 Institución Universitaria	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01- 27

MANUFACTURA Y DESARROLLO DE NANOGENERADORES PIEZOELÉCTRICOS DE ÓXIDO DE ZINC

Sergio Andrés Colorado Lopera

Sergio Arley Echeverri Campuzano

Ingeniería Mecatrónica


Director(es) del trabajo de grado


Prof. Henry A. Colorado Lopera (UdeA)

Prof. Robison Buitrago Sierra

INSTITUTO TECNOLÓGICO METROPOLITANO

08 de octubre de 2015

 Institución Universitaria	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01- 22


	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

RESUMEN

Resumen. En esta investigación se fabricaron recubrimientos micro y nanoestructurados de óxido de zinc a partir de pintura en aerosol anticorrosiva o galvanizado en frío con un 93% zinc, aplicado en sustratos de aluminio, vidrio y acero para luego ser tratados con diferentes métodos de síntesis basados en oxidación a alta temperatura. La caracterización de la microestructura se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y difracción de rayos X (XRD). Además, se evaluó el material como nanogenerador piezoeléctrico mediante un circuito de amplificación de voltaje medido a través de un osciloscopio.

La microscopía confirmó la generación de nanoalambres en la síntesis desarrollada con el uso de un horno, el análisis por XRD confirmó la formación de óxido de zinc y las pruebas con osciloscopio demostraron la funcionalidad piezoeléctrica.


Palabras clave: Nanoestructuras, pirólisis, SEM, AFM, XRD, nanoalambres.

 Institución Universitaria	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01- 22

RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen al grupo de investigación Cements, Ceramics and Composites de la Universidad de Antioquia y al personal de los laboratorios de microscopía electrónica del ITM y Nanotecnología del Sena ubicado en Tecnoparque Medellín por su aporte en esta tesis.

Un agradecimiento especial al Instituto Tecnológico Metropolitano por permitir nuestra formación como Ingenieros Mecatrónicos.

 ITM Institución Universitaria	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

ACRÓNIMOS

CCComposites Grupo de investigación Cements, Ceramics and Composites

SEM Microscopía de barrido electrónico (*Scanning Electron Microscope*)

AFM Microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscope*)

XRD Difracción de rayos X (*X-ray Diffraction*)

CBD Deposición por baño químico (*Chemical Bath Deposition*)

CVD Deposición química de vapor (*Chemical Vapor Deposition*)

SP Spray pirólisis (*Spray pyrolysis*)

VFSP Spray pirólisis de vapor de llama (*Vapour Flame Reactor Spray Pyrolysis*)

ECM Combustión de emulsión (*Emulsion Combustion Method*)

SFP Spray pyrolysis de llama (*Flame Spray Pyrolysis*)




 ITM Institución Universitaria	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	8
2.	MARCO TEÓRICO.....	10
2.1	Características y obtención del Zinc	10
2.2	El óxido de zinc (ZnO) y su estructura cristalina	12
2.3	Aplicaciones del óxido de zinc	13
2.4	Métodos de lab. para la obtención de películas nanoestructuradas de ZnO.....	14
2.4.1	Deposito por baño químico CBD	15
2.4.2	Deposición química de vapor CVD	16
2.4.3	Pulverización catódica (sputtering)	17
2.4.4	Spray pirólisis.....	18
2.4.4.1	Etapas del método spray pirólisis	19
2.4.4.2	Métodos de spray pirólisis	22
2.4.5	Oxidación térmica.....	25
2.5	Técnicas de caracterización	26
2.5.1	Difracción de Rayos-X (XRD).....	26
2.5.2	Microscopio SEM	27
2.5.3	Microscopio AFM.....	29
3.	METODOLOGÍA.....	31
3.1	Métodos de oxidación térmica	32
3.1.1	Método 1 – Llama.....	33
3.1.2	Método 2 – Horno	34
3.1.3	Método 3 – Etanol.....	35
3.1.4	Método 4 - Pintura en Caliente	36
3.1.5	Medición de propiedades piezoeléctricas.....	37
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
4.1	Resultados y análisis SEM	40
4.1.1	Análisis por microscopía SEM del Método 1 – Llama.....	40

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

4.1.2	Análisis por microscopía SEM del Método 2 – Horno	42
4.1.3	Análisis por microscopía SEM del Método 3 – Etanol	43
4.1.4	Análisis por microscopía SEM del Método 4 – Pintura en Caliente	44
4.2	Análisis por XRD	45
4.2.1	XRD 4 Métodos Iniciales	45
4.2.2	Análisis por XRD a los Métodos Horno 2 y 3	47
4.2.3	Análisis por SEM al ZnO formado en el Método Horno 3	49
5.	CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO	53
6.	REFERENCIAS	54

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22


1. INTRODUCCIÓN

El actual desarrollo tecnológico exige cada día reducir el tamaño de los dispositivos en los sistemas domésticos, industriales, biomédicos, entre otros. Gran parte del campo científico se concentra en la búsqueda materiales que posean en sus estructuras nanométricas características funcionales iguales o mejoradas que los tradicionalmente usados. La ingeniería mecatrónica encuentra un complemento importante en la nanotecnología debido a la necesidad de automatismos que puedan funcionar en espacios cada vez más reducidos y asequibles a la mayoría de la población por su economía.

La industria de materiales con propiedades electrónicas y características mecatrónicas como los sensores piezoeléctricos basados en óxido de zinc, no tiene desarrollo en Colombia. Los sensores de este tipo son importados en su totalidad con altos costos.

La búsqueda de métodos y materiales que puedan ser implementados localmente representa una oportunidad de desarrollo inmediato con impacto global. Es necesario dar un impulso a industria de la nanotecnología mecatrónica para que el país comience a entrar en una etapa de crecimiento en los sistemas de control modernos y de materiales con características innovadoras.

El presente trabajo se enfocó en la búsqueda y fabricación de materiales nanoestructurados con características piezoeléctricas, para esto se realizó una revisión en la literatura científica de lo existente actualmente en el mundo. Luego se seleccionó el zinc como material al que se aplicaron diferentes métodos para la formación de nanoestructuras de óxido de zinc, verificadas mediante técnicas de caracterización con equipos del medio local. Cuando se obtuvieron las muestras con las características esperadas se procedió con las mediciones de las características que probaron la piezoelectricidad del material.


	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

En la siguiente sección del trabajo se presenta el marco teórico en el que se hace una revisión bibliográfica de las características del Zn, el ZnO con los diferentes métodos para su obtención y sus procesos de aplicación en materiales nanoestructurados. Seguidamente, se realiza una breve explicación de las técnicas de caracterización para este tipo de materiales.

En el segundo capítulo se muestran los métodos y equipos utilizados para llevar a buen término los objetivos. Las marcas de los equipos y su ubicación son descritas. Además, se presentan las tablas elaboradas para el registro de datos experimentales.

El tercer capítulo expone los resultados finales obtenidos. Se presentan las imágenes obtenidas mediante la microscopía SEM, los análisis XRD y las mediciones eléctricas obtenidas mediante amplificación electrónica. Cada paso es explicado y analizado para lograr el resultado final.

En los capítulos cuarto y quinto, se muestran las conclusiones, recomendaciones y se presenta el camino que se puede seguir en un futuro para avanzar en el desarrollo y mejoramiento del sensor piezoeléctrico. Al final, se hace la correspondiente muestra de las bibliografías utilizadas.

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

2. MARCO TEÓRICO


2.1 Características y obtención del Zinc

Etimológicamente la palabra zinc tiene su origen en el vocablo alemán “zink” que en español significa pico o diente e indica la forma con filos dentados del mineral calamina el cual es uno de los minerales del que se extrae (Española, Real Academia, 2015). También tiene su origen en otros materiales como la blenda compuesta principalmente por sulfuro de zinc y es extraído de yacimientos que se encuentran principalmente en China, Perú, Australia, India y Estados Unidos (Survey, United States Geological, 2015). Según el ministerio de minas y energía en Colombia no se tienen minas de Zinc (Ministerio de minas y energía, 2014).

El zinc pertenece al grupo de metales llamados de transición y se encuentra en la parte central de la tabla periódica de los elementos. Su número atómico es 30 y su símbolo químico el Zn. Su color es gris azulado que arde en el aire con una llama de color verde azulado. El aire seco no lo ataca pero en presencia de humedad forma una capa de óxido que lo protege internamente de la corrosión. Una de sus aplicaciones más importantes es la del galvanizado del acero para su protección como agente anticorrosivo (Culcasi, Elsner, & Di Sarli, 2009).

La purificación del zinc comienza con la extracción del material, la cual puede realizarse a cielo abierto o en yacimientos subterráneos. Posteriormente se trituran los minerales extraídos y se someten a un proceso de flotación para la obtención del concentrado. Existen dos métodos para continuar el proceso: por vía seca y por vía húmeda (Silva Rodriguez, 2012).

Por vía seca se calcina el triturado para transformar el sulfuro en óxido de zinc (ZnO), luego se reduce mediante la adición de carbono para que libere el oxígeno, obteniendo zinc con una pureza del 98% aproximadamente. En la figura 1 se muestra el diagrama del proceso.

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

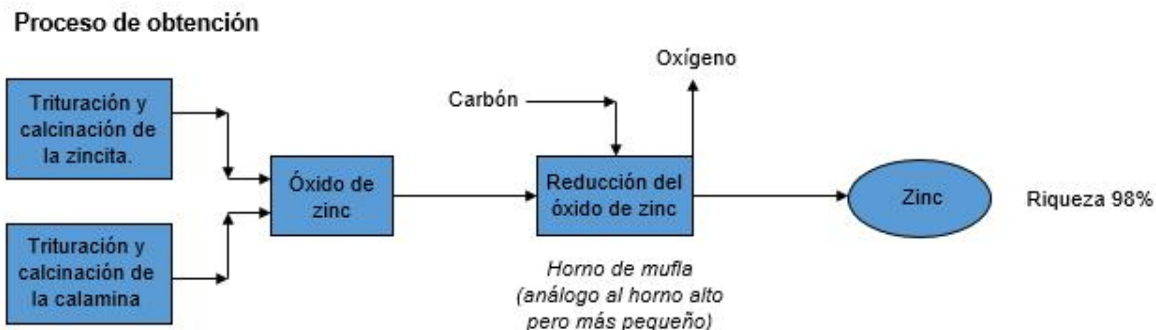


Figura 1: Proceso por vía seca del Zinc

Diagrama tomado del libro: Tecnología Industrial 1, Editorial Mc Graw Hill, Francisco Silva Rodríguez y otros. Tema 10: Metales no ferrosos

El tratamiento por vía húmeda se realiza inicialmente adicionando ácido sulfúrico al tueste del concentrado del cual se obtiene sulfato de zinc disuelto más impurezas de otros elementos presentes como plomo, cobre y hierro. Paso seguido se somete el sulfato de zinc a electrólisis con ánodo de plomo y cátodo de aluminio sobre el cual es atraído el zinc para luego ser retirado. Este método entrega un material con un 99.9% de pureza. En la figura 2 se muestra un diagrama de flujo del proceso.

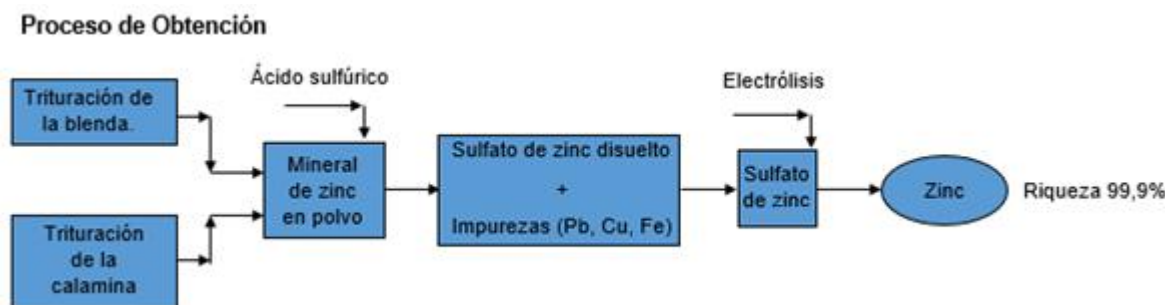



Figura 2: Proceso por vía húmeda del Zinc

Diagrama tomado del libro: Tecnología Industrial 1, Editorial Mc Graw Hill, Francisco Silva Rodríguez y otros. Tema 10: Metales no ferrosos

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

2.2 El óxido de zinc (ZnO) y su estructura cristalina

El ZnO es un compuesto semiconductor que se presenta como un polvo de color blanco perteneciente a la familia II-VI. 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. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal tipo wurtzita como se muestra en la figura 3. En dicha estructura los átomos se encuentran suficientemente separados para compensar dichas repulsiones. Así, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa. Su morfología es hemimórfica lo que indica que los cristales carecen de un centro de simetría (Özgür, Alivov, Teke, & others, 2005). Esta característica se puede apreciar con claridad en la figura siguiente.

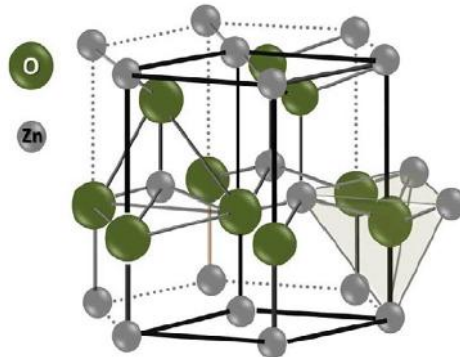



Figura 3: Estructura Wurtzita del ZnO
Imagen tomada de: <http://m.eet.com/media/1168320/gulfig2.gif>

El óxido de zinc puede ser encontrado en la naturaleza en un material llamado zincita, el cual puede contener hasta un 80% de ZnO. El color de esta depende de las impurezas, que aparecen en pequeñas cantidades de hierro y manganeso (Hartnagel, Dawar, & Others, 1995). Los yacimientos de zincita son raros en la naturaleza, excepto en New Jersey (Estados Unidos) donde están ubicadas las dos minas más grandes, Sterling Hill y Franklin. La producción anual de ZnO es de un millón de toneladas anuales, las cuales se obtienen


	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

mediante tres métodos distintos (Housecroft & Sharpe, 2006) que se describen a continuación:

- Proceso indirecto o francés: El metal de zinc se deposita en un crisol de grafito y es calentado hasta una temperatura de 907°C para que se evapore. El vapor reacciona con el oxígeno del aire formando el ZnO. Las partículas son refrigeradas y recolectadas a través de un ducto. El método debe su nombre al francés LeClaire que en 1844 descubrió esta forma de aglomerar partículas de ZnO. La mayoría de la producción mundial se realiza mediante este método.
- Proceso directo o americano: En este proceso se tiene como materia prima varios compuestos de Zn contaminados. La reducción se hace por calentamiento con un aditivo de carbón para vaporizar el zinc, para ser tratado y oxidado por el método indirecto. La calidad del ZnO obtenido es inferior que en el método francés, debido a la baja pureza del material de partida.
- Obtención en el laboratorio: Existen gran variedad de métodos de producción de ZnO en el laboratorio, los cuales presentan variantes en la forma de la estructura del ZnO, la temperatura y el proceso de manufactura. Estos métodos serán estudiados de forma especial en este trabajo por ser de interés para la creación de nanoestructuras de ZnO.

2.3 Aplicaciones del óxido de zinc


El ZnO tiene gran cantidad de aplicaciones a nivel doméstico, industrial y científico. En el sector doméstico se usa como protector de la piel ya que cierra los poros protegiéndola de agentes externos, además tiene propiedades bactericidas (Raghupathi, Koodali, & Manna, 2011). En el ámbito industrial es utilizado como pigmento e inhibidor de hongos en las pinturas, en los cauchos se usa como acelerador del vulcanizado y en algunos pegantes acelera el secado y evita la cristalización.

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

En nanotecnología, el ZnO tiene un prometedor interés tecnológico ya que se pueden obtener múltiples nanoestructuras en forma de nanopartículas, nanobandas, nanoanillos, nanocables, nanotubos, entre otros (Wang & Song, 2006). Películas de ZnO depositadas en forma de nanocables poseen características piezoeléctricas (Ebrahimi, Yaghoubi, Giammattei, & Takshi, 2014), esto significa que presenta un voltaje entre sus caras cuando se le aplica un esfuerzo mecánico, o sufre una deformación cuando es sometido a un voltaje. Algunos dispositivos inalámbricos pueden permitir el monitoreo en tiempo real del cuerpo humano, pero tales dispositivos aún requieren una fuente de alimentación. El ZnO es biocompatible (Li, Yang, Yu, & others, 2008), por lo que se pueden aprovechar numerosas fuentes de energía mecánica (como el movimiento del cuerpo, el estiramiento muscular, la contracción de los vasos sanguíneos), energía vibratoria (ondas acústicas) y la energía hidráulica (fluido corporal y el flujo de sangre), sin embargo, el reto que aún permanece, es su conversión eficiente en energía eléctrica. Dichas fuentes de energía podrían reducir en gran medida el tamaño de nanosistemas en el campo de la biomédica para la optoelectrónica, biosensores, resonadores, entre otros, por ser autoalimentados y no depender de una batería (Alcántara I, Soto C, & others, 2008).

2.4 Métodos de lab. para la obtención de películas nanoestructuradas de ZnO.


Existen actualmente varios métodos para el crecimiento de películas nanoestructuradas de ZnO, entre los que cabe mencionar depósito por baño químico CBD (Lokhande, Gondkar, & others, 2008), deposición química de vapor CVD (Wang & Ruda, 2010), pulverización catódica (sputtering) (Dang, Fu, & Luo, 2007), spray pirólisis (Filipovic, Selberherr, & others, 2013), oxidación térmica (Veloso Maciel, Nova Mussel, & Duarte Pasa, 2010), entre otros. A continuación se hace una breve descripción de cada uno.

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

2.4.1 Deposito por baño químico CBD

En esta técnica, se parte de una solución acuosa de sales de los elementos de compuesto que se desea obtener. El sustrato es sumergido en esta solución y a la vez la solución es sometida a calentamiento constante por un tiempo determinado, siendo estos los parámetros de depósito y los que proporcionan las propiedades de la película, juntos con las concentraciones de elementos en la solución. En la superficie del sustrato ocurre una reacción química provocando la formación de la película. Los compuestos que pueden ser depositados deben ser relativamente insolubles y químicamente estables en la solución y presentar una precipitación simple en una reacción iónica. Los elementos que forman esta solución serian, un compuesto que aporte los iones metálicos, otro que sea la fuente de los iones no metálicos, un agente complejante y uno que proporcione grupos de hidroxilo para regular el pH.

En cuanto a las ventajas de este método tenemos su economía y simpleza para depositar películas delgadas y nanomateriales, no depende de equipos costosos (solo recipientes para soluciones y dispositivos de montaje para el sustrato), es una técnica escalable y produce películas estables, adherentes, uniformes y duras con buena reproducibilidad. Su principal desventaja es el desperdicio de la solución después de cada deposición (Mitra, Chatterjee, & Maiti, 1998). La representación del sistema se muestra en la figura 4.

	<p style="text-align: center;">INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO</p>	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

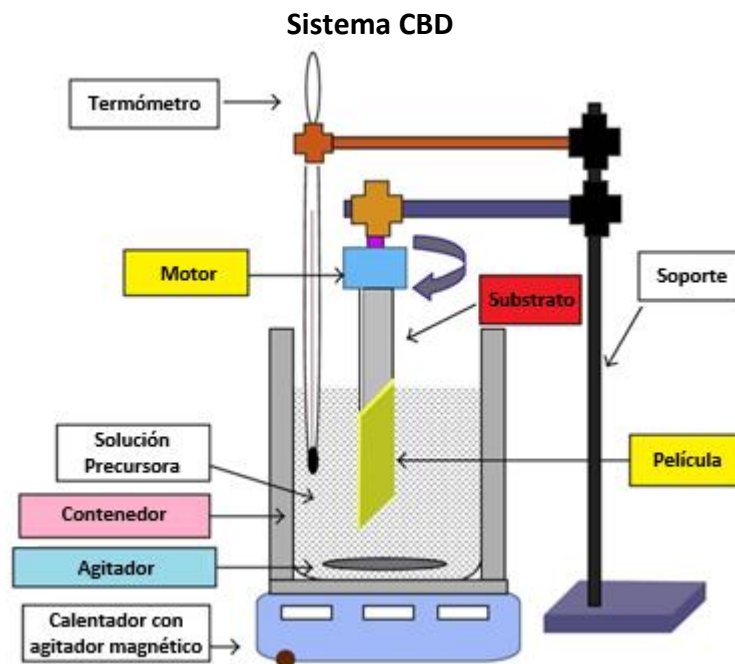



Figura 4: Esquema del funcionamiento de un equipo CBD
 Imagen modificada, tomada de: <http://www.hindawi.com/journals/ijp/2014/518156/fig8>

2.4.2 Deposición química de vapor CVD

En esta técnica el sustrato y la fuente están separados por un reactor (cámara de vacío) y las especies químicas se transportan mediante un gas portador, de esta forma estas especies reaccionan con el sustrato y producen el depósito deseado. En la figura 5 se muestran algunos tipos de reactores que se utilizan en el proceso de CVD.

Bajo esta técnica se producen materiales muy densos y puros. Las películas son muy uniformes, con buena reproducibilidad y adhesión. El costo de procesamiento para la técnica de CVD convencional es bastante bajo. Entre sus desventajas se tienen los riesgos químicos y de seguridad inherentes, que podrían ser instigados por el uso de gases precursores tóxicos, corrosivos, inflamables y/o explosivos. Además, el alto nivel de sofisticación en el sistema del reactor o vacío (E.U Patente nº US 5972430 A, 1999).

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

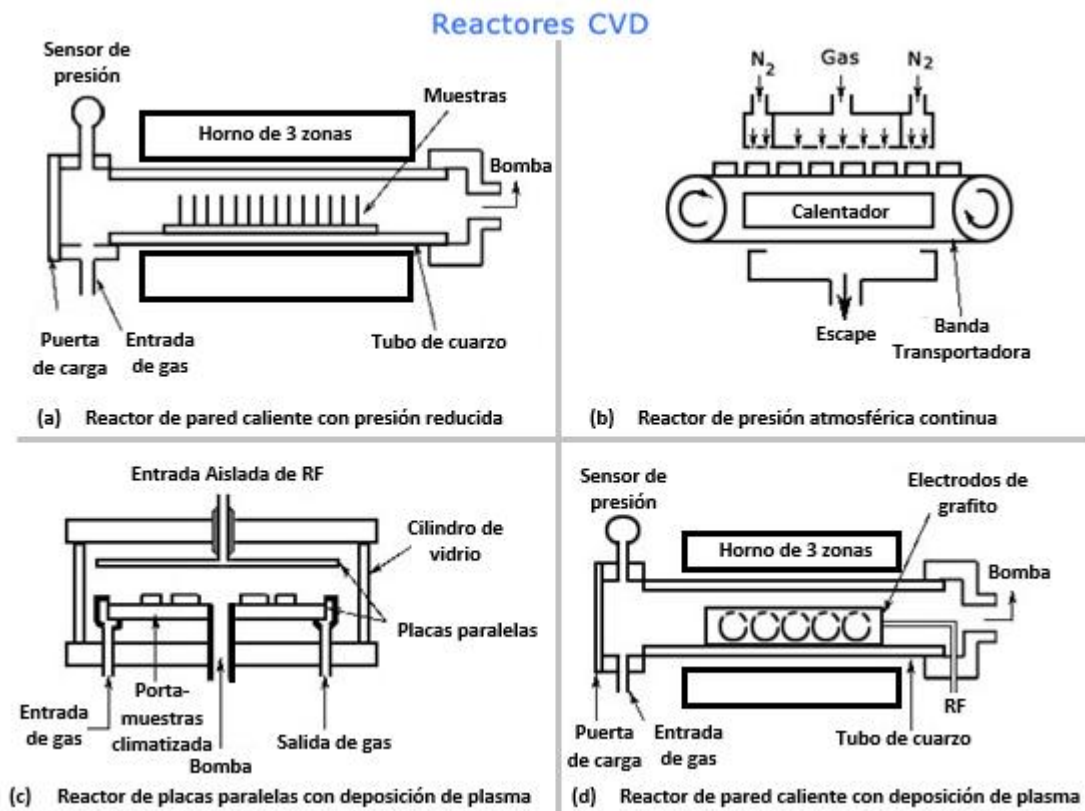



Figura 5: Tipos de reactores para el proceso CVD
 Imagen modificada, tomada de: <http://www.circuitstoday.com/chemical-vapour-deposition-cvd>

2.4.3 Pulverización catódica (sputtering)

Cuando una superficie es bombardeada con partículas energéticas como iones acelerados, es posible causar expulsión de los átomos de la superficie de un material, un proceso conocido como sputtering o pulverización catódica. Estos átomos eyectados pueden ser condensados en un substrato para formar una película delgada. En la mayoría de los casos, los iones positivos de gases neutrales pesados como argón se usan para bombardear la superficie de materiales. Los materiales de alto punto de fusión pueden ser usados tan fácilmente como unos de bajo punto de fusión, y empleando fuentes de RF o DC la pulverización catódica de ambos materiales puede ser lograda y tanto metales como

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

aislantes pueden ser depositados. En la figura 6 se muestra el esquema de un sistema de pulverización catódica.

Entre las principales características de este proceso está la uniformidad de las películas depositadas sobre grandes áreas, el control del espesor, la suavidad en la superficie, además de la deposición a baja temperatura, la variedad de evaporar distintos materiales, la deposición de mezclas y aleaciones manteniendo la composición del blanco, la buena adherencia de la película depositada y el control de la velocidad de pulverización del blanco.

Sin embargo, el proceso está limitado por bajas tasas de deposición, bajas eficiencias de ionización del plasma, y un gran efecto de calentamiento del sustrato. Estas limitaciones han sido superadas por el desarrollo del sputtering con magnetrones equilibrados y, más recientemente, por el sputtering con magnetrones desequilibrados (Dang, Fu, & Luo, 2007).

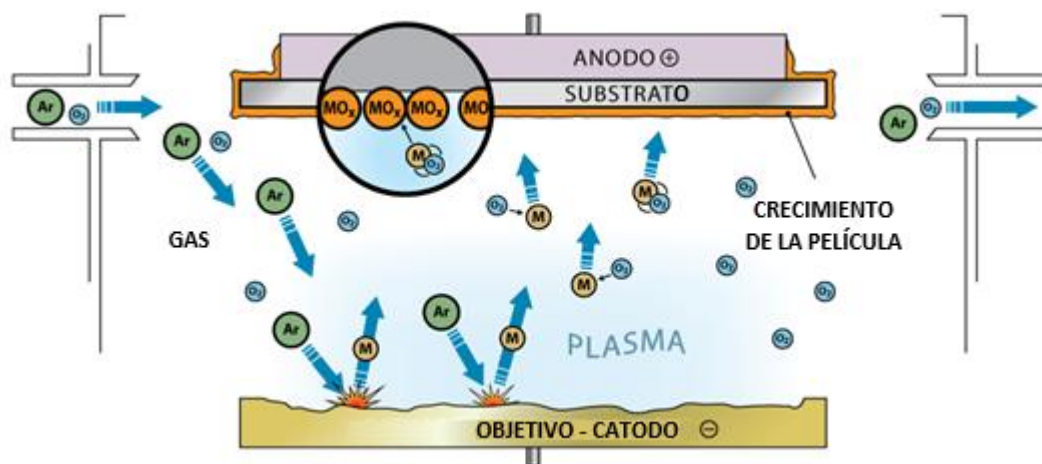



Figura 6: Funcionamiento de un sistema de pulverización catódica
Imagen modificada, tomada de: <http://clearmetalsinc.com/here/wp-content/uploads/Sputter-illo.png>

2.4.4 Spray pirólisis

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

La técnica de spray pirólisis ha sido, durante las últimas décadas, una de las principales técnicas para depositar una amplia variedad de materiales en forma de película delgada (Kang & Park, 1995). El primer requisito para la obtención de película delgada de buena calidad es la optimización de las condiciones de preparación, como lo son: temperatura del sustrato, velocidad de pulverización, concentración de la solución, etc. El parámetro más crítico es el control sobre el tamaño de las gotitas y su distribución en los sustratos precalentados. La mejora en la eficiencia de deposición y en la calidad de las películas delgadas se puede lograr con algunas técnicas de atomización. Las anteriores condiciones se han desarrollado mediante varios métodos que se clasifican en base a como se transfiere la energía térmica al precursor, la forma como este es liberado a la posición de reacción, los aspectos económicos y las características del producto final (Filipovic, Selberherr, & others, 2013).

2.4.4.1 Etapas del método spray pirólisis

Aunque se realiza como un proceso continuo este se puede dividir en las siguientes etapas (Bárcena Millán, 2010):

- **Formación de la disolución precursora:** El proceso de preparación de la disolución precursora consiste en disolver cantidades estequiométricas de los reactivos en un disolvente adecuado, normalmente agua destilada. En aquellos casos en que los reactivos presentan problemas de solubilidad en el agua destilada se utilizan disoluciones no acuosas, generalmente orgánicas, lo que obliga a emplear un atomizador a frecuencias menores.

Se elige una disolución precursora que no presente problemas de solubilidad ni de segregación de las fases, con una determinada estequiometría que debe ser la misma que la del sólido nanoestructurado que se pretende obtener. Los problemas de solubilidad producen un descenso en la producción de polvo del proceso. La

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

segregación de fases provoca que los diferentes componentes de la disolución inicial precipiten en instantes de tiempo distintos.

En esta etapa, son importantes las características tanto físicas como químicas (densidad, tensión superficial, pH, etc.) de la disolución, dado que serán determinantes en las características finales de las partículas formadas en cuanto a morfología, tamaño de partícula y propiedades funcionales.

- **Atomización de las gotas:** el proceso consiste en producir un aerosol a partir de la disolución precursora de composición estequiométrica, respecto a la formación de las partículas finales y dispensarlo en el gas portador.

Existen diferentes métodos para realizar la atomización con diferentes tamaños y rendimientos de las gotas, entre ellos se tienen: atomizadores a presión, atomizadores de golpe o explosión, atomizadores rotativos, atomizadores ultrasónicos, atomizadores electrostáticos, entre otros.


En la figura 7 se pueden observar algunas de las características de las gotas mediante los diferentes atomizadores.

Atomizador	Tamaño de la gota (µm)	Velocidad de atomización (cm ³ /min)	Velocidad gota (m/s)
Presión	10-100	>3	5-20
Nebulizador	0.2-2	0.5-5	0.2-0.4
Ultrasónico	1-100	<2	0.2-0.4
Electrostático	0.1-10	-	-

Figura 7: Tabla de comparación de algunos tipos de atomizadores

Imagen tomada de: Proyecto de Síntesis y Caracterización de Partículas Nanoestructuradas del sistema Gd₂-xEu_xO₃ con un porcentaje atómico de 1% en europio y del sistema Gd₂O₃. Ana Isabel Bárcena Millán

El tamaño de la gota debe ser coordinado con la temperatura del sustrato, de forma que durante el viaje desde que es atomizada hasta el sustrato, sufra los cambios necesarios para convertirse en la película de la nanoestructura (Okuyama & Lenggoro, 2003). (Ver figura 8).

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

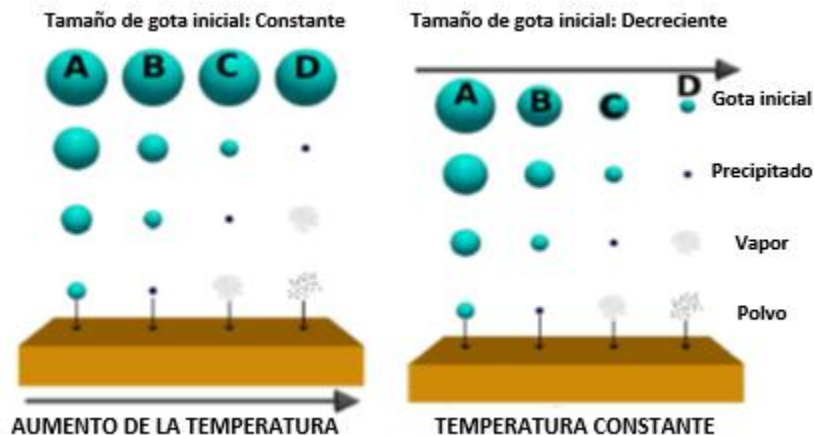



Figura 8: Relación tamaño de la gota vs temperatura

Imagen modificada, tomada de: Proceedings of the World Congress on Engineering 2013 Vol II, WCE 2013, July 3 - 5, 2013, London, U.K.

- Periodo de evaporación:** Se produce en etapas definidas de la siguiente manera: evaporación del disolvente desde la superficie de la gota, la difusión del disolvente en fase gaseosa lejos de la superficie de la gota, la contracción de ésta, cambios en la temperatura de la gota y la difusión del soluto hacia el interior de la gota. En términos generales se pueden producir dos tipos diferentes de precipitación. Una precipitación en volumen, que parece conducir a la formación de partículas sólidas, y una precipitación superficial, que parece ser la causa de la formación de partículas huecas o porosas.
- Secado:** Esta etapa es distinta dependiendo del proceso de evaporación empleado. Cuando el soluto comienza a precipitar, la velocidad de evaporación se reduce considerablemente y la temperatura de la gota aumenta lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se debe prestar mucha atención a que si la permeabilidad de la corteza precipitada es baja y la temperatura ambiente es más alta que el punto de ebullición de la disolución, el disolvente puede vaporizarse y formar burbujas que puedan causar la inflamación o incluso la desintegración de la partícula sólida.


	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

- Coagulación de la gota:** Se produce cuando dos o más gotas chocan entre sí formando una gota mayor. Si el tamaño de la gota es pequeño se aumenta la probabilidad de coagulación. El tiempo de coagulación es independiente de la temperatura, pero es directamente proporcional a la densidad del número inicial de gotas. Cuanto mayor es esta densidad inicial de gotas, más rápidamente se produce el proceso de coagulación. Se considera que con concentraciones entre 10^6 y 10^7 gotas/cm³, el proceso de coagulación puede ser limitado adecuadamente, aunque hay que tener también en cuenta que al limitar la concentración de gotas estamos limitando también la velocidad de producción del proceso.
- Descomposición térmica y sinterización:** La descomposición térmica de los precursores se produce dentro de cada una de las partículas y es una reacción exotérmica que proporciona calor para formar la fase cerámica de alta temperatura, pero sin llegar a producir el crecimiento del grano. Posteriormente, se producen los procesos de nucleación, crecimiento, agregación de las partículas primarias y por último el proceso de sinterización.

2.4.4.2 Métodos de spray pirólisis

Los métodos de spray pirólisis se clasifican por la forma en cómo se transfiere la energía térmica al precursor, la forma como este es liberado a la posición de reacción, los aspectos económicos y las características del producto final.

- Spray pirólisis en un reactor tubular (SP):** se atomiza dentro de un reactor de pared caliente (hot Wall- reactor) la solución precursora, las temperaturas son definidas para que las gotas de aerosol se sometan a evaporación, concentración del soluto dentro de la gota, secado, termólisis de las partículas precipitadas y por último sinterización para formar partículas densas. Las partículas densas se

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

forman en cada gota por medio de la precipitación. En la figura 9 se puede observar el esquema de un sistema SP.

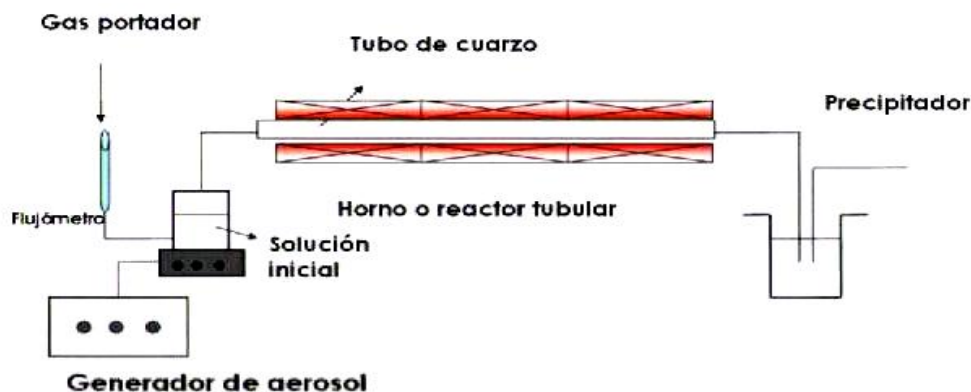



Figura 9: Esquema proceso SP

Imagen tomada de: <http://www.hindawi.com/journals/isrn/2011/180821.fig.001.jpg>

- **Spray pirólisis mediante la utilización de un reactor de vapor de llama (VSFP):** La energía es aportada por una llama a vapor donde un combustible que puede ser hidrógeno o metano, reacciona con el oxígeno del aire generando calor. El precursor es atomizado directamente sobre la llama reaccionando endotérmicamente y enfriándose seguidamente.
- **Combustión de emulsión (ECM):** Una solución precursora es colocada en un aceite combustible emulsionado para ser atomizada y sometida a ignición. En la figura 10 se muestra combustión para la formación de las películas.

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

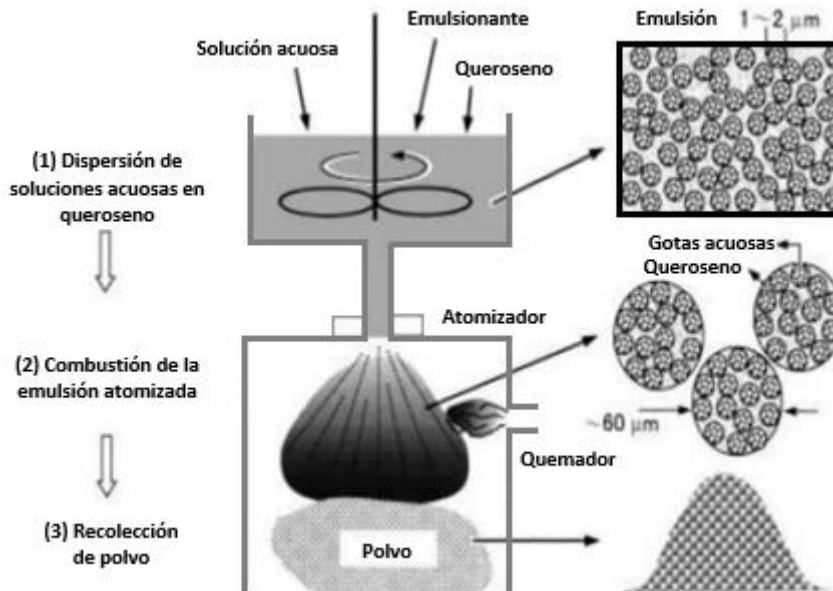



Figura 10: Sistema EMC

Imagen modificada, tomada de: <http://www.slideshare.net/samarnoureldin9/nanotechnology-alumina-nano-particles>

- Spray pirólisis de llama (SFP):** Está compuesto de varios elementos como lo son: un pulverizador de llama, un reactor de cuarzo, un colector de partículas y una bomba de vacío. Un atomizador ultrasónico genera las gotas las cuales son arrastradas hacia una llama de difusión de alta temperatura por un gas portador. El secado, la evaporación, la descomposición, la cristalización y la disolución de la gota se realizan durante la disolución de la llama. Se usan propano y oxígeno como combustible y un agente oxidante para generar la difusión de la llama. En la figura 11 se muestra el esquema de este método.

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

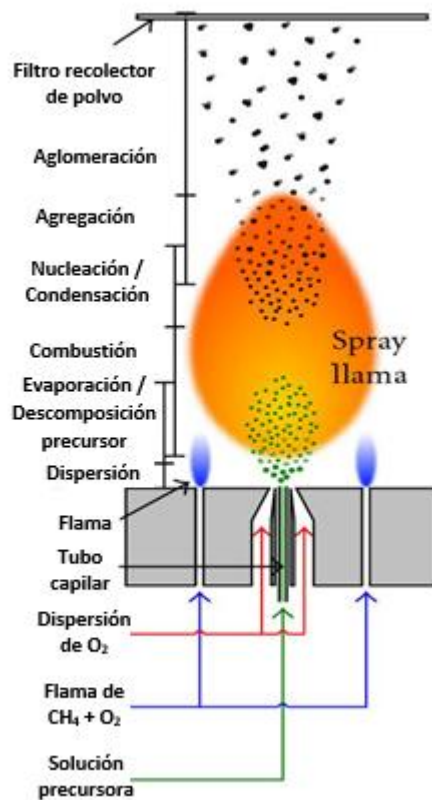



Figura 11: Esquema el método SFP

Imagen modificada, tomada de: <http://www.hindawi.com/journals/isrn/2011/180821.fig.001.jpg>

2.4.5 Oxidación térmica

Esta técnica consiste en aplicar el metal base sobre un sustrato, luego se procede a calentar ya sea mediante un horno o aplicando flama directamente hasta alcanzar determinada temperatura para que se produzca una reacción térmica con el oxígeno del aire. En ocasiones, el ambiente al interior del horno es enriquecido con oxígeno para acelerar el proceso. Este método resulta económico por lo sencillo de la preparación y eficiente para la creación de nanoestructuras de óxido de zinc (Khanlary, Vahedi, & Reyhani, 2012).

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

2.5 Técnicas de caracterización

A continuación se revisaran algunas técnicas que sirven en la caracterización de las nanoestructuras de los materiales: Difracción de rayos-x, Microscopía SEM y AFM.


2.5.1 Difracción de Rayos-X (XRD)

La difracción de rayos X aplicada al análisis de materiales cristalinos, permiten obtener, en forma no destructiva, importante información sobre fases presentes, tensiones residuales, micro-deformaciones y orientaciones cristalográficas (Hena Granada, 2010). En la interacción entre un haz de rayos X y un sólido cristalino, además del proceso de absorción, tiene lugar el fenómeno de difracción. En éste último se cumple la ley de Bragg. Un cristal es considerado como un material donde los átomos del sólido están ordenados en una forma periódica formando una red. Estos átomos ordenados se convierten en fuente secundarias de radiación de rayos X, que poseen una diferencia de fase definida entre sí, que puede ser destructiva o constructiva según las direcciones. La ley de Bragg dice que se producirá difracción si se cumple la relación:

$$\lambda n = 2 d \sin\theta$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación X utilizada, θ es el ángulo de difracción definido entre el plano de difracción y el haz incidente, d es la distancia interplanar y n un número entero u orden de la difracción.

Los haces difractados están caracterizados no sólo por su posición angular respecto del haz incidente sino también por su intensidad y por su forma de línea. Esta información se presenta en un gráfico de intensidad en función del ángulo 2θ , llamado difractograma de rayos X.

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

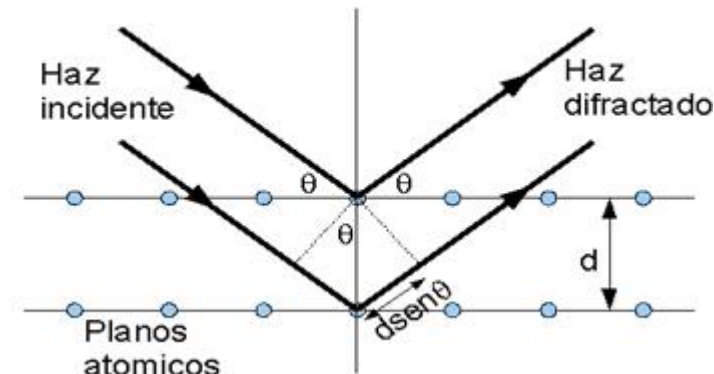



Figura 12: Representación de Bragg de una difracción de rayos -x
 Imagen tomada de: http://www.uv.es/inecfis/QPhVL/p5/p5_intro.html

2.5.2 Microscopio SEM

La microscopía electrónica ofrece la posibilidad de obtener mayor resolución que la óptica, además de disponer de herramientas complementarias derivadas de aspectos como la posibilidad de obtener información micro estructural o de obtener información química mediante el análisis de Rayos X.

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por la lente condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "Chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, entre otros. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

Podemos también adquirir la señal de Rayos X que se produce cuando se desprenden estos mismos de la muestra, y posteriormente hacer un análisis espectrográfico de la composición de la muestra. En la figura 13 se muestra el funcionamiento del microscopio electrónico de barrido. (von Ardenne, 1938).

Microscopio electrónico de barrido (MEB)

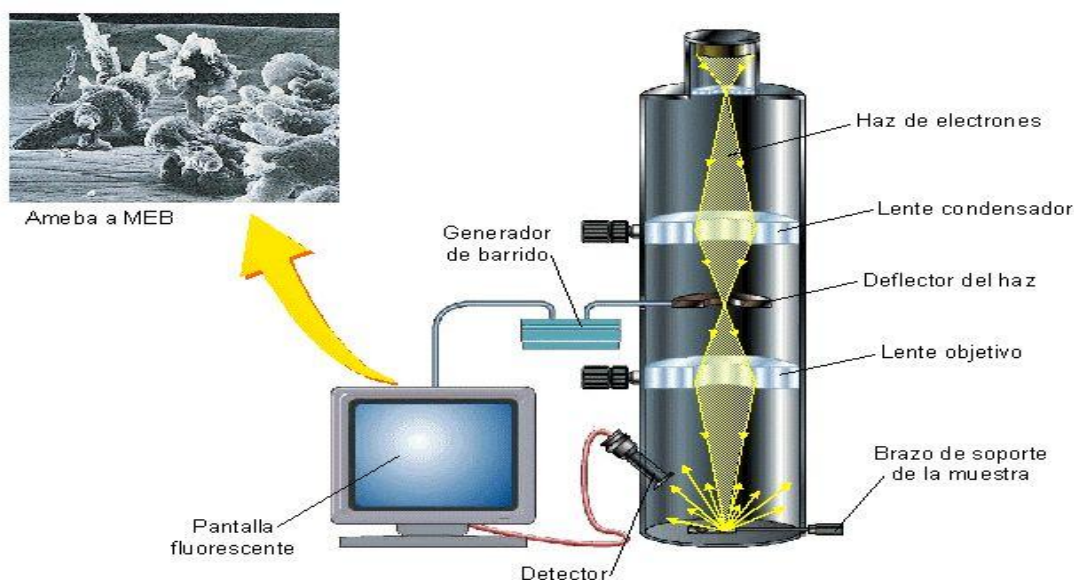



Figura 13 Esquema microscopio de barrido


Imagen tomada de: <http://es.slideshare.net/JonathanSavion/1414-l-prctica-3-microscopa-electrica-sem-tem-fib-afm>

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

2.5.3 Microscopio AFM

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM) es una técnica basada en la interacción que existe entre una punta o cantiléver y una superficie, de forma que esta interacción se traduce en imágenes simultáneas de la topografía y de otras propiedades de la muestra. La otra propiedad medida refleja los cambios de interacción entre cantiléver y muestra, siendo la adhesión (modo de fuerza), y los cambios de fase (modo dinámico) las más conocidas. En el mismo equipo pueden coexistir otras técnicas de sonda local para la medida de fuerzas magnéticas (MFM), fuerzas eléctricas (EFM o KPFM), fuerzas de túnel (STM), microscopía óptica de campo cercano (SNOM), coeficiente piezoeléctrico (PFM), entre otras.

El AFM es capaz de proporcionar imágenes topográficas en 2 y 3 dimensiones de la superficie de moléculas y células pudiendo llegar a una resolución en z de 1 angstrom, gracias, entre otras cosas, la micro fabricación de puntas cada vez más afiladas, con radios de pocos nm. Las muestras no precisan de ser teñidas o tratadas previamente, el único requerimiento es la inmovilización sobre una superficie nanométricamente plana. A pesar de que las medidas en líquido son bastante más complejas que en aire, el hecho de poder medir en condiciones fisiológicamente relevantes es de vital importancia para estudios biológicos in situ, como el seguimiento de las dinámicas moleculares.

 Institución Universitaria	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

Atomic Force Microscopy (AFM) : General Components and Their Functions

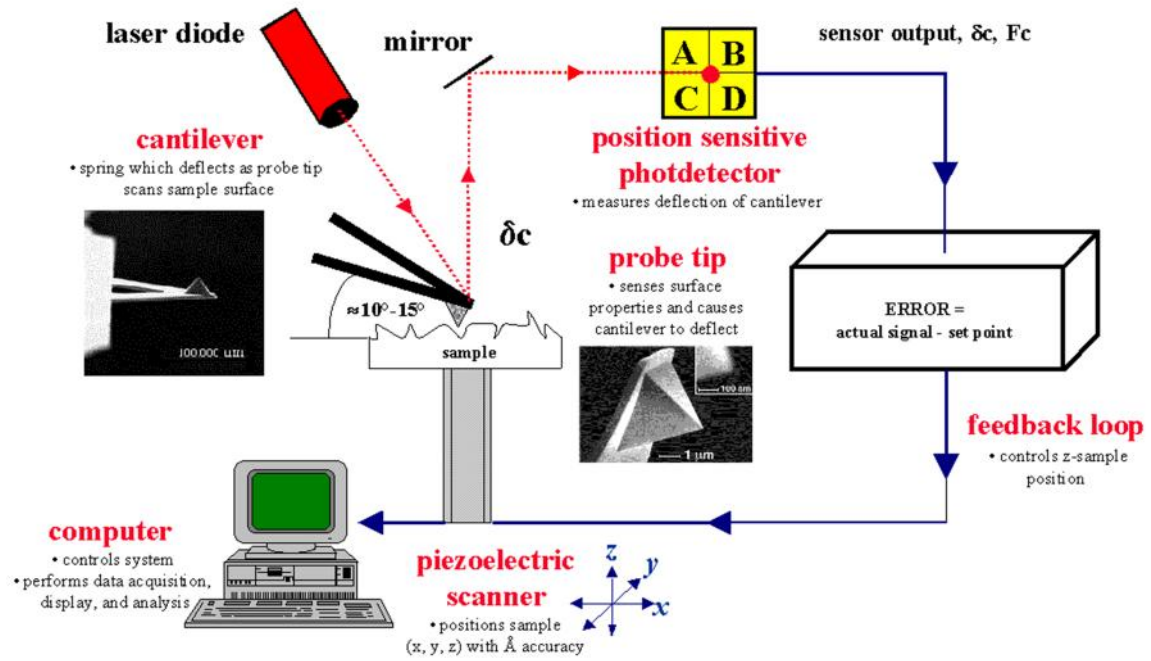



Figura 14 Microscopio AFM

Imagen tomada de: <http://web.iitd.ac.in/~sroy/Research.html>

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22


3. METODOLOGÍA

La fuente de zinc de este trabajo hace parte de la innovación en los métodos de manufactura, esta afirmación es posible debido a la gran cantidad de artículos consultados en los que se tuvo como fuente el polvo zinc proporcionado por un laboratorio, nuestra fuente fue el spray con partículas de Zinc. En la Tabla 1 se observan los datos técnicos del producto usado.

Tabla 1 Propiedades del producto usado

Propiedades físicas del spray utilizado	
Cold Galvanizing Spray	
Resina	Epóxica
Pigment Type	Zinc Metálico
Solvente	Acetona
Resistencia al secado en caliente	93°C

La figura 15a muestra los sustratos utilizados (aluminio de 2mm de espesor con un diámetro de 10mm y vidrio para microscopía FisherBrand® Plain Microscope Slides de 1mm de espesor, cortados en cuadros de 10x10mm) para los análisis XRD realizados en el equipo EMPYREAN del Laboratorio de difracción de rayos x, ubicado en el bloque 1-317 en la ciudad universitaria de la Universidad de Antioquia, también usados en microscopía SEM realizada en el microscopio JEOL JSM-7100F del laboratorio de microscopía electrónica, ubicado en el bloque M, sótano 2, salón 2409, Campus Fraternidad del Instituto Tecnológico Metropolitano de Medellín y microscopía AFM realizada en el microscopio Nanoscan Easyscan 2 del laboratorio de nanotecnología del SENA, ubicado en el séptimo piso del Tecnoparque Medellín. La figura 1b y 1c muestran los sustratos usados para las pruebas piezoeléctricas, láminas de aluminio de 2mm de espesor y 10x100mm, láminas de bistrú fabricadas en acero templado respectivamente.

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

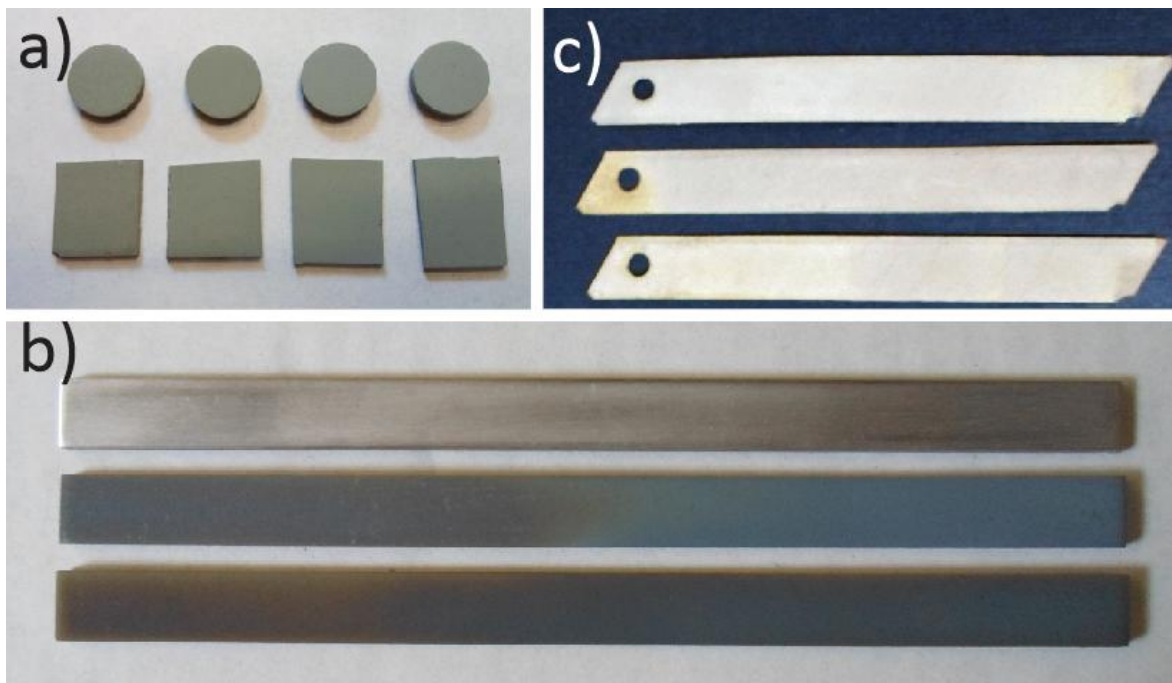



Figura 15 a) Substratos aluminio y vidrio, b) Substrato láminas de aluminio, c) Substrato láminas de bisturí

3.1 Métodos de oxidación térmica

Se realizaron 4 procesos de manufactura o métodos de síntesis basados en oxidación a alta temperatura en el laboratorio del grupo CComposites de la Universidad de Antioquia siguiendo las tablas de experimento planeadas para cada uno de ellos. Los substratos fueron tratados con alcohol isopropílico con el fin de limpiar impurezas como polvo o grasa de las superficies y facilitar la adherencia de la capa de zinc.

La cantidad de muestras utilizadas por variable analizada fue de 2 unidades.


	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

3.1.1 Método 1 – Llama

Se aplicó el spray sobre los substratos de aluminio y vidrio de acuerdo al diseño de experimento como se observa en la Tabla 2, a una distancia de 10 y 30 cm y con variación de capas, luego las muestras se llevaron al montaje como se muestra en la Figura 18 para ser sometidas a llama constante con soplete Benzomatic Mapp Gas durante 10 min a una temperatura de aproximadamente 320 °C verificados con el termómetro CHY 801 con punta WCK tipo K del laboratorio de resistencia de materiales ubicado en el bloque 16, aula 123 de la Universidad de Antioquia.

Tabla 2. Diseño de experimento Método 1

<i>Tipo Substrato</i>	<i>Distancia Aerosol[cm]</i>	<i>No. pases Aerosol</i>	<i>Distancia llama [cm]</i>	<i>T. llama [°C]</i>	<i>Nombre Muestra</i>
Aluminio	10	1	10	320	A_1P_10
Aluminio	10	2	10	320	A_2P_10
Aluminio	10	4	10	320	A_4P_10
Aluminio	30	1	10	320	A_1P_30
Aluminio	30	2	10	320	A_2P_30
Aluminio	30	4	10	320	A_4P_30
Vidrio	10	1	10	320	G_1P_10
Vidrio	10	2	10	320	G_2P_10
Vidrio	10	4	10	320	G_4P_10
Vidrio	30	1	10	320	G_1P_30
Vidrio	30	2	10	320	G_2P_30
Vidrio	30	4	10	320	G_4P_30

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

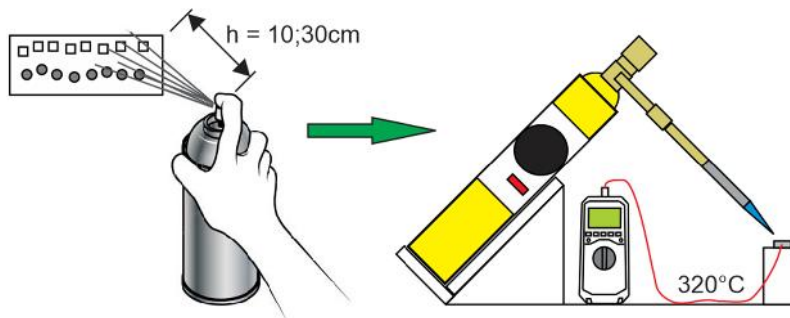



Figura 16 Método 1 – Llama

3.1.2 Método 2 – Horno

Se aplicó el spray sobre los substratos de aluminio y vidrio, de acuerdo al diseño de experimento presentado en la Tabla 3, a una distancia de 10 y 30 cm y con variación de capas como se muestra en la Figura 17, luego las muestras fueron ingresadas al horno Barnstead Thermolyne Furnace Type 1400 del laboratorio de CCComposites de la Universidad de Antioquia a temperaturas de 350°C, 400°C y 450°C por un lapso de 10 minutos como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Diseño de experimento Método 2

<i>Tipo Substrato</i>	<i>Distancia Aerosol[cm]</i>	<i>No. pases Aerosol</i>	<i>T. Horno [°C]</i>	<i>t. Horno [min]</i>	<i>Nombre Muestra</i>
Aluminio	10	1	350	10	A10_1P_350
Aluminio	10	2	400	10	A10_2P_400
Aluminio	10	4	450	10	A10_4P_450
Aluminio	30	1	350	10	A30_1P_350
Aluminio	30	2	400	10	A30_2P_400
Aluminio	30	4	450	10	A30_4P_450
Vidrio	10	1	350	10	G10_1P_350
Vidrio	10	2	400	10	G10_2P_400
Vidrio	10	4	450	10	G10_4P_450
Vidrio	30	1	350	10	G30_1P_300
Vidrio	30	2	400	10	G30_2P_400
Vidrio	30	4	450	10	G30_4P_450

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

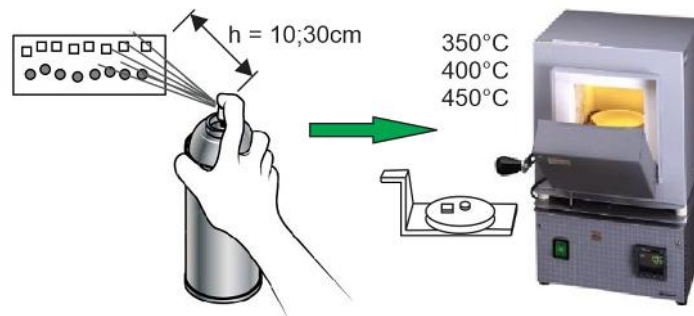


Figura 17 Método 2 – Horno

3.1.3 Método 3 – Etanol

Nuevamente se aplicó una capa spray sobre los substratos de aluminio y vidrio de acuerdo al diseño de experimento de la Tabla 4 a una distancia de 20 cm como se muestra en la Figura 18, luego las muestras fueron ingresadas al horno Barnstead Thermolyne Furnace Type 1400 a temperaturas de 350°C, 370°C, 390°C, 410°C, 430°C y 450°C por un lapso de 10 minutos en cada una de ellas como se muestra en la Tabla 4. Finalmente se aplicó a cada una de las muestras una gota de etanol para promover la formación de nanoestructuras, este proceso con las temperaturas del horno mencionadas.

Tabla 4. Diseño de experimento Método 3

<i>Tipo Substrato</i>	<i>Distancia Aerosol[cm]</i>	<i>No. pases Aerosol</i>	<i>Ethanol (0.065 g)</i>	<i>t. Horno [min]</i>	<i>T. Horno [°C]</i>	<i>Nombre Muestra</i>
Aluminio	20	1	1	10	350	A_FE_350
Aluminio	20	1	1	10	370	A_FE_370
Aluminio	20	1	1	10	390	A_FE_390
Aluminio	20	1	1	10	410	A_FE_410
Aluminio	20	1	1	10	430	A_FE_430
Aluminio	20	1	1	10	450	A_FE_450
Vidrio	20	1	1	10	350	G_FE_350
Vidrio	20	1	1	10	370	G_FE_370
Vidrio	20	1	1	10	390	G_FE_390
Vidrio	20	1	1	10	410	G_FE_410
Vidrio	20	1	1	10	430	G_FE_430
Vidrio	20	1	1	10	450	G_FE_450

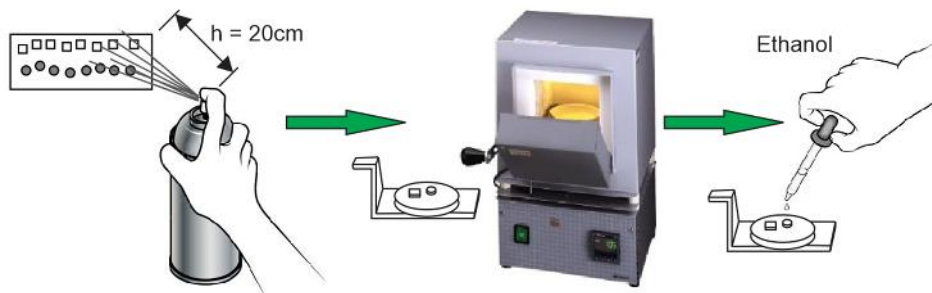



Figura 18 Método 3

3.1.4 Método 4 - Pintura en Caliente

Los substratos fueron precalentados en el horno Barnstead Thermolyne Furnace Type 1400 del laboratorio de CComposites a las temperaturas de 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C y 650°C por un lapso de 10 minutos como se muestra en la Tabla 5. Se sacaron e inmediatamente se les aplicó spray para facilitar la formación de nanoestructuras en la superficie caliente como se muestra en la Figura 19.

Tabla 5. Diseño de experimento Método 4

Tipo Substrato	Distancia Aerosol[cm]	No. pases Aerosol	t. Horno [min]	T. Horno [°C]	Nombre Muestra
Aluminio	20	1	10	400	A_HP_400
Aluminio	20	1	10	450	A_HP_450
Aluminio	20	1	10	500	A_HP_500
Aluminio	20	1	10	550	A_HP_550
Aluminio	20	1	10	600	A_HP_600
Aluminio	20	1	10	650	A_HP_650
Vidrio	20	1	10	400	G_HP_400
Vidrio	20	1	10	450	G_HP_450
Vidrio	20	1	10	500	G_HP_500
Vidrio	20	1	10	550	G_HP_550
Vidrio	20	1	10	600	G_HP_600
Vidrio	20	1	10	650	G_HP_650

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

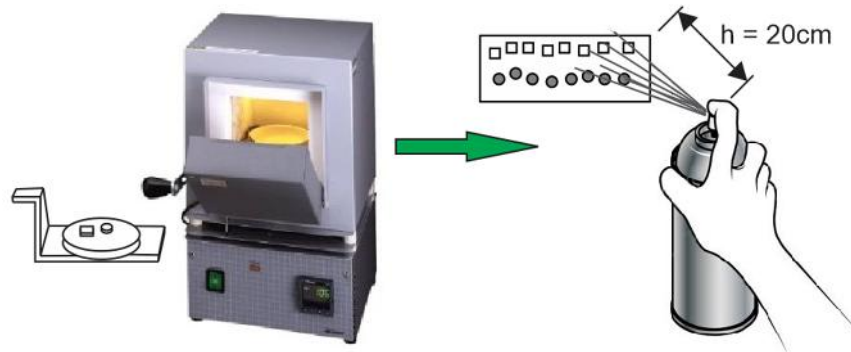


Figura 19 Método 4

3.1.5 Medición de propiedades piezoeléctricas

Para realizar la medición de voltaje se implementó un montaje tipo cantilever fijando uno de los extremos de la lámina de acero, se conectaron las entradas del amplificador de instrumentación AD620AN como se muestra en la Figura 20, la entrada positiva a la película de ZnO de la lámina y la entrada negativa al substrato de acero, la alimentación del amplificador fue a 18 y -18v respectivamente, con el fin de no recortar los picos de voltaje generados por el nanogenerador suministrados por la fuente de voltaje BK Precisión 1672 Triple Output DC Power Supply.


La ganancia del amplificador está dada por

$$G = \frac{49.4k\Omega}{R_G} + 1$$

Donde $R_G = 2k\Omega$; reemplazando queda:

$$G = \frac{49.4k\Omega}{2k\Omega} + 1$$

$$G = 25.7$$

 Institución Universitaria	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

Para la oscilación de la lámina se dejaron caer balines de acero de 3/16" y 1/4" de diámetro, ambos a una altura de 10 y 20cm. La señal fue registrada en el osciloscopio Uni-T UTD2062B del laboratorio de electrónica ubicado en el Bloque G, aula 203, campus Robledo del ITM.

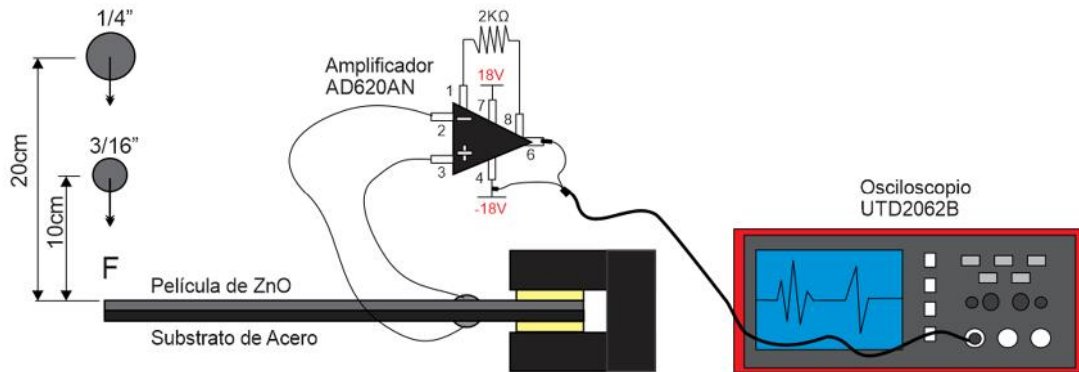



Figura 20 Medición de propiedades piezoeléctricas

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los substratos de aluminio fueron pulidos con diferentes métodos de desprendimiento superficial, primero con papel abrasivo No.2500, luego con líquido abrasivo y finalmente con una felpa, esto con el fin de obtener una superficie con baja rugosidad para aplicar la capa de zinc y facilitar el crecimiento de nanoestructuras. A cada superficie se le realizó microscopía AFM con filtro de datos derivados como se muestra en la figura 21, por medio de la cual se calculó la rugosidad superficial (S_a) en un área de $25\mu\text{m}^2$.

En la imagen se puede ver las micrografías para: Aluminio sin pulir $S_a=3.5546\text{nm}$ (figura 21a), aluminio pulido con líquido abrasivo $S_a=2324.5\text{nm}$ (Figura 21b), aluminio pulido con papel No.2500 $S_a=6.6368\text{nm}$ (Figura 21c) y aluminio pulido con felpa $S_a=2193.6\text{pm}$ (Figura 21d). De acuerdo a los valores de rugosidad de cada una de las muestras, se determinó que todos los substratos de aluminio debían ser pulidos con felpa.

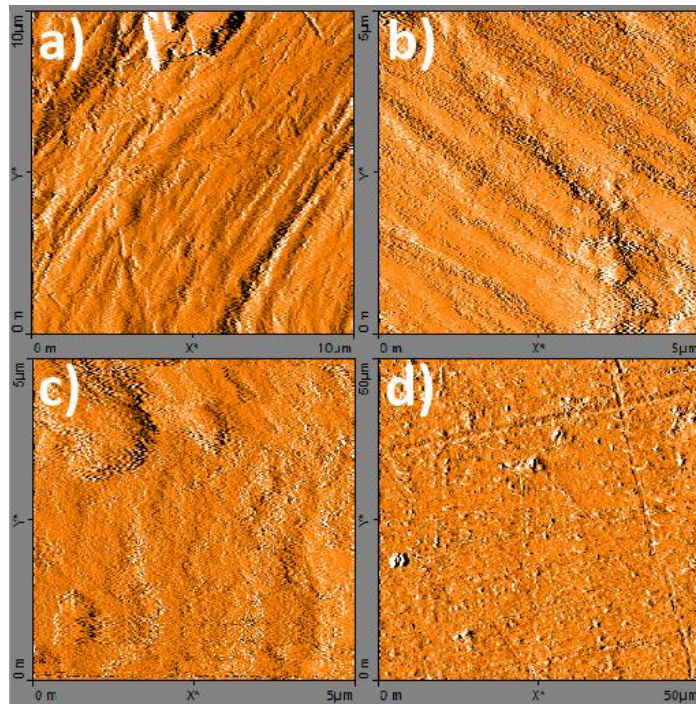



Figura 21 a) Aluminio sin pulir, b) Aluminio pulido con líquido abrasivo, c) Aluminio pulido con papel abrasivo No.2500, d) Aluminio pulido con felpa

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

Para los substratos de vidrio también se le realizó microscopía AFM con filtro de datos derivados para observar su superficie y calcular su rugosidad, como se muestra en la figura 22. La rugosidad en este substrato arrojó como resultado un $S_a=643.2\text{pm}$ en un área 25pm^2 .

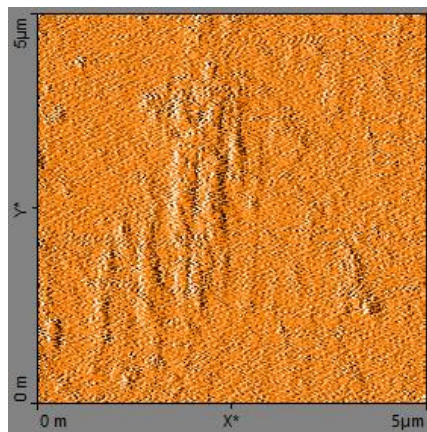



Figura 22 Substrato de vidrio

4.1 Resultados y análisis SEM

4.1.1 Análisis por microscopía SEM del Método 1 – Llama

La muestra de referencia vista por microscopía SEM, Figura 23a y b, debido a la acción del atomizado, revela la formación de micro y nano esferas de Zn embebidas en la mezcla que contiene los disolventes acetona (C_3H_6O), tolueno (C_7H_8) y xileno (C_8H_{10}) que hacen parte del 7% restante del spray, los cuales se evaporan a temperatura ambiente. En la figura 23c y d, se observa el espesor de capa con un promedio de $21.72\ \mu\text{m}$. Las muestras A_2P_10 y A_2P_30, Figura 24a y b, 24c y d respectivamente, del método de llama vistas por microscopía SEM, revelan una mínima formación de nanoalambres, lo que demuestra que la temperatura de 320°C y el tiempo a la que fue sometida la película de Zn, no fueron suficientes para la proliferación de nanoestructuras.

 Institución Universitaria	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

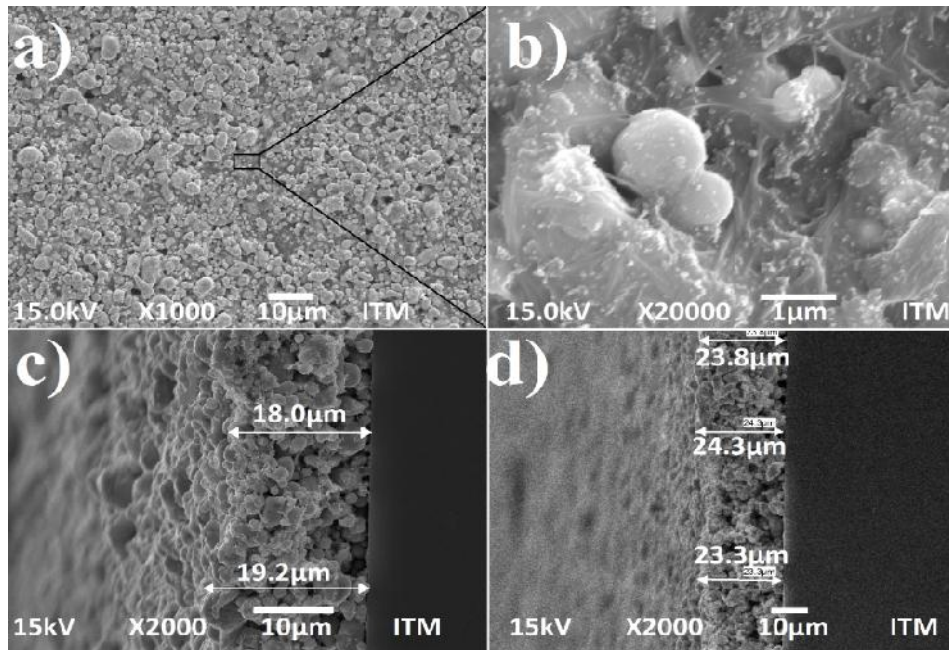


Figura 23 Referencia, a) X1000 b) X20000 c) y d) Espesor película

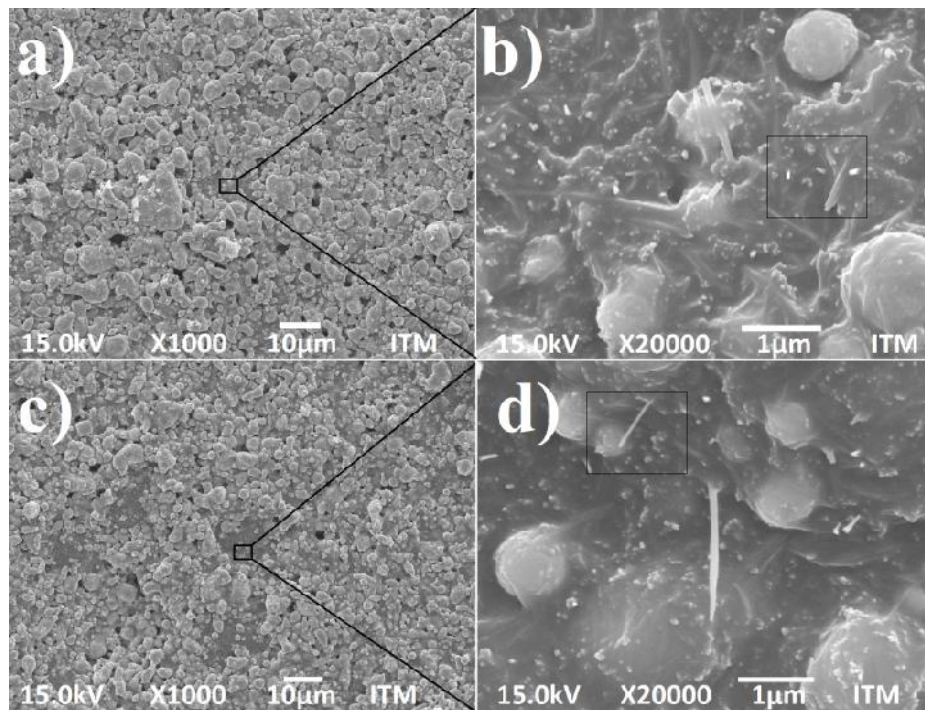



Figura 24 Método llama, a) A_2P_10 X1000, b) A_2P_10 X20000, c) A_2P_30 X1000 y d) A_2P_30 X20000

 Institución Universitaria	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

4.1.2 Análisis por microscopía SEM del Método 2 – Horno

Las muestras A10_1P_350 y A30_2P_400, Figura 25a y b, 25c y d respectivamente, del método de llama vistas por microscopía SEM, revelan un comportamiento similar al método anterior, mínima formación de nanoesferas y nanoalambres, lo que confirma que las temperaturas y el tiempo a la que fue sometida la película de Zn, no son los correctos, además se concluye que el número de capas de zinc es irrelevante y se pueden seguir desarrollando las pruebas solo con una.

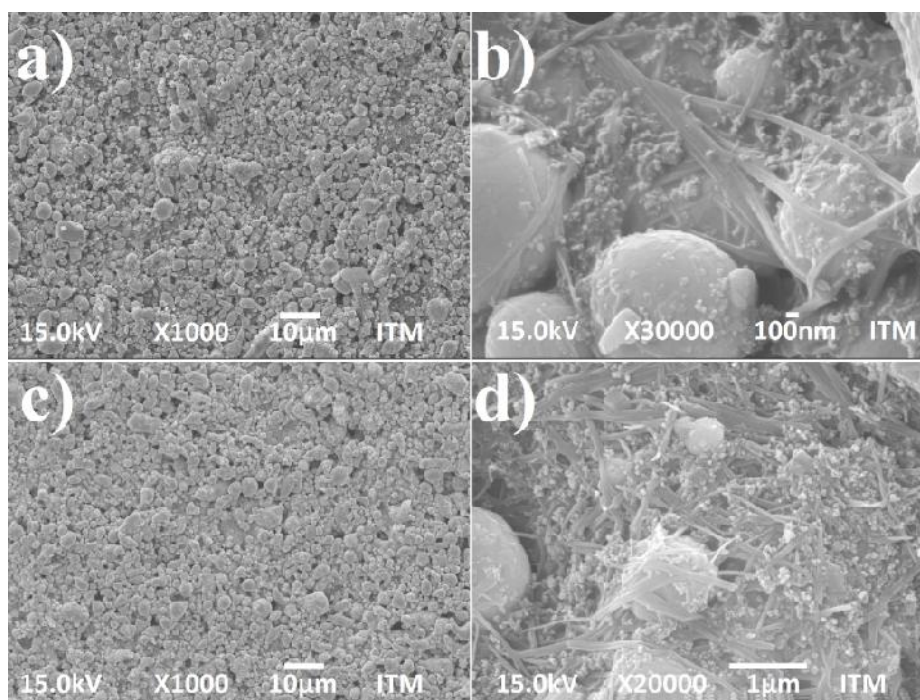



Figura 25 Método Horno, a) A10_1P_350 X1000, b) A10_1P_350 X30000, c) A30_2P_400 X1000 y d) A30_2P_400 X20000

 Institución Universitaria	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

4.1.3 Análisis por microscopía SEM del Método 3 – Etanol

Las muestras A_FE_350 y A_FE_450, Figura 26a y b, 26c y d respectivamente, del método de etanol vistas por microscopía SEM, revelan un comportamiento un poco diferente a los métodos anteriores, mínima formación de nanoestructuras y grupos aislados de microestructuras con formación tipo Blenda de zinc con empaquetamiento cúbico compacto (ECC), nuevamente las temperaturas y el tiempo a la que fue sometida la película de Zn, parecen no ser los correctos para la generación de nanoestructuras de ZnO.

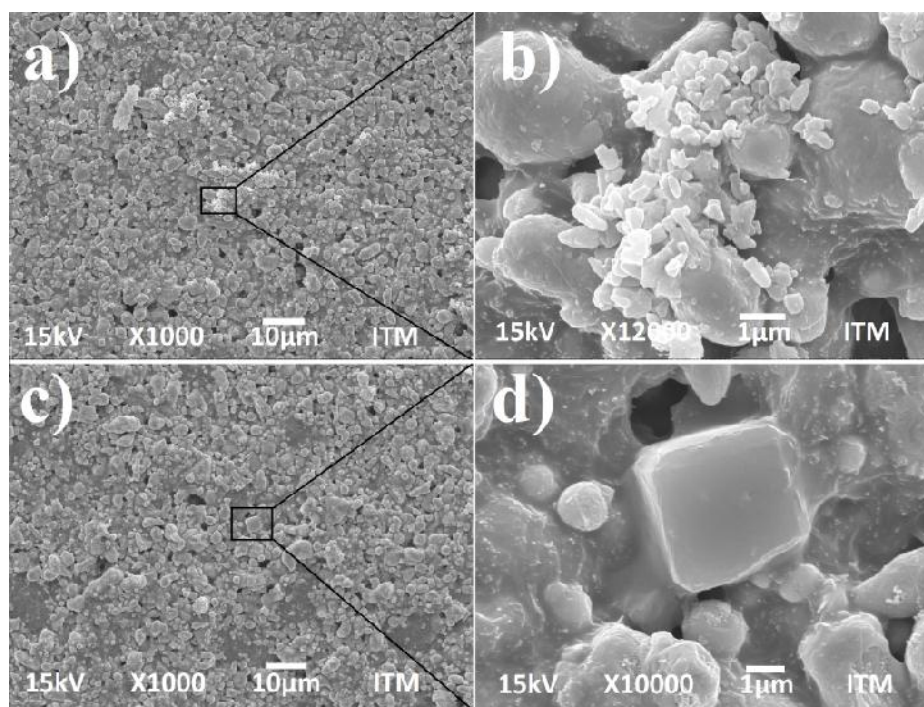



Figura 26 Método Etanol, a) A_FE_350 X1000, b) A_FE_350 X12000, c) A_FE_450 X1000 y d) A_FE_450 X10000

 Institución Universitaria	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

4.1.4 Análisis por microscopía SEM del Método 4 – Pintura en Caliente

Las muestras A_HP_400 y G_HP_650, Figura 27a y b, 27c y d respectivamente, del método de Pintura en Caliente vistas por microscopía SEM, revelan un comportamiento similar al método Etanol, generando formaciones tipo blenda en muy pocas concentraciones, a pesar de que las temperaturas fueron incrementadas, se observan muy pocas formaciones de nanoestructuras. El tiempo se conservó igual (10min), lo que sugiere que debe ser ampliada la exposición de las películas en las temperaturas planteadas en los diseños de experimento posteriores para promover la formación de nanoestructuras de ZnO.

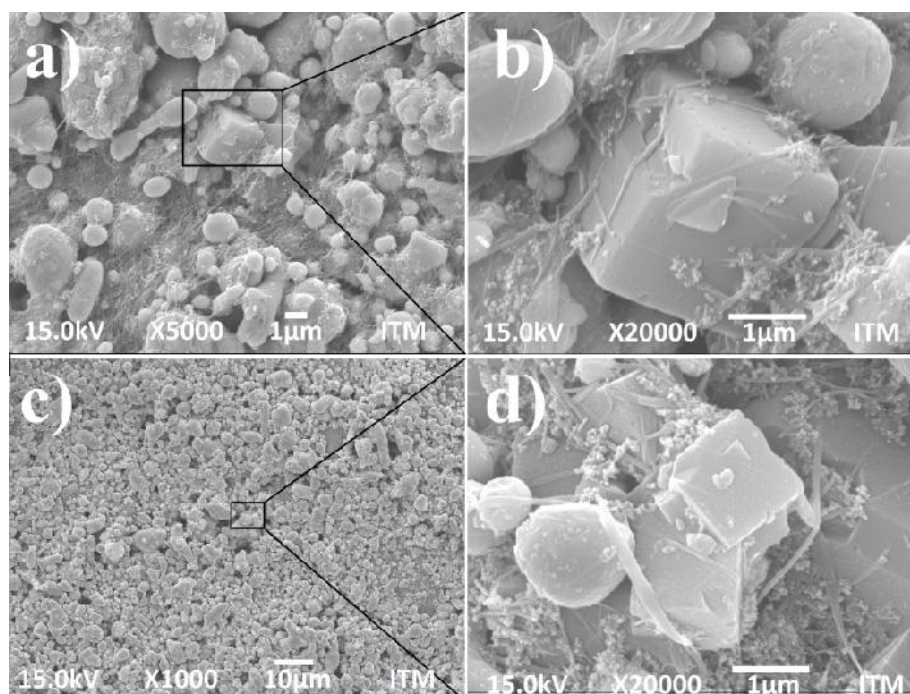



Figura 27 Método Pintura en Caliente, a) A_HP_400 X5000, b) A_HP_400 X20000, c) G_HP_650 X1000 y d) A_HP_650 X20000

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

4.2 Análisis por XRD

4.2.1 XRD 4 Métodos Iniciales

La microscopía SEM reveló muy pocos cambios a nivel morfológico de la nanoestructura en la superficie de la capa de Zinc, a continuación se muestra el análisis por difracción de rayos x, Figura 28, los cuales confirmaron que no hubo formación de ZnO en ninguno de los 4 métodos.

Basados en la Web rusa de estructuras cristalinas <http://database.iem.ac.ru/>, se observa que el Zn no sufrió alteraciones, de hecho la gráfica muestra que la capa es 100% Zn; los planos que se observan de aluminio, están presentes debido a que las muestras analizadas lo tenían como sustrato, lo que deja como experiencia seguir analizando las que tienen al vidrio como sustrato para que no interfiera en el análisis al este ser amorfo.

Se replantearon los diseños de experimento, aplicando solo una capa de Zinc, aumentando la exposición del Zinc a temperaturas más elevadas y con mayor tiempo, como se muestra en los diseños de experimento de la Tabla 6 y Tabla 7. Partiendo de las experiencias con los métodos pasados, se seleccionó el Método Horno, pues fue en este, donde se tuvo un mejor control de las condiciones ambientales y experimentales.

En estas nuevas muestras solo se procedió con el análisis XRD para confirmar uno de los objetivos del proyecto que es la formación de ZnO, una vez confirmado 100% ZnO en el método horno 2, se procedió con el análisis por microscopía SEM.

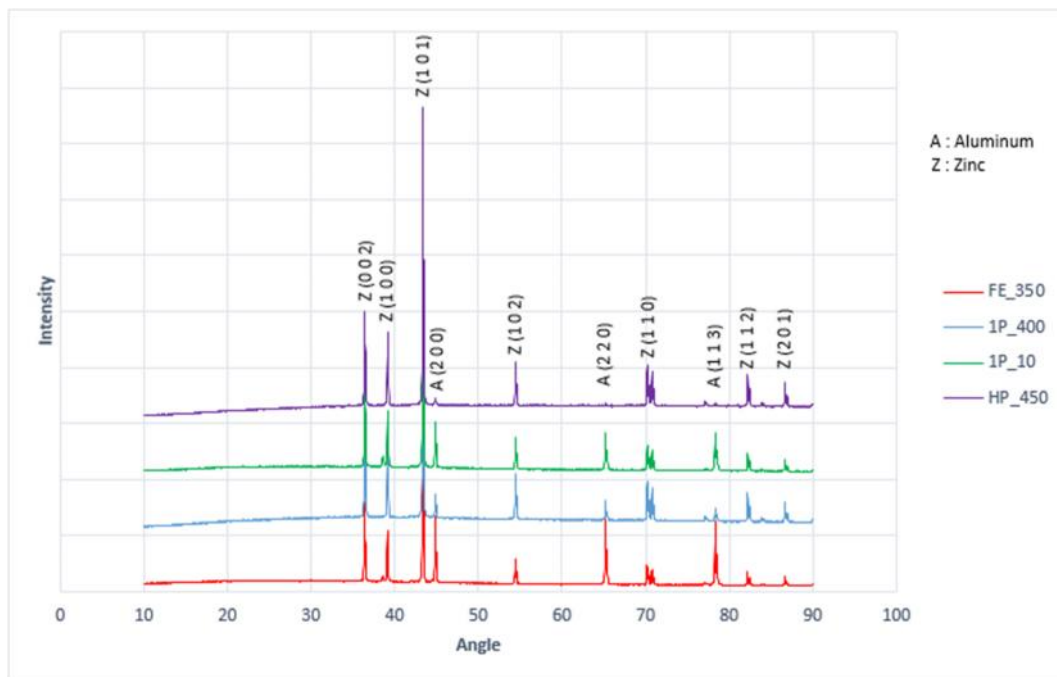


Figura 28 Análisis XRD 4 métodos

Tabla 6. Diseño de experimento Método Horno 2

Tipo Substrato	Distancia Aerosol[cm]	No. pases Aerosol	t. Horno [min]	T. Horno [°C]	Nombre Muestra
Aluminio	20	1	30	500	AF_500
Aluminio	20	1	30	550	AF_550
Aluminio	20	1	30	600	AF_600
Aluminio	20	1	30	650	AF_650
Vidrio	20	1	30	500	GF_500
Vidrio	20	1	30	550	GF_550
Vidrio	20	1	30	600	GF_600
Vidrio	20	1	30	650	GF_650


 Institución Universitaria	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22


Tabla 7. Diseño de experimento Método Horno 3

Tipo Substrato	Distancia Aerosol[cm]	No. pases Aerosol	t. Horno [h]	T. Horno [°C]	Nombre Muestra
Acero	20	1	1	750	SF_1
Acero	20	1	1.5	750	SF_1.5
Acero	20	1	2	750	SF_2
Acero	20	1	2.5	750	SF_2.5
Acero	20	1	3	750	SF_3
Acero	20	1	3.5	750	SF_3.5
Vidrio	20	1	1	750	GF_1
Vidrio	20	1	1.5	750	GF_1.5
Vidrio	20	1	2	750	GF_2
Vidrio	20	1	2.5	750	GF_2.5
Vidrio	20	1	3	750	GF_3
Vidrio	20	1	3.5	750	GF_3.5

4.2.2 Análisis por XRD a los Métodos Horno 2 y 3

Como se observa en la figura 29, del el Método Horno 2, el análisis XRD muestra que las modificaciones a la temperatura y el tiempo generaron buenos resultados en cuanto a la formación del ZnO; aparecen 6 planos de ZnO y 7 de Zn.

El substrato de aluminio deja de ser útil para la investigación, pues su punto de fusión es a 660°C, en este método la temperatura ascendió hasta 650°C y se vio afectada su estructura superficial, lo que conllevó a que en el siguiente proceso se descartara y solo se trabajara con vidrio y láminas de acero templado en los cuales su punto de fusión es más elevado.

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

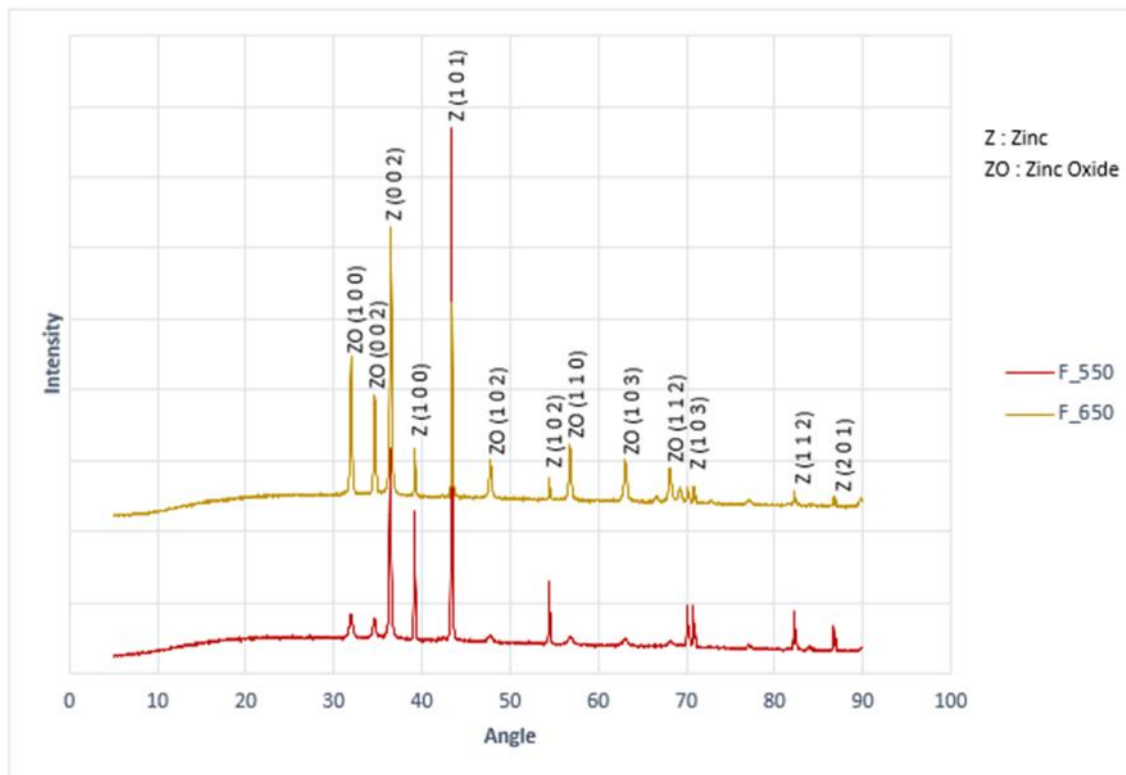



Figura 29 Análisis XRD Método Horno 2

Finalmente en el análisis XRD del Método Horno 3, presenta los resultados esperados y se cumple con uno de los objetivos cruciales de la investigación, 100% ZnO en las muestras de 1.5h y 3.0h, a una temperatura constante de 750°C como se muestra en la Figura 30.

Los doce planos principales corresponden al espectro de Zincita u Óxido de Zinc (ZnO) de la tarjeta No. 5364 de la Web rusa nombrada con anterioridad.

A partir de ahora las pruebas se vuelcan al análisis SEM de nanoestructuras en las muestras del método horno 3 y a las pruebas piezoeléctricas de las láminas de acero con el recubrimiento de 100% ZnO.

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

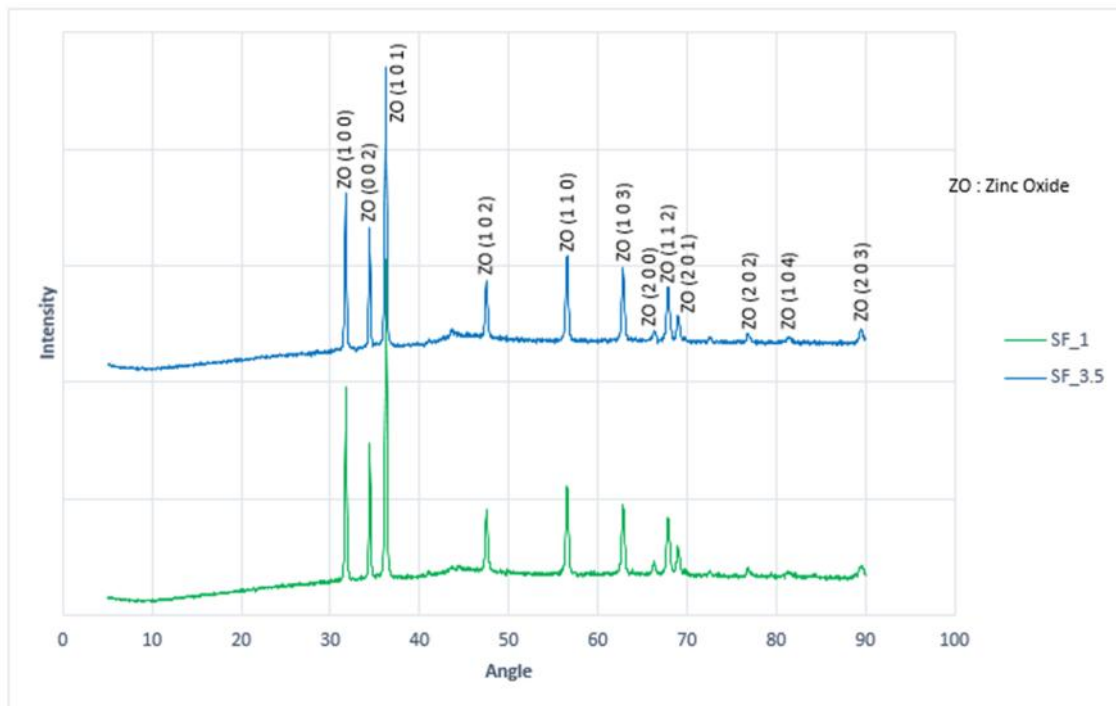



Figura 30 Análisis XRD Método Horno 3

4.2.3 Análisis por SEM al ZnO formado en el Método Horno 3

Las imágenes SEM, nos permiten confirmar la formación de nanoalambres con estructura Wurtzita (Hexagonal) como se muestra en la Figura 31, que no tienen una dirección homogénea debido a las esferas de Zn depositadas por spray pero que al cubrir la mayor parte de la superficie de la capa, nos permitieron continuar con las pruebas piezoeléctricas donde se comprobó esta propiedad como nanogenerador de voltaje.

 Institución Universitaria	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

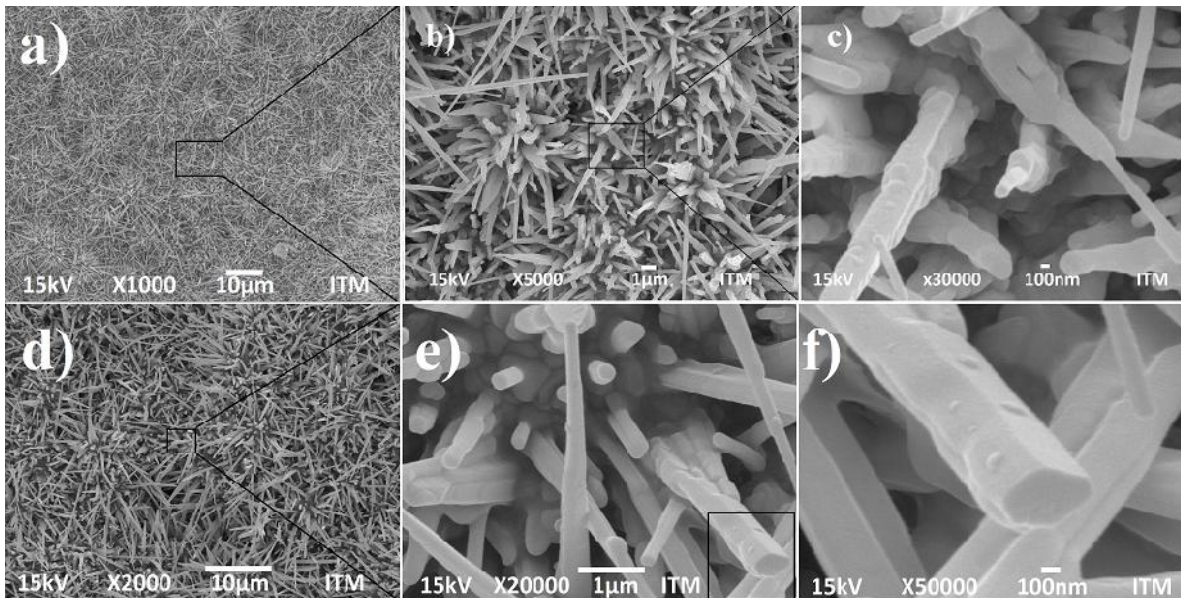



Figura 31 Método Horno 3, a) SF_1.5 X1000, b) SF_1.5 X5000, c) SF_1.5 X10000, d) SF_3.0 X2000, e) SF_3.0 X20000 y f) SF_3.0 X50000

En la medición de propiedades piezoeléctricas se registraron los siguientes picos máximos de voltaje:

- Para el balín de 3/16" (Voltajes amplificados 25.7 veces)
8.0V a 10cm y 10.20V a 20cm de altura como se muestra en la Figura 32.
(Picos de voltajes sin amplificación de 311mV a 10cm y 397mV a 20cm)
- Para el balín de 1/4" (Voltajes amplificados 25.7 veces)
14.91V a 10cm y 17.00V a 20cm de altura, como se muestra en la Figura 33.
(Picos de voltajes sin amplificación de 580mV a 10cm y 661mV a 20cm)

Energía potencial ($E_p = m \cdot g \cdot h$)

- Para el balín de 3/16", donde $m = 0.443g$; $g = 9.8m/s^2$; $h = 10cm$ y $20cm$
 $E_p = 0.000443kg \cdot 9.8m/s^2 \cdot 0.1 = 4.341 \times 10^{-4} J$

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

$$E_p = 0.000443 \text{ kg} \cdot 9.8 \text{ m/s}^2 \cdot 0.2 = 8.68210^{-4} \text{ J}$$

- Para el balín de 1/4", donde $m=1.050\text{g}$; $g=9.8\text{m/s}^2$; $h=10\text{cm}$ y 20cm

$$E_p = 0.001050 \text{ kg} \cdot 9.8 \text{ m/s}^2 \cdot 0.1 = 1.029 \times 10^{-3} \text{ J}$$

$$E_p = 0.001050 \text{ kg} \cdot 9.8 \text{ m/s}^2 \cdot 0.2 = 2.058 \times 10^{-3} \text{ J}$$

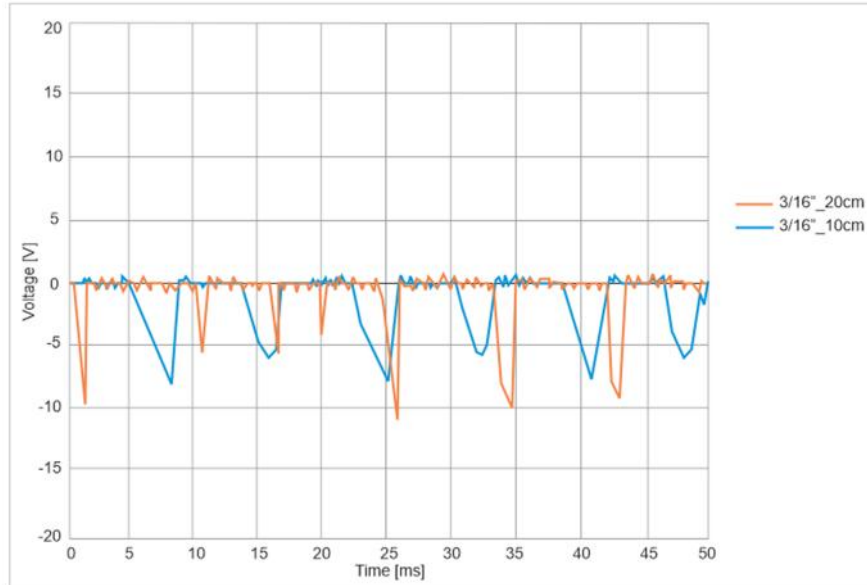
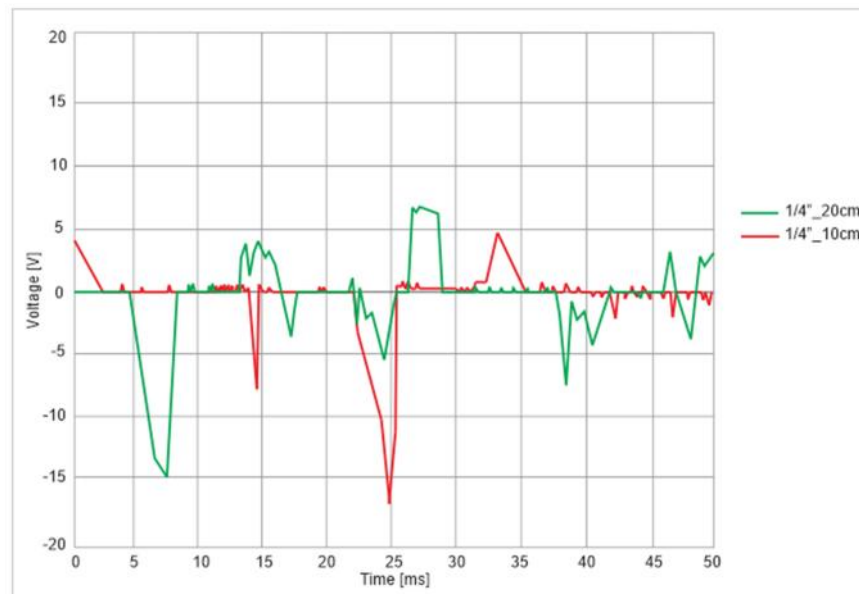


Figura 32 Medición de propiedades piezoeléctricas balín 3/16"




	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

Figura 33 Medición de propiedades piezoeléctricas balín 1/4"

Las gráficas muestran las respuestas típicas del método de medición aplicado. En la figura 34 se puede observar la gráfica obtenida mediante un experimento a condiciones similares (Chen , Xu, Yao , & Shi, 2010) donde la polaridad del pulso eléctrico cambia con la oscilación de la muestra, lo cual indica que la medición proviene de la generación de energía del piezoeléctrico.

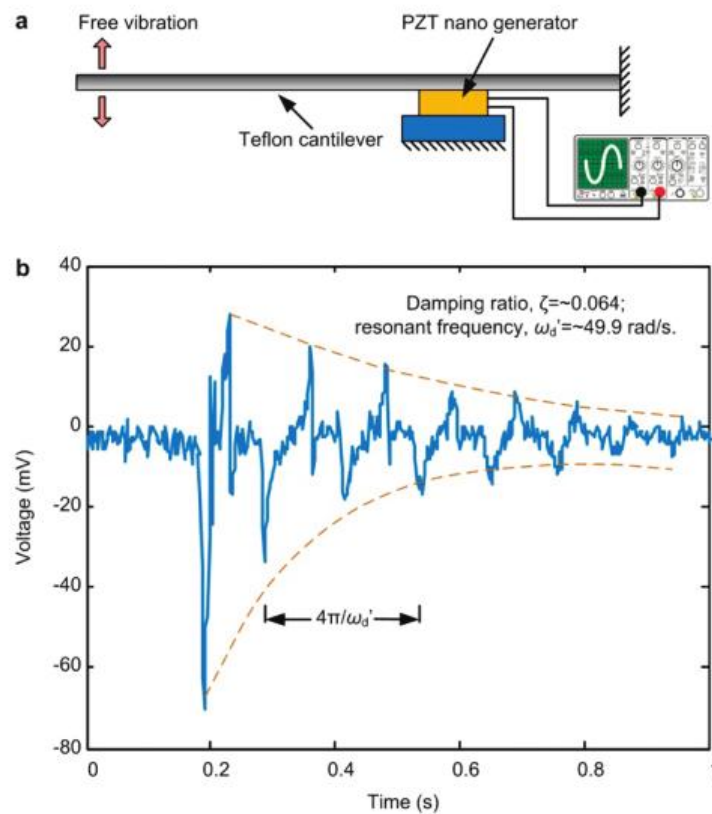



Figura 34 Gráfico de respuesta piezoeléctrica


Diagrama tomado del artículo científico: (Chen , Xu, Yao , & Shi, 2010)

Al comparar con otras investigaciones realizadas donde se alcanzaron máximos de 140mV (Alcántara I, Soto C, & others, 2008) e incluso como el de la figura 34 en el cual se obtuvo un máximo de 70mV se puede decir que los resultados son satisfactorios puesto que los niveles de voltaje obtenidos en nuestro trabajo tuvieron un máximo de 661mV.

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22


5. CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO

- Se han fabricado exitosamente películas de óxido de zinc con propiedades piezoeléctricas mediante la utilización de métodos simples, económicos y escalables.
- Se hizo un trabajo con la evaluación de diversos métodos de manufactura, diseño de experimentos y caracterización de las piezas obtenidas.
- La microestructura evaluada mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, evidenció la presencia de diversas morfologías en la micro y nano escala, tales como tipo blenda y nanoalambres.
- De los análisis de piezoelectricidad, se tiene que el mayor voltaje (661mV), se produce a una altura de 20cm con una energía potencial del balón de ¼" de $2.058 \times 10^{-3} J$.
- Se obtuvieron respuestas en voltaje a impulsos mecánicos (piezoelectricidad), en ambas gráficas las respuestas muestran el comportamiento típico de la oscilación transitoria del trampolín después de haber sido excitado al impulso.
- En todos los casos las muestras se sometieron a tratamiento térmico, solo presentando excelentes resultados el método del horno 3 a una temperatura constante de 750°C y tiempos de 1 a 3.5h.
- Falta caracterizar muestras sometidas a tratamiento térmico sin presencia de oxígeno para comparar las formaciones de nanoestructuras y su piezoelectricidad.
- La continuación de este trabajo optimizará el método de obtención de ZnO para películas más sensibles al impulso mecánico.


	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

6. REFERENCIAS

- Dang, W., Fu, Y., & Luo, J. (2007). Deposition and characterization of sputtered ZnO films. *ScienceDirect*, 88-93.
- Alcántara I, S., Soto C, B. S., & others. (2008). Películas de ZnO piezoeléctricas depositadas por Spray Pirolisis US. ©*Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 6-9.
- Bárcena Millán, A. I. (2010). *Proyecto de Síntesis y Caracterización de Partículas Nanoestructuradas del sistema Gd₂-xEu_xO₃ con un porcentaje atómico de 1% en europio y del sistema Gd₂O₃*. Madrid: Universidad Carlos III.
- Chen , X., Xu, S., Yao , N., & Shi, Y. (2010). Nanogenerator for Mechanical Energy Harvesting Using PZT Nanofibers. *NanoLetters*, 2133-2137.
- Culcasi, J. D., Elsner, C. I., & Di Sarli, A. R. (2009). Effect of zinc crystals size on galvanized steel deformation and electrochemical behavior. *SciELO*.
- DiMelo, F., Bilodeau, S., & Buskirk, V. (1999). *E.U Patente nº US 5972430 A*.
- Ebrahimi, H., Yaghoubi, H., Giammattei, F., & Takshi, A. (2014). Electrochemical Detection of Piezoelectric Effect from Misaligned Zinc Oxide Nanowires Grown on a Flexible Electrode. *Electrochimica Acta*, 435-441.
- Española, Real Academia. (28 de 09 de 2015). *Diccionario RAE*. Obtenido de <http://lema.rae.es/drae/?val=Zinc>
- Filipovic, L., Selberherr, S., & others. (2013). Modeling Spray Pyrolysis Deposition. *Proceedings of the World Congress on Engineering 2013 Vol II*, London, U.K.
- Hartnagel, H., Dawar, A., & Others. (1995). *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing.
- Henao Granada, V. (2010). *Produccion y caracterizacion de peliculas semiconductoras de ZnO sobre sustratos de vidrio por la técnica de baño químico*. Manizales: Universidad nacional de Colombia.
- Housecroft, C. E., & Sharpe, A. G. (2006). *Química Inorgánica 2ª Edición*. Madrid: Pearson Prentice Hall.

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

- Kang, Y., & Park, S. (1995). A high-volume spray aerosol generator producing small droplets for low pressure applications. *Journal of Aerosol Science* 26, 1131-1138.
- Khanlary, M. R., Vahedi, V., & Reyhani, A. (2012). Synthesis and Characterization of ZnO Nanowires by Thermal Oxidation of Zn Thin Films at Various Temperatures. *Molecules*, 5021-5029.
- Li, Z., Yang, R., Yu, M., & others. (2008). Cellular Level Biocompatibility and Biosafety of ZnO Nanowires. *The journal of Physical Chemistry C*, Published on web.
- Lokhande, C., Gondkar, P., & others. (2008). CBD grown ZnO-based gas sensors and dye-sensitized solar cells. *ELSEVIER*, 1-8 .
- Ministerio de minas y energía. (2014). Así es la minería. *Colombia Minera*, 14.
- Mitra, A., Chatterjee, H., & Maiti, H. (1998). Chemical deposition of ZnO films for gas sensor. *Mater.Sci*, 441-445.
- Okuyama, K., & Lenggoro, W. (2003). Preparation of nanoparticles via spray route. *Chemical Engineering Science* 58, 537-547.
- Özgür, Ü., Alivov, Y., Teke, L., & others. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 98, Web.
- Raghupathi, K., Koodali, R., & Manna, A. (2011). Size-Dependent Bacterial Growth Inhibition and Mechanism of Antibacterial Activity of Zinc Oxide Nanoparticles. *Langmuir*, 4020-4028.
- Silva Rodriguez, F. (2012). *Tecnología Industrial I*. Madrid: S.A. MCGRAW-HILL / INTERAMERICANA DE ESPAÑA.
- Survey, United States Geological. (19 de 06 de 2015). *La producción de zinc en el mundo*. Obtenido de <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc/mcs-2015-zinc.pdf>
- Veloso Maciel, A., Nova Mussel, W., & Duarte Pasa, V. (2010). A Novel Synthesis of Nanostructured ZnO via Thermal Oxidation of Zn Nanowires Obtained by a Green Route. *Materials Sciences and Applications I*, 279-284.
- von Ardenne, M. (1938). Das Elektronen-Rastermikroskop. *Springer*, 553-572.

	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01-22

Wang, H., & Ruda, H. (2010). A study of the growth mechanism of CVD-grown ZnO nanowires. *J Mater Sci*, 1014-1019.

Wang, Z. L., & Song, J. (2006). Piezoelectric Nanogenerators Based. *Science*, 242-245.

FIRMA ESTUDIANTES Sergio Andrés CL
Sergio A. Echeverri

FIRMA ASESOR Henry A Colorado (Universidad de Antioquia)



Robison Buitrago (Instituto Tecnológico Metropolitano)




FECHA ENTREGA: _____

FIRMA COMITÉ TRABAJO DE GRADO DE LA FACULTAD _____

RECHAZADO ___ ACEPTADO ___ ACEPTADO CON MODIFICACIONES _____

ACTA NO. _____

 Institución Universitaria	INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 089
		Versión	03
		Fecha	2015-01- 22

FECHA ENTREGA: 08/10/2015

FIRMA CONSEJO DE FACULTAD _____

ACTA NO. _____

FECHA ENTREGA: _____