

7

ESTUDIO SOBRE  
LA SÍNTESIS DE  
PELÍCULAS DE ZNO  
Y  $\text{SnO}_2$  PARA SER  
APLICADAS EN LA  
DEGRADACIÓN DE  
CONTAMINANTES  
ORGÁNICOS BAJO  
RADIACIÓN DE  
ENERGÍA VISIBLE

# Estudio sobre la síntesis de películas de ZnO y SnO<sub>2</sub> para ser aplicadas en la degradación de contaminantes orgánicos bajo radiación de energía visible

*Jorge Rodríguez<sup>1</sup>, Ricardo Rangel<sup>2</sup>, Patricia Quintana<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup> Estudiante del Programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México.*

*<sup>2</sup> División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México.*

*<sup>3</sup> Departamento de Física Aplicada. CINVESTAV-Unidad Mérida, Mérida, Yucatán, México.*

La nanotecnología produce cambios drásticos en las propiedades de los sistemas físicos cuando sus dimensiones se acercan a la escala de nanómetros, el prefijo “nano” no sólo significa sistema pequeño ( $10^{-9}$  m), sino también de alto potencia[1], las partículas manométricas se encuentran aproximadamente en el rango de 1 a 100 nm, y muestran propiedades ópticas, electrónicas y estructurales diferentes de una moléculas individual o partículas a granel.

El ZnO presenta una diferencia de electronegatividad entre el zinc y el

oxígeno que produce un alto grado de ionicidad en su enlace, lo cual provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal tipo wurtzita, una característica singular de este material es que cuando las dimensiones del ZnO se reducen a escala nanométrica, algunas de sus propiedades características cambian, porque al reducir las dimensiones del material se ve afectada la estructura de bandas, lo que conduce a cambios en la estructura atómica.

Por otra parte, el  $\text{SnO}_2$  es un material cerámico, es un semiconductor tipo n deficiente de oxígeno. Este ha mostrado capacidades prometedoras en muchos campos emergentes como lo son la conversión solar, catálisis heterogénea, electroquímica, y sensores de gases[2].

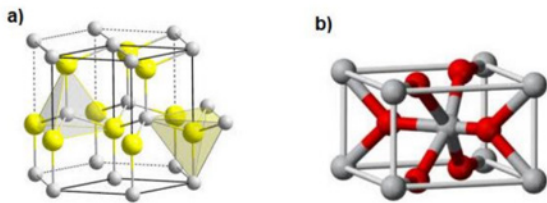


Figura 1. Estructuras cristalinas de a) ZnO y b)  $\text{SnO}_2$ .

El interés por obtener películas delgadas surge al desear proporcionar características particulares a materiales utilizados en aplicaciones de alta tecnología. Frecuentemente se requiere que estos materiales combinen propiedades que son difíciles de obtener en compuestos puros. Entre las técnicas de síntesis de películas delgadas podemos encontrar pirolisis por aspersión, pulverizado de radiofrecuencia magnetrón, depósito químico de metales orgánicos en fase vapor, depósito atómico por capas, etc.

A fin de que se produzcan películas con espesor uniforme. La técnica de depósito

atómico por capas (ALD por sus siglas en inglés) posee la ventaja básica del control de superficie durante el crecimiento[3].

## 1. Depósito atómico por capas

El depósito atómico por capas es un método alternativo de depósito de películas en fase química gaseosa basado en la reacción de la superficie saturada. Se caracteriza por la introducción en una secuencia dada en un cierto periodo de tiempo, de los precursores en la zona de depósito, donde se producen semireacciones selectivas y autolimitantes en el sustrato[4]. A temperaturas relativamente bajas (hasta 200 oC) se evitan las reacciones en fase gaseosa y las especies quimisorbidas en la superficie están presentes al momento del subsiguiente precursor[5]. Bajo estas condiciones, el crecimiento de las películas está completamente determinado por la cinética de los procesos superficiales. El crecimiento de la película se lleva a cabo de una manera cíclica. En el caso más simple, un ciclo consta de cuatro pasos (Figura 2):

- 1) La exposición del primer precursor,
- 2) La purga de la cámara de reacción,
- 3) La exposición del segundo precursor y
- 4) La purga o evacuación.



Figura 2.P

Conforme el diseño del proceso de ALD se puede combinar con las purgas, la inyección de un gas inerte con vacío, ya sea como fases de purga o continuo. El gas inerte también se puede emplear como gas de arrastre o como gas de purga[6]. La etapa de purga debe ser suficientemente larga y eficaz para asegurar que no haya reacciones en fase gas entre precursores.

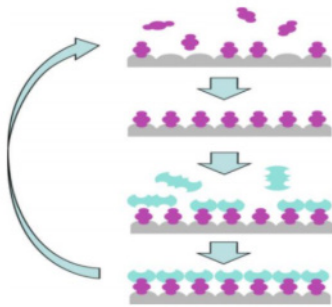


Figura 2. Representación de un ciclo de ALD.

## 2. Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis heterogénea forma parte de los tratamientos avanzados, es una alternativa amigable con el ambiente, además de ser una solución prometedora para el tratamiento de aguas residuales.

En la cual se emplea un semiconductor, el cual, al ser irradiado con luz, provoca la excitación de los electrones que se encuentran en la banda de valencia promoviéndolos a la banda de conducción, dejando huecos con un alto poder

oxidante que reaccionan con facilidad sobre la superficie de los contaminantes adsorbidos.

## 3. Metodología Experimental

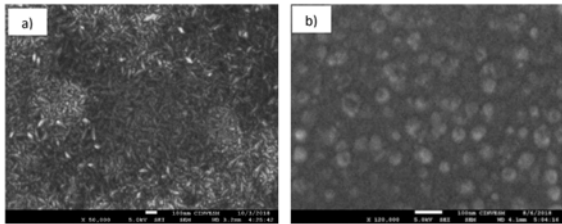
El equipo empleado para el crecimiento de las semillas de ZnO y SnO<sub>2</sub> fue un reactor de ALD “Savannah-100” (Atomic Layer Deposition System), con un flujo de 250 sccm (centímetro cúbico por minuto estándar) como gas inerte de acarreo de precursores. Este flujo también se conserva para la purga de los materiales que no reaccionaron. El vacío alcanzado dentro de la cámara del reactor fue de  $2.5 \times 10^{-1}$  Torr.

La temperatura dentro de la cámara del reactor fue de 190 °C. El tiempo de exposición de los precursores fue de 30 ms y de 500 ms para el agua, seguidos de 5 s de tiempo de purga.



Figura 3. Reactor de ALD.

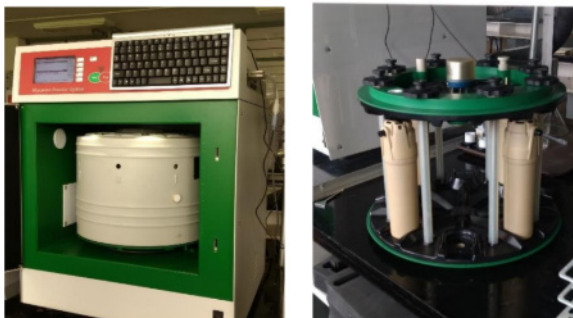
Como resultado se obtuvieron estructuras como las presentadas en las Figura 4a y 4b, con un patrón de crecimiento en forma de semillas con orientación diversa.



*Figura 4. Imágenes de microscopía de barrido de la semilla inicial de a) ZnO 50000X y b) SnO<sub>2</sub> 120000X.*

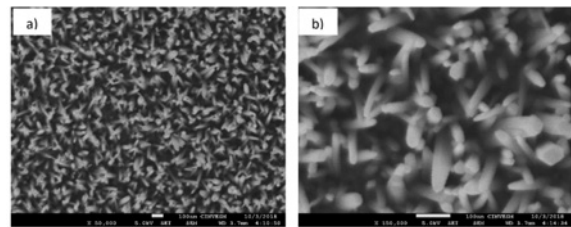
#### 4. Crecimiento de nanobarras de ZnO o SnO<sub>2</sub>

Para el posterior crecimiento de las estructuras, se empleó un reactor de microondas marca Anton Paar, modelo Synthos 3000 (Figura 5), estableciéndose una temperatura de 120 oC empleando una potencia de 600 W. La rampa de calentamiento en cada uno de los experimentos fue de 5 oC/min.



*Figura 5. Reactor de microondas marca Anton Paar modelo Synthos 3000.*

En las Figuras 6a y 6b, se presentan detalles del crecimiento de estas estructuras una vez que son sometidas a un calentamiento hidrotérmico en un reactor de microondas. Este consiste en un recipiente cerrado con condiciones de temperatura y presión controladas en contacto con una solución precursora de zinc o de estaño, respectivamente.



*Figura 6. Imágenes de microscopía de barrido de estructuras de ZnO a) 50000X y b) 150000X.120000X.*

#### 4. Conclusiones

Es posible lograr la síntesis de películas delgadas que presenten una gran calidad y con características adecuadas para su aplicación en el campo de la fotocatalisis, celdas solares, etc. Además, con esta especificidad se busca reducir los costos, aumentar la reproducibilidad, así como mejorar el rendimiento de las mismas.

## Agradecimientos

Para finalizar, es necesario mencionar el agradecimiento a la Red de Energía Solar por el apoyo económico que se otorgó dentro de la convocatoria de Movilidad estudiantil 2018.

Así mismo, agradecer a los investigadores del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Mérida, en especial a la Dra. Patricia Quintana Owen por la invitación para la realizar la estancia de investigación, principalmente en los laboratorios del departamento de Física Aplicada. Al Dr. Juan José Alvarado Gil por facilitar un espacio de trabajo. Al Dr. Pascual Bartolo Pérez por la ayuda brindada en el uso de equipos en el Departamento de Física Aplicada. Al técnico Daniel H. Aguilar, al técnico Daniel Macías.

Los análisis de microscopía electrónica de barrido fueron realizados por el Ing. Wilian Javier Cauich en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Cinvestav-IPN; financiado por los proyectos FOMIX: Yucatán 2008-108160, CONACYTLAB-2009-01-123913, 29692, 294643, 188345 y 204822.

Al M.C. José Bante Guerra por su apoyo en los análisis de espectroscopía Raman

en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Cinvestav-IPN; financiado por los proyectos FOMIX: Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 29692, 294643, 188345 y 204822.

## REFERENCIAS

- [1] N. R. Yogamalar and A. C. Bose, "Synthesis, Dopant Study and Device Fabrication of Zinc Oxide Nanostructures: Mini Review," vol. 2, pp. 25–44, 2013.
- [2] P. Gibot, V. Goetz, M. Klaumünzer, F. Schnell, and D. Spitzer, "Tuning physical surface properties of tin dioxide nanoparticles using zinc oxide as template," *Solid State Sci.*, vol. 82, no. May, pp. 13–18, 2018.
- [3] J. L. Cervantes-López et al., "Photoluminescence on cerium-doped ZnO nanorods produced under sequential atomic layer deposition–hydrothermal processes," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 123, no. 1, 2017.
- [4] A. Illiberi, F. Roozeboom, and P. Poodt, "Spatial atomic layer deposition of zinc oxide thin films," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 1, pp. 268–272, 2012.
- [5] V. E. Drozd et al., "Structure, optical properties and visible-light-induced photochemical activity of nanocrystalline ZnO films deposited by atomic layer deposition onto Si(100)," *Thin Solid Films*, vol. 573, pp. 128–133, 2014.
- [6] C. L. Dezelah IV, "Key Features of an ALD Process," pp. 1–25, 2012. vol. 53, pp. 117–166, 2007.