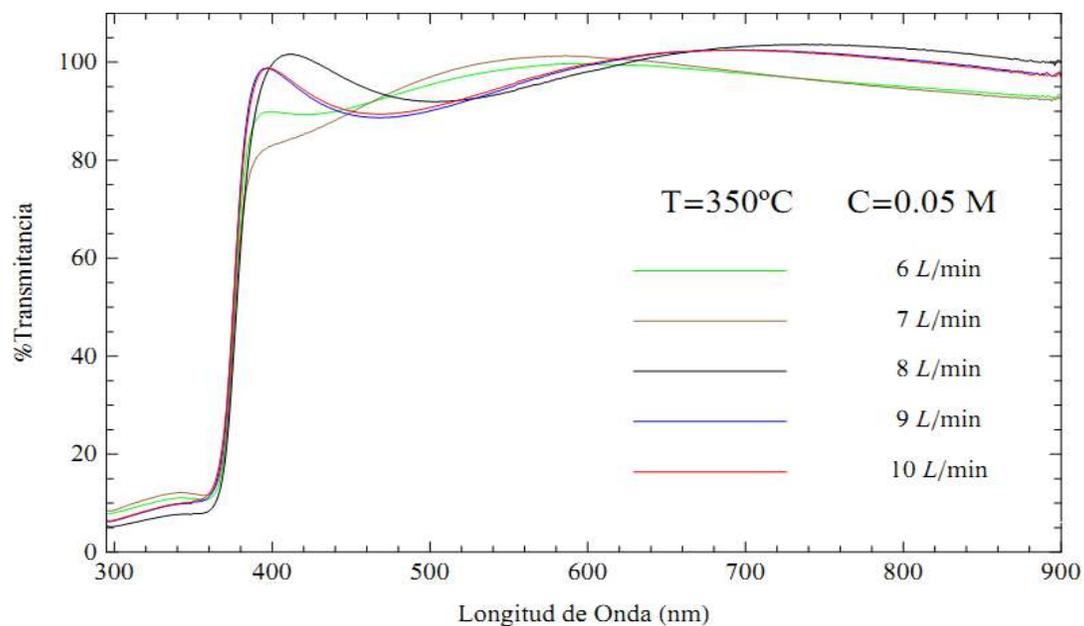


Figura 4.4 Espectros de transmisión para películas con una concentración 0.038 M de  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$  a una temperatura de 400° C a velocidades de flujo de 6, 7, 8, 9 y 10 litros por minuto



**Figura 4.5** Espectros de transmisión para películas con una concentración 0.05 M de  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  a una temperatura de 300° C a velocidades de flujo de 6, 7, 8, 9 y 10 litros por minuto



**Figura 4.6** Espectros de transmisión para películas con una concentración 0.05 M de  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  a una temperatura de 350° C a velocidades de flujo de 6, 7, 8, 9 y 10 litros por minuto

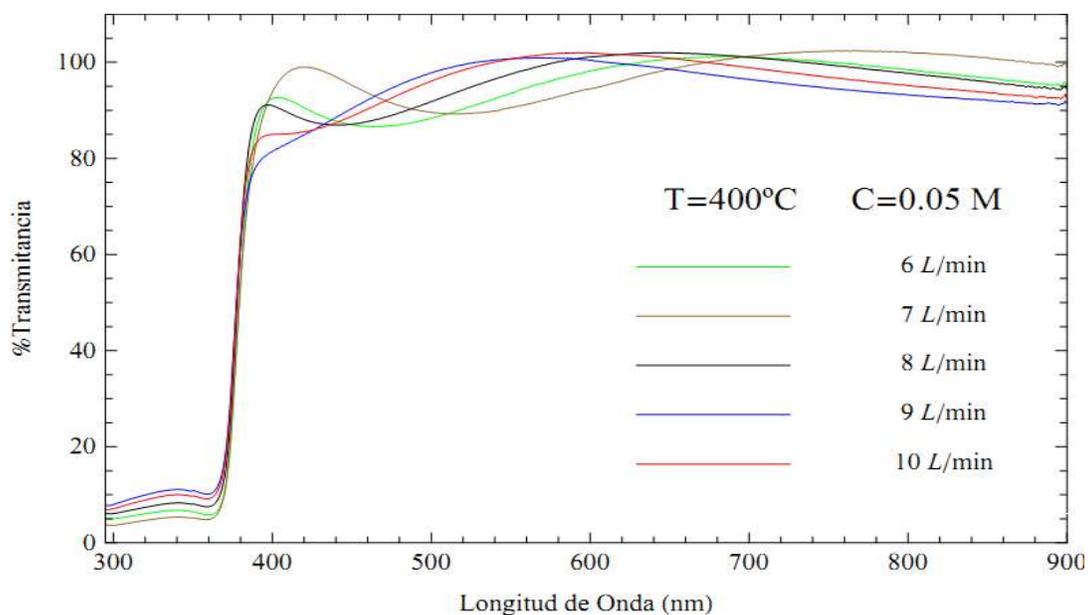


Figura 4.7 Espectros de transmisión para películas con una concentración 0.05 M de  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  a una temperatura de 400° C a velocidades de flujo de 6, 7, 8, 9 y 10 litros por minuto

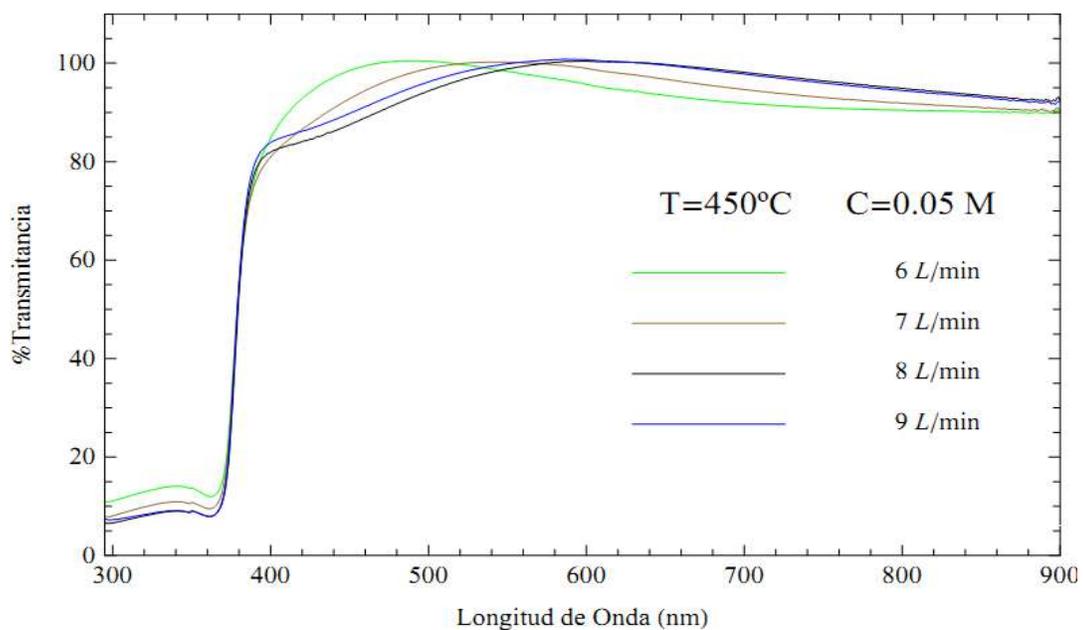
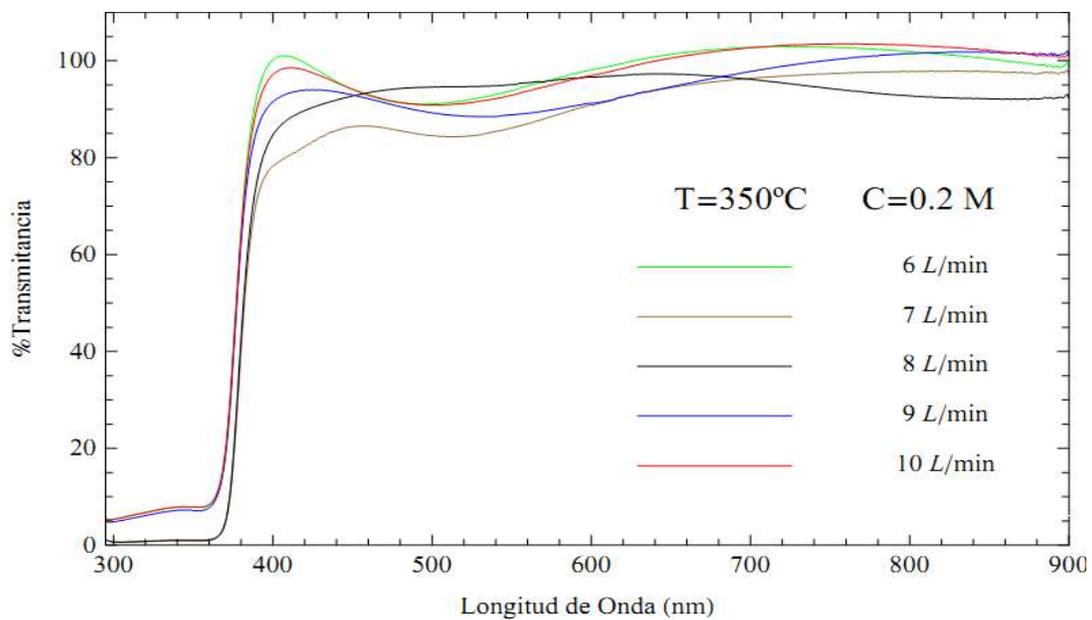
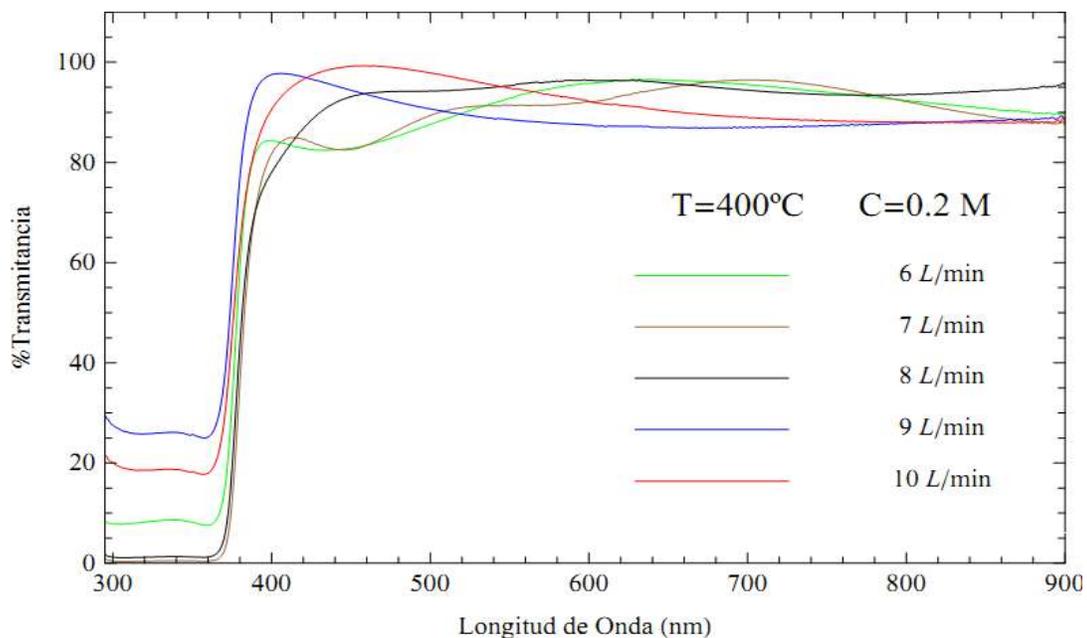


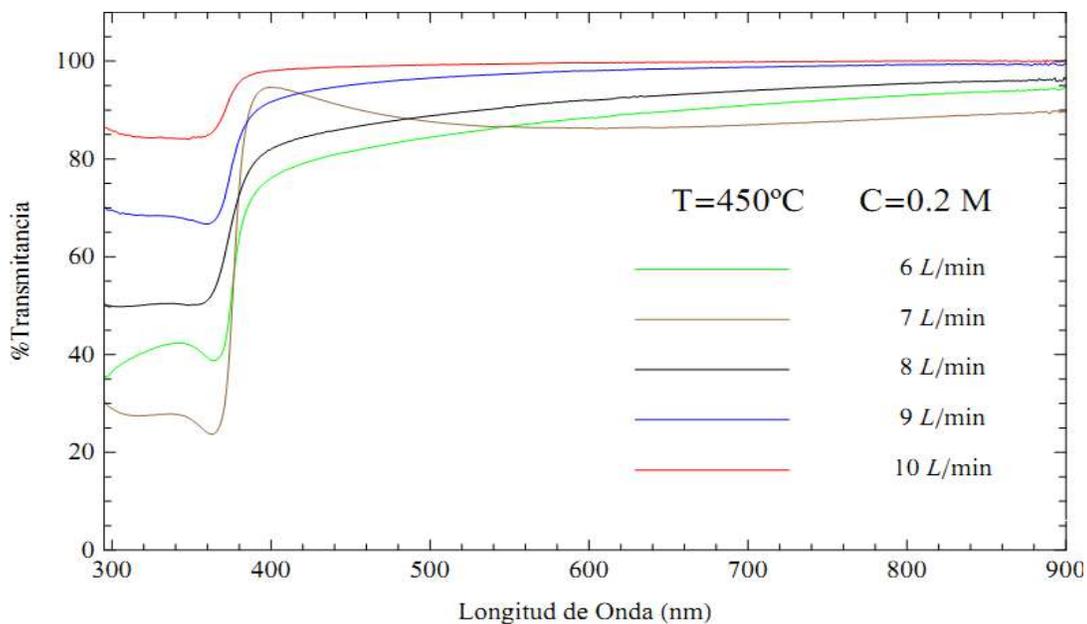
Figura 4.8 Espectros de transmisión para películas con una concentración 0.05 M de  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  a una temperatura de 450° C a velocidades de flujo de 6, 7, 8 y 9 litros por minuto



**Figura 4.9** Espectros de transmisión para películas con una concentración 0.2 M de  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  a una temperatura de 350° C a velocidades de flujo de 6, 7, 8, 9 y 10 litros por minuto



**Figura 4.10** Espectros de transmisión para películas con una concentración 0.2 M de  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  a una temperatura de 400° C a velocidades de flujo de 6, 7, 8, 9 y 10 litros por minuto



**Figura 4.11** Espectros de transmisión para películas con una concentración 0.2 M de  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$  a velocidades de flujo de 6, 7, 8, 9 y 10 litros por minuto

Recordemos que en materiales semiconductores, como lo es en este caso el ZnO, cuando el fotón de luz incidente tiene un valor de energía igual o mayor que el de la brecha de energía del material, la luz es absorbida por éste [40]. Es decir, para ciertas longitudes de onda la transmitancia en el material es cero. En el caso ideal del ZnO, longitudes de onda menores a 368 nm (aproximadamente) la transmitancia es cero.

Dicho lo anterior, se observa que en los espectros de las figuras 4.2 - 4.8 y la figura 4.11 la transmitancia no se hace cero; esto indica dos cosas, que la película no cubre toda la superficie del sustrato o que la película no solo está compuesta de óxido de zinc. Aun así, existe cierta relación entre la concentración de la solución precursora y la temperatura del sustrato:

- En la figuras 4.2, 4.3 y 4.4, con concentración de 0.038 M, en la zona sin presencia de interferencia, los espectros se acercan a cero conforme aumenta la temperatura.
- El comportamiento es semejante para las figuras 4.5 – 4.8 con concentración de 0.05 M.

Desde otro punto de vista, se analiza que la aproximación a cero de los espectros aumenta a modo que la concentración lo hace, es decir, para la concentración 0.05 M se acercan a cero mejor que con la concentración de 0.038.

En las figuras 4.9 y 4.10 los espectros de películas depositadas con flujos de 7 y 8 litros por minuto a concentración de 0.2 M y temperaturas del sustrato 350 y 400°C, caen a cero en su zona sin presencia de interferencia, siendo este nuestro primer indicio de películas de buena calidad. Además dos de estas películas muestran una transmisión óptica en el rango visible por arriba del 80 %, y las otras dos por arriba del 90%; lo cual es bueno para futuras aplicaciones.

#### 4.2 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL MEDIANTE XRD RASANTES.

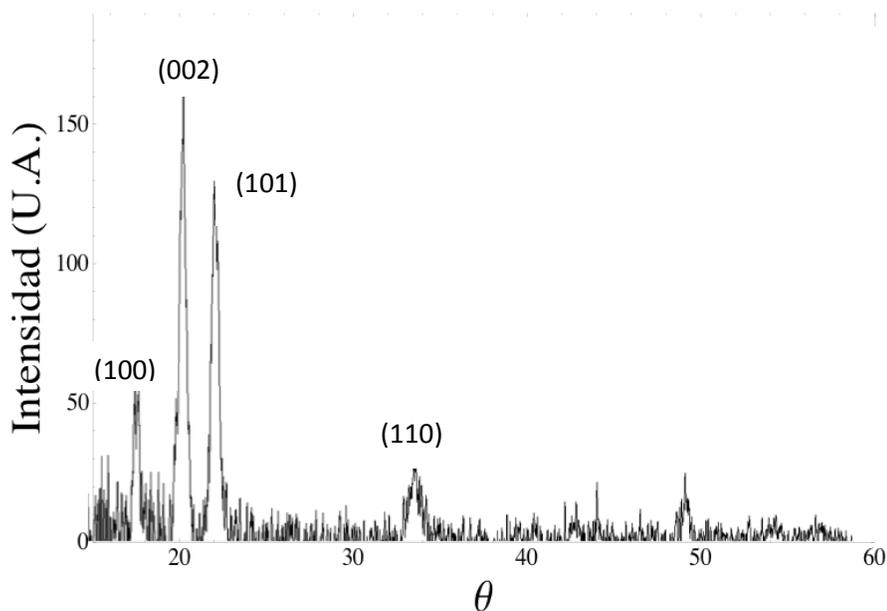


Figura 4.12 Difractograma de ZnO para película crecida a 400°C, con concentración de 0.2 M y una velocidad de flujo de arrastre 8 l/min

En la figura 4.12 se muestra el espectro de difracción de rayos X de una película obtenida con una concentración de 0.2 M. Se puede observar que es policristalina y se ajusta bien a una estructura hexagonal de tipo wurtzita siendo la orientación preferencial la (002).

### 4.3 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL MEDIANTE AFM

La caracterización por microscopía de fuerza atómica fue realizada en todas las películas depositadas. Sin embargo se eligieron sólo algunas de ellas para este análisis. La elección se hizo basada en los espectros Uv- vis.

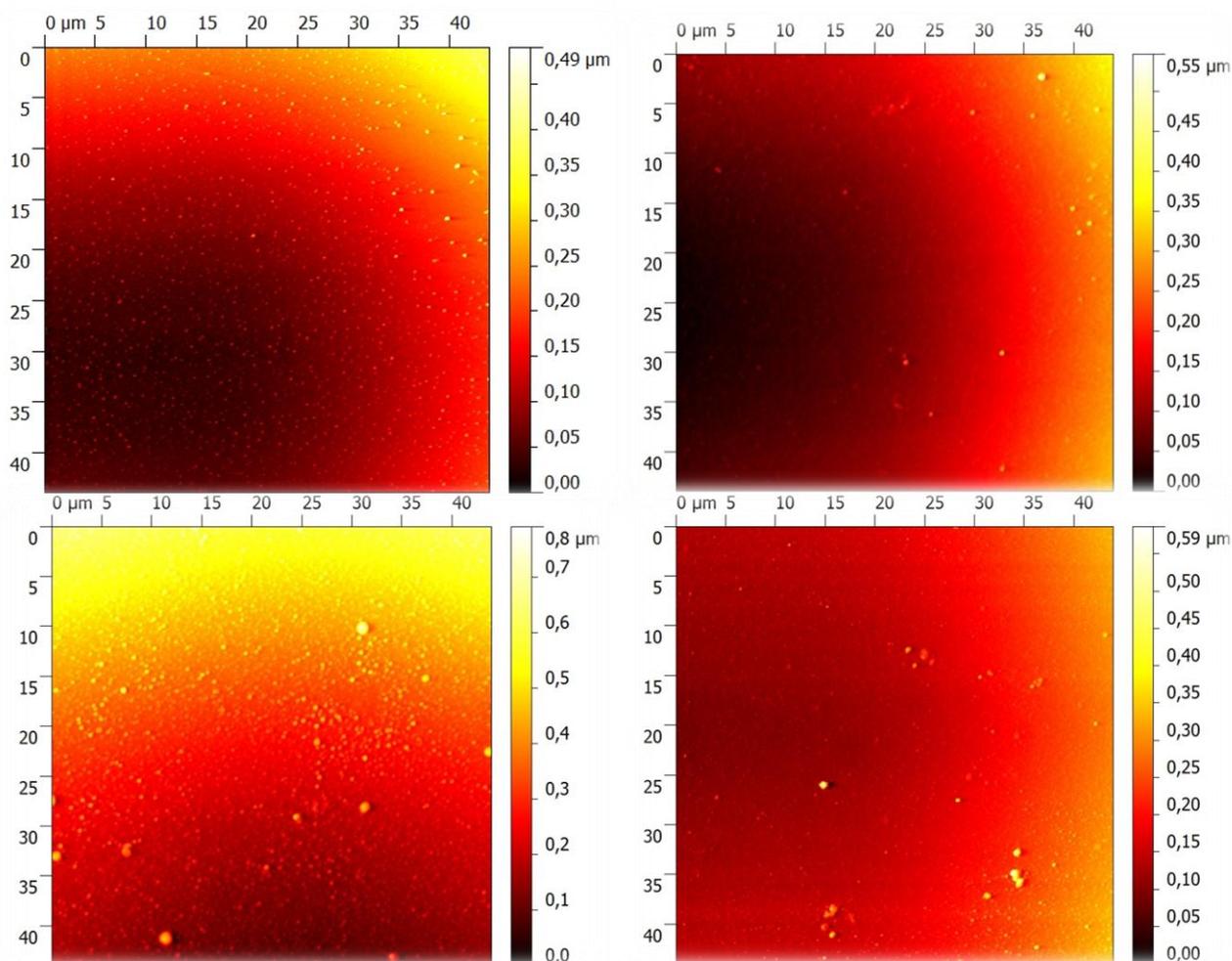


Figura 4.13 Imágenes AFM de películas delgadas depositadas a una temperatura de 300°C , con concentración de ZnO de 0.038 M y una velocidad de flujo de arrastre de a) 6 L/min; b) 7 L/min; c) 8 L/min y d) 9 L/min.

## 5. CONCLUSIONES

De acuerdo al análisis de los resultados obtenidos en este trabajo, podemos concluir lo siguiente:

- Determinamos que en las regiones de los dientes que estudiamos donde existe daño previo al ataque con cualquiera de los refrescos, la superficie esta suavizada.
- Se analizaron diferentes piezas dentales expuestas a diferentes tiempos de inmersión en refresco de cola y en refresco de manzana, en base a los histogramas arrojados por AFM, se mostró que existía un daño evidente por la inmersión, esto se concluyó por el comportamiento creciente de las gaussianas de ajuste de estos histogramas. También se pudo observar en las imágenes AFM este daño, manifestándose con un aumento en la rugosidad y zonas altamente erosionadas.
- El daño ocasionado por el refresco de manzana es menor al ocasionado por el refresco de cola, puesto que el daño en la estructura superficial de las primeras piezas dentarias tratadas se realizó en minutos de inmersión en el refresco de cola, mientras que la pieza expuesta al refresco de manzana tardó horas. Específicamente, los valles existentes en el diente expuesto al ácido fosfórico aumentaron su profundidad  $1 \mu m$  en 5 minutos, en cambio para el diente inmerso en refresco de manzana la profundidad en los valles aumentó  $0.4 \mu m$  en 2 horas.

## 6. REFERENCIAS

- [1] P. E. J. Flewitt, R. K. Wild. PHYSICAL METHODS FOR MATERIALS CHARACTERIZATION. Institute of physics publishing (1994).
- [2] J. E. Greene, Transitioning from the art to the science of thin films: 1964-2003.
- [3] L. Vossen, W. Kern. Thin Films Processes. Academic Press (1978).
- [4] G. S. Kino, R. S. Wagner, J. Appl. Phys. 44 (1973) 1480.
- [5] C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang, E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, H. Shen, J. Appl. Phys. 85 (1999) 2595.
- [6] M. S. Ramachalam, A. Rohatgi, W.B. Carter, J. P. Shaffer, T. K. Gupta, J. Electron. Mater. 24 (1995) 413.
- [7] K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandya, Thin Solid Films 102 (1983) 1.
- [8] K. S. Weissenrieder, J. Muller, Thin Solid Films 300 (1997) 30.
- [9] Onkar Singh, Nipin Kohli, Manmeet Pal Singh, Kanika Anand, Ravi Chand Singh. (2012). Gas sensing properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis. *AIP Conference Proceedings, 1451*. 191-193.
- [10] J. B. Webb, D. F. Williams, M. Buchanan, Appl. Phys. Lett. 39 (1981) 640
- [11] H. Sato, T. Minami, Y. Tamura, S. Takata, T. Mori, N. Ogawa, Thin Solid Films 246 (1994) 86.
- [12] J. A. Aranovich, D. Golmayo, A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, J. Appl. Phys. 51 (1980) 4260.
- [13] L. Stolt, J. Hedstrom, M. Ruc, J. Kessler, K. O. Velthaus, H. W. Schock, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 597.

- [14] T. Makino et al., Appl. Phys. Lett. 77, 1632 (2000).
- [15] J. Webb, D. Williams, M. Buchanan, Appl. Phys. Lett. 39, 640 (1981).
- [16] M. Brett, R. McMohan, J. Affinito, R. Parsons, J. Vac. Sci. Technol. A 1, 352 (1983).
- [17] H. Sato, T. Minami, Y. Tamura, S. Takata, T. Mori, N. Ogawa, Thin Solid Films 246 (1994) 86.
- [18] W. A. Pliskin, J. Vac. Sci. Technol. 14, 1064 (1977).
- [19] M. Born and E. Wolf, Principles of Optics, Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
- [20] G. Exarhos, S. K. Sharma. Thin Solid Films 270 (1995) 27.
- [21] Pérez Taborda, J. A., Stiven Roman, W., et al. (2008). Películas nanoestructuradas de óxido de Zinc. *Scienta et Technica*. 14 (39) 416-421.
- [22] A. Filipitti, V. Fiorentini, G. Capellini, A. Bosin, Phys. Rev. B 59 (1999) 8026.
- [23] Thakur, Vikas. (2011). Effect of Al Doping on the Properties of ZnO Thin Films Grown by Spray Pyrolysis. *Solid State Physics*, 1349 (55), 681-682. Recupéralo desde <http://dx.doi.org/10.1063/1.3606041>
- [24] Studenikin, S. A. (1998). Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis. *Journal of applied physics*, 84 (4), 2287-2294. Recupéralo desde <http://dx.doi.org/10.1063/1.368295>
- [25] H. H. Afify, S. A. Nasser, S. E. Demian. J. Mat. Sci. Materials in electronics 2 No. 3 (1991) 152.
- [26] J. Aranovich, A. Ortiz, R. H. Bube. (1979). *J. Vac. Sci. Technol.* 16 (4) 994.
- [27] Onkar Singh, Nipin Kohli, Manmeet Pal Singh, Kanika Anand, Ravi Chand Singh. (2012). Gas sensing properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis. *AIP Conference Proceedings*, 1451. 191-193.

- [28] J. Guzman-Mendoza, M. García- Hipólito, M. Aguilar- Frutis, and C. Falcony-Guajardo, J. Phys. Condens. Matter 13, L955 (2001).
- [29] M. Aguilar- Frutis, M. Garcia, C. Falcony, G. Plesch, and S. Jimenez-Sandoval, Thin Solid Films 389, 200 (2001).
- [30] Miguel Angel Aguilar Frutis. Tesis de doctorado. Depto. De Física. CINVESTAV-IPN, México, D.F. 1999.
- [31] The Corundum structure  
[http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/d5\\_1.html](http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/d5_1.html)
- [32] r. a. Abbott, T. I. Kamins. Solid State Electronics, 13 (1970) 565.
- [33] M. Aguilar-Frutis, M. García, C. Falcony. Applied Physics Letters 72 No. 14 (1998) 1700.
- [34] M.S. Tomar, F. J. García. (1981). *Prog. Crystal Growth Charact*, 4, 221.
- [35] G. Blandenet, M. Court, Y. Lagarde. (1981) *Thin Solid Films (Metallurgical and protective coating)*, 77, 81.
- [36] J. C. Viguié, J. Spitz. (1975). *Solid State Science and Technology*, 122 (4), 585
- [37] Cornejo, Delfino. Tesis de maestría: “Efectos de los parámetros de deposición y sustrato sobre las propiedades estructurales y ópticas de películas delgadas de ZnO”. CICATA – IPN, México, DF. 2006.
- [38] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fioro and E. Lifshin, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Plenum Press (1981).
- [39] B. D. Cullity. Elements of x-ray diffraction. Adison Wesley, 3ra. Ed. 1956.

[40] William F. Smith, Javad Hashemi. (2006). Propiedades ópticas y materiales superconductores. En Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales (989). México: The McGraw-Hill.