

## Experimentación con equipos de laboratorio para fabricar capas del semiconductor óxido de zinc: estudio de sus propiedades usando un sistema de rayos-X y un microscopio electrónico

Cesar Martínez Martínez <sup>a</sup>, Roberto López Ramírez <sup>b</sup>, Jorge Edmundo Mastache Mastache <sup>b</sup>, Orlando Soriano Vargas <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Estudiante del programa de Ingeniería Mecatrónica: TecNM/Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, carretera Toluca-Atlacomulco km 44.8, Jocotitlán, Estado de México, México, CP 50700.

<sup>b</sup> TecNM/Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, carretera Toluca-Atlacomulco km 44.8, Jocotitlán, Estado de México, México, CP 50700.

### Resumen

En este trabajo se reporta el proceso de experimentación para fabricar capas del semiconductor óxido de zinc ( $ZnO$ ), a través de dos procesos: pulverización catódica para obtener capas de zinc y oxidación térmica para obtener  $ZnO$ . La primera etapa consistió en procesar una barra industrial de zinc para obtener el blanco del sistema de pulverización catódica. Utilizando un equipo de preparación de muestras de pulverización catódica se lograron obtener capas de zinc sobre portamuestras de vidrio. En la etapa final, dichas capas se lograron oxidar en un horno resistivo. El tipo de material se identificó por la técnica de difracción de rayos-X, donde se encontró que todos los picos de la gráfica que se obtiene de ese equipo, corresponden al  $ZnO$ . Adicionalmente, se usó un equipo de microscopía electrónica de barrido para observar la superficie de las muestras, lo que permitió ubicar una capa homogénea y uniforme para el  $ZnO$ . Finalmente se utilizó un método de identificación de elementos químicos, conocido como espectroscopía por dispersión de electrones.

**Palabras clave**—evaporación térmica, pulverización catódica,  $ZnO$ , difracción de rayos-X

### Abstract

*This work reports the experimental process for fabricating layers of the semiconductor zinc oxide ( $ZnO$ ) through two processes: cathodic sputtering to obtain zinc layers and thermal oxidation to obtain  $ZnO$ . The first stage involved processing an industrial zinc bar to prepare the target for the cathodic sputtering system. Using a cathodic sputtering sample preparation equipment, zinc layers were successfully deposited on glass substrates. In the final stage, these layers were oxidized in a resistive furnace. The material type was identified using X-ray diffraction (XRD), where it was found that all the peaks in the resulting graph corresponded to  $ZnO$ . Additionally, a scanning electron microscope (SEM) was used to observe the surface of the samples, allowing the identification of a homogeneous and uniform  $ZnO$  layer. Finally, a chemical element identification method, known as electron dispersive spectroscopy (EDS), was employed.*

**Keywords**— Thermal evaporation, sputtering,  $ZnO$ , x-Ray diffraction

### 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de tecnología a nivel mundial ha llevado a diferentes sectores de la sociedad a la labor intensa de la mejora, donde esta se convierte en un reto continuo debido a la globalización, que, a través de la comercialización de productos, vuelve más complejo cada vez el concepto de innovación [1-4]. En las instituciones de educación superior, la vinculación entre estudiantes y profesores con perfil de investigación permite el desarrollo de proyectos en áreas de todo tipo: medicina, ciencias sociales, ciencias exactas, ingeniería, entre otras [5-7]. Esta última se presenta de forma general como un área atractiva, ya que el estudiante puede palpar, a nivel prototipo o laboratorio, lo que eventualmente podrá experimentar dentro de la práctica profesional. El área de los semiconductores ha sido estudiada y aplicada desde finales de la década de los 40's; sin duda ha venido a explotar el desarrollo tecnológico en casi todas las áreas (si no es que en todas) de la existencia de todos los seres vivos [8, 9]. Actualmente hay semiconductores de compuestos como el óxido de zinc, que son de interés general por ser "nobles", al poderse obtener fácilmente con propiedades adecuadas por diferentes métodos físicos y químicos [10]. Esto promueve que actualmente se desarrollen los semiconductores; si en la industria, pero también a nivel educativo; principalmente en los niveles superior y posgrado, ya que su estudio permite formar profesionistas y potenciales investigadores con el fin de que se pueda contribuir a cualquiera de las etapas del desarrollo de tecnología basada en estos materiales. Como siempre y en todas las áreas, el reto principal es la optimización de recursos, ya que eso limita o potencializa el alcance de los proyectos tecnológicos. A nivel mundial, son algunos los países que apuestan al desarrollo de tecnología desde ámbitos como el educativo. Dentro de los laboratorios de instituciones de educación superior, siempre será importante desarrollar estrategias de optimización de recursos que impliquen el tiempo de uso de equipos, la fabricación casera, el reuso de reactivos, el uso de materia prima de grado comercial, la adaptación de sistemas, el uso de sistemas virtuales, entre otros [11, 12]. En este proyecto se presenta la preparación de capas de óxido de zinc a través de la adaptación de un sistema de pulverización catódica para recubrimientos y del uso de un horno resistivo para permitir la oxidación a una temperatura de 500 °C. Para estudiar la calidad y características de las muestras obtenidas, se usaron equipos de análisis o "caracterización", con la idea de valorar la estructura, observar la superficie, y realizar un análisis de los elementos químicos presentes en su superficie.

## 2. CONTENIDO

### 2.1 Metodología

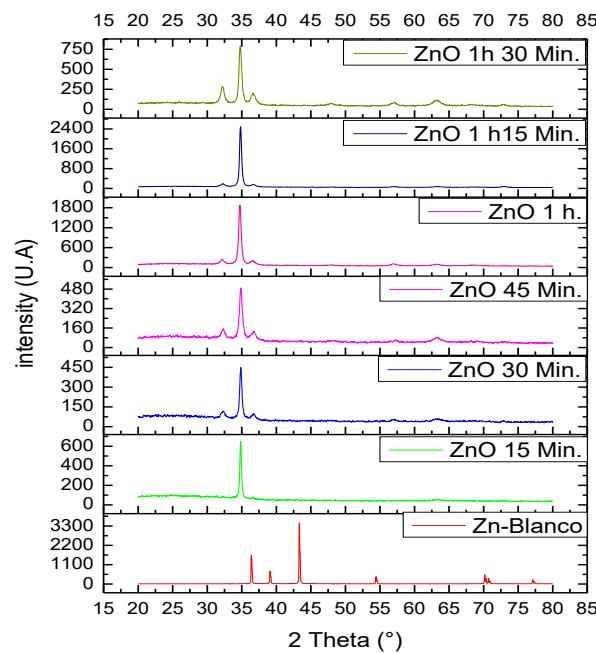
Para el lavado de las láminas de vidrio que funcionaron como substratos, se usaron los siguientes reactivos: jabón líquido, agua, vaso de precipitados, ácido fluorhídrico, sonicador. Los substratos se enjuagaron en jabón en una solución de 100 ml durante cinco minutos en la cuba ultrasónica. El mismo procedimiento se realizó posteriormente en ácido fluorhídrico; finalmente los substratos se enjuagaron en agua destilada. El blanco metálico de zinc para pulverización catódica se elaboró por medio del cortado de una barra de zinc, obteniendo discos circulares con diámetro de 5.7 cm y espesor de 3 mm, con un peso de 44.31g. Debido a que espesor del blanco no se logró colocar en el porta-muestras del sistema de pulverización catódica, su espesor se redujo a través del lijado de su superficie para obtener un espesor final de 1 mm y alcanzar una masa final de 13.25 g. La síntesis de las capas de Zn por pulverización catódica, consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo debido al intercambio de momento con iones que bombardean los átomos de la superficie; y requiere la utilización de blancos o targets, que actúan como los materiales a partir de los cuales se elaboran los recubrimientos. El equipo de pulverización catódica que se usó en esta etapa fue de la marca Agar, modelo auto-sputter coater. El experimento se realizó con los parámetros estándar del equipo, y con un tiempo de depósito de 15 min. Posteriormente se procedió a oxidar estas capas en un horno tubular a 500 °C con flujo de aire de 0.6 L/min, variando el tiempo de depósito. La caracterización se realizó, estructuralmente, con un equipo de difracción de rayos-X de la marca BRUKER modelo D8 Discover con una radiación de  $\text{CuK}\alpha=1.54 \text{ \AA}$ . La caracterización de la superficie de las muestras se realizó con un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL, con modelo JSM-6510LV. Este mismo equipo cuenta con una sonda para poder identificar los elementos químicos presentes en la muestra.

### 2.2 Resultados

En la figura 1 se muestra una gráfica, que corresponde a un difractograma de rayos-X, donde se encuentran los resultados obtenidos de las muestras estudiadas por este método. En la parte del fondo se encuentra el difractograma correspondiente al blanco que fue utilizado para depositar capas de Zn. Se pueden observar tres líneas principales o intensas, que representan picos de la difracción de la luz que se logra cuando el cañón de rayos-X incide sobre la muestra. La identificación de estos “picos” se realiza a través de la comparación de sus posiciones con una base de datos del centro internacional para datos de difracción (ICDD, por sus siglas en inglés). Todos los picos corresponden a la estructura del metal zinc, basado en la ficha correspondiente: número 00-004-0831. Al realizar el análisis de la muestra de zinc que se oxidó durante 15 minutos (gráfica de color verde), se puede ver que aparece solamente un pico intenso. Para realizar el análisis de esta muestra, adicional a la ficha de zinc,

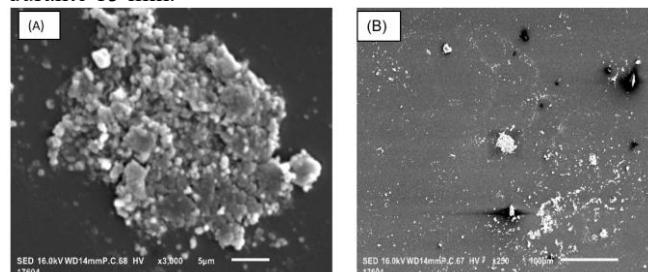
considerando el proceso de oxidación, se utilizó la de óxido de zinc, con número 00-036-1451. Este pico fue identificado como parte de la estructura del semiconductor óxido de zinc. El hecho de que no aparezcan picos del metal zinc nos induce a considerar que ahora toda la capa se ha oxidado y no hay presencia del metal. Al continuar el análisis, podemos observar que en las muestras de 30, 45, 60 min, 75 min y 90 min se observan gráficos de difracción similares sin cambios representativos, en donde la presencia de tres picos principales de entre 30-40 grados es característico. Realizando el análisis de las fichas de zinc y de óxido de zinc, nuevamente identificamos que esos tres picos corresponden al semiconductor óxido de zinc. Esto nos permite asumir que, aunque se aumenta el tiempo del experimento para la oxidación del zinc, a una temperatura de 500 °C y con un flujo de aire de 0.6 L/min, las muestras no cambian su estructura, aunque se incremente el tiempo del proceso. Esto demuestra que usando un sistema de pulverización catódica para recubrimiento de muestras y un horno tubular de bajo costo se pueden fabricar capas de óxido de zinc puras, sin la presencia de contaminantes. También es de considerar que el método de difracción de rayos-X permite identificar solamente estructuras que presentan un arreglo estructural continuo, también conocidos como cristales; y para el caso de estructuras que no muestran cristalinidad, se deben usar otros métodos de identificación y análisis. Esta es la razón por la que no se puede identificar el vidrio que se usó como substrato, ya que se considera como un material del tipo “amorfo”.

Fig. 1. Difractogramas de rayos-X de las muestras de zinc y de óxido de zinc obtenidas por los procesos de pulverización catódica y oxidación térmica.



En la figura 2 se observan dos micrografías o imágenes, obtenidas a través de la microscopía electrónica de barrido. En la parte inferior de la figura 2a se observa que la magnificación se realizó 3000 veces (x3000) y también se ve una barra de escala de 5 micrómetros; todo esto para tener la referencia de la dimensión de las partículas. En la materia observada en la imagen, se puede intuir que esta se conforma de partículas aún más pequeñas, que fueron aglomeradas durante el proceso de oxidación. Cabe destacar que lo que se ve al fondo se ubica como la capa de óxido de zinc, y que esta partícula o partículas en la superficie no cubren toda la superficie. Esto puede confirmarse en la figura 2b, donde en una imagen de menor amplificación (x250), se puede ver en el centro, la partícula descrita en la figura 2a. Así mismo, se observan otras partículas dispersas sobre toda la superficie, lo que da cuenta que si bien, a vista de ojo, la capa muestra una coloración y superficie uniforme, el uso de un microscopio electrónico permite ver defectos o irregularidades en la superficie.

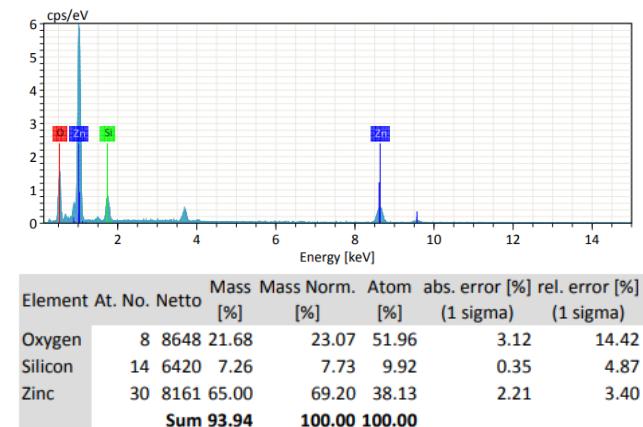
Fig. 2. Micrografías obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido, que corresponden a capas representativas de óxido de zinc, bajo la oxidación de zinc durante 15 min.



En la figura 3a se presenta un gráfico correspondiente al “espectro” del análisis de elementos químicos de una muestra representativa de óxido de zinc, obtenida por oxidación térmica de zinc, a 500 °C, con flujo de aire de 0.6 L/min a un tiempo de 15 min. En este espectro se observa la identificación de elementos como oxígeno, zinc, y silicio. De la inspección vemos que el zinc se repite y que las señales son de diferente intensidad, aunque a efectos de identificación, podemos centrar la atención en identificar la presencia de este elemento. La presencia de oxígeno, desde la interpretación general, viene directamente del compuesto de óxido de zinc. De hecho, es importante resaltar que a diferencia del método de difracción de rayos-X, aquí no se detectan compuestos, sino más bien elementos de forma individual. También encontramos la presencia de silicio, el cual naturalmente viene del vidrio que se usó como substrato. En la figura 3b se presenta el conteo del porcentaje en el que contribuyen los elementos de la misma muestra a la composición total. En la columna abreviada como “At[%]” y que refiere al porcentaje atómico, se ve que el zinc contribuye en un 38.13 %, el oxígeno en un 51.96 %, y que el silicio en un 9.92 %. Es de interés mencionar que el valor más alto en porcentaje corresponde al oxígeno, ya que este elemento no solo se

encuentra en el semiconductor óxido de zinc, sino también es parte de la composición del vidrio, ya que está formado por silice, cuya composición es silicio y oxígeno.

Figura 3. Espectro de espectroscopía de energía dispersiva y conteo de elementos químicos, correspondientes a una muestra representativa de óxido de zinc, obtenida por oxidación térmica de zinc, a 500 °C, con flujo de aire de 0.6 L/min a un tiempo de 15 min.



### 3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se ha reportado la fabricación de capas del semiconductor óxido de zinc sobre substratos o superficies de vidrio. Se puede concluir como parte del experimento, que ambos métodos (pulverización catódica y oxidación térmica), fueron efectivos para obtener este semiconductor. Esto lo hemos resaltado durante este trabajo, ya que ambos métodos representan una ruta de fabricación, cuyo costo es relativamente bajo. Así mismo, no solo fue el precio el que soporta adecuadamente el reporte, sino también que los métodos de estudio (difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía por dispersión de electrones), permitieron validar que la calidad de las capas fue adecuada. Esto nos ayuda a consolidar la idea de que se pueden fabricar compuestos con aplicaciones en electrónica a través de métodos de bajo costo, e incluso de fabricación casera. Este estudio estuvo centrado en un análisis estructural y de superficie de las muestras del óxido de zinc, aunque como semiconductor, es indispensable realizar mediciones eléctricas para evaluar su desempeño, lo que puede permitir valorar su potencial utilidad en la fabricación de dispositivos electrónicos discretos, o incluso en la de circuitos integrados.

#### 3.1 Observaciones generales

Este estudio ha tenido el objetivo de presentar el trabajo experimental y de caracterización de un estudiante de licenciatura (primer autor del trabajo) en un laboratorio de investigación de la institución de adscripción. Así mismo,

también se realizó con el objetivo de generar divulgación acerca de los proyectos experimentales y de investigación que realizan los otros autores dentro de la institución de adscripción.

#### 4. REFERENCIAS

- [1] Chen, M., Sinha, A., Hu, K., & Shah, M. I. (2021). Impact of technological innovation on energy efficiency in industry 4.0 era: Moderation of shadow economy in sustainable development. *Technological Forecasting and Social Change*, 164, 120521.
- [2] Li, J., & Carayon, P. (2021). Health Care 4.0: A vision for smart and connected health care. *IIE Transactions on Healthcare Systems Engineering*, 11(3), 171-180.
- [3] Mohamed Hashim, M. A., Tlemsani, I., & Matthews, R. (2022). Higher education strategy in digital transformation. *Education and Information Technologies*, 27(3), 3171-3195.
- [4] Attaran, M. (2023). The impact of 5G on the evolution of intelligent automation and industry digitization. *Journal of ambient intelligence and humanized computing*, 14(5), 5977-5993.
- [5] Sekhar, P. R., & Goud, S. (2024). Collaborative Learning Techniques in Python Programming: A Case Study with CSE Students at Anurag University. *Journal of Engineering Education Transformations*, 38.
- [6] Johnson, C. C., & Czerniak, C. M. (2023). Interdisciplinary approaches and integrated STEM in science teaching. In *Handbook of research on science education* (pp. 559-585). Routledge.
- [7] Sitthiworachart, J. (2024). Effects of Project-based Learning on Students' Learning Performance and Engagement in Computer Science. *Educational Administration: Theory and Practice*, 30(4), 3391-3402.
- [8] Yoo, H., & Kim, C. H. (2021). Multi-valued logic system: New opportunities from emerging materials and devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(12), 4092-4104.
- [9] Mii, Y. J. (2022, June). Semiconductor innovations, from device to system. In *2022 IEEE Symposium on VLSI Technology and Circuits (VLSI Technology and Circuits)* (pp. 276-281). IEEE.
- [10] Ghamarpoor, R., Fallah, A., & Jamshidi, M. (2024). A review of synthesis methods, modifications, and mechanisms of ZnO/TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts for photodegradation of contaminants. *ACS omega*, 9(24), 25457-25492.
- [11] Terkaj, W., Pessot, E., Kuts, V., Bondarenko, Y., Pizzagalli, S. L., & Kleine, K. (2024, January). A framework for the design and use of virtual labs in digital engineering education. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2989, No. 1). AIP Publishing.
- [12] Lo, S., Baird, S. G., Schrier, J., Blaiszik, B., Carson, N., Foster, I., ... & Aspuru-Guzik, A. (2024). Review of low-cost self-driving laboratories in chemistry and materials science: the “frugal twin” concept. *Digital Discovery*, 3(5), 842-868.