

# Tesis Bebé

## 0.1. Resumen

Este trabajo se centra en el diseño de un sistema de rocío pirolítico ultrasónico automatizado para elaborar películas delgadas de semiconductores de área grande, 21.0 cm x 21.0 cm, proceso que se ha usado ampliamente para la elaboración de dichos materiales, a nivel laboratorio, en superficies pequeñas, en donde ha demostrado tener la versatilidad de escalamiento hacia áreas grandes, característica que motivo la realización de este trabajo.

Considerando los requerimientos propios de un sistema de rocío pirolítico que incluyen entre otras cosas, la boquilla de aspersión para producir el rocío con base en una solución química líquida, plancha calefactora que proporciona la temperatura requerida para el proceso pirolítico a través del cual se obtiene el crecimiento de una película delgada, y el confinamiento o campana que permita la extracción aislada de los gases de desecho. En este trabajo se diseñó el sistema mecánico que permite mover en un plano horizontal, un conjunto de cabezas de aspersión que están montadas en un perfil rectangular metálico que desde el punto de vista estructural funcionara como una trabe de soporte mecánico. Para esto, dentro de la oferta comercial de boquillas aspersoras se seleccionó aquella que produce un patrón de rocío de forma plana rectangular con un ancho de 1.0 cm y una longitud de 15.0 cm, que se obtienen a una distancia de 30.0 cm del punto de eyección del rocío.

Con base en la selección de las cabezas de aspersión para producir una zona de rocío uniforme y cubrir una distancia de 20.0 cm, se seleccionaron dos boquillas aspersoras. La trabe metálica se diseñó con un canal que permite mover manualmente las dos boquillas, y a ésta, se le diseñó un sistema de rodamiento, colocado en sus extremos, el cual se monta en dos vigas de soporte metálico para permitir el desplazamiento de ella en el plano de movimiento determinado por las dos vigas. El movimiento de la trabe en dicho plano se realiza con un motor a pasos, el cual es controlado a través de un programa de cómputo. Este programa de cómputo incluye la variable que permite desplazar la trabe a criterio del requerimiento de crecimiento de los materiales.

El diseño, incluye un interruptor de retorno en cada uno de los extremos de las vigas el que, que permite cambiar la polaridad eléctrica hacia el motor haciendo que gire en sentido contrario al que traía al llegar a cualquiera de los extremos; de esta manera, cuando se inicia el proceso de crecimiento, el motor hace que la trabe se desplace en una dirección, a la velocidad predeterminada por el proceso de rocío pirolítico, llegue al extremo de la viga, golpee al interruptor,

se cambie la polaridad, el motor gira en sentido contrario y la trabe regresa al punto inicial, llegue al extremo de la viga en donde esta el otro interruptor de retorno, se cambie la polaridad, el motor gire en sentido contrario y la trabe se desplace en el otro sentido; y así sucesivamente hasta el tiempo que se requiera para obtener el espesor del material buscado. Este tiempo de depósito también es una variable que se introduce al programa de cómputo que controla el movimiento de la trabe.

El diseño mecánico-eléctrico del sistema propuesto permite mover de manera controlada las boquillas de aspersion en un plano horizontal a criterio del operador. Las variables de control de movimiento están íntimamente relacionadas con el proceso fisicoquímico de la pirólisis de una sustancia, la cual es única para cada material que se quiera elaborar.

Este diseño se pretende construir e implementar en el IER- UNAM para el crecimiento de películas delgadas semiconductoras para su uso en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos llamadas comunmente: celdas solares; y puede proporcionar la pauta para obtener un escalamiento a superficies mayores que la aquí considerada.

## 0.2. Introducción

El poder del sol es prácticamente ilimitado, su energía llega a la superficie terrestre con tal magnitud que, en una hora, se recibe prácticamente toda la energía que se consume en un año. Una de las formas más elegantes de usar la energía solar es mediante el efecto fotovoltaico a través del cual ella es transformada en electricidad del tipo corriente directa, sin ningún proceso intermedio. Para esto se requiere que la luz solar sea absorbida en un dispositivo optoelectrónico en donde se realice el efecto fotovoltaico. La unidad mínima de conversión fotovoltaica se llama celda solar. La conversión fotovoltaica se realiza sin movimiento, en consecuencia no se produce ruido; no consume combustibles fósiles y por lo tanto no generan gases de efecto invernadero; y además se realiza de manera confiable y segura.

Considerando los problemas energéticos actuales y dado que se tienen problemas socio-económicos en el abasto de combustibles fósiles, y tomando en cuenta que más de 75 por ciento de la electricidad [Nicholas Apergis \(2010\)](#) es producida por ellos, propiciando los grandes problemas de contaminación ambiental, la búsqueda de formas alternativas de generar electricidad para nuestro consumo diario, de manera que la generación de energía sea menos contaminante, ha llevado a considerar a la conversión fotovoltaica como una alternativa para la diversificación de energía que nuestro país requiere.

Una celda solar es un dispositivo optoelectrónico que se construye al unir dos materiales semiconductores con diferente conductividad eléctrica, uno negativo (tipo N) y el otro positivo (tipo P), creándose el concepto de unión N-P, la cual crea un campo eléctrico interno. Generalmente la luz incide sobre la capa N, pasando a través de ella y absorbiéndose mayoritariamente en la capa P; y en ésta, la energía de la luz del sol (fotones) es absorbida por electrones de valencia que, al capturar la energía de los fotones, rompen su enlace llevándolo a un estado de conducción, dejando un espacio vacío o hueco, dando lugar a la creación o fotogeneración de un par electrón-hueco. El electrón fotogenerado se difunde hacia la región en donde radica el campo eléctrico interno y es arrastrado hacia la capa N acumulándose en ésta y creando un potencial negativo [Aberle \(2009\)](#). De la misma manera los huecos se difunden hacia la parte trasera del semiconductor P creándose un potencial positivo. Así aparece en los extremos de la unión N-P una diferencia de potencial fotogenerada la cual subsiste siempre y cuando la unión este recibiendo radiación solar. Si a las terminales de la unión N-P se conecta una resistencia eléctrica cerrando el

circuito, la diferencia de potencial fotogenerada enviará una corriente eléctrica hacia la resistencia en donde se produce trabajo eléctrico: si la resistencia es un foco, éste se encenderá mostrando la evidencia física del efecto fotovoltaico. La figura 1. muestra un diagrama esquemático de un corte transversal para una celda solar.

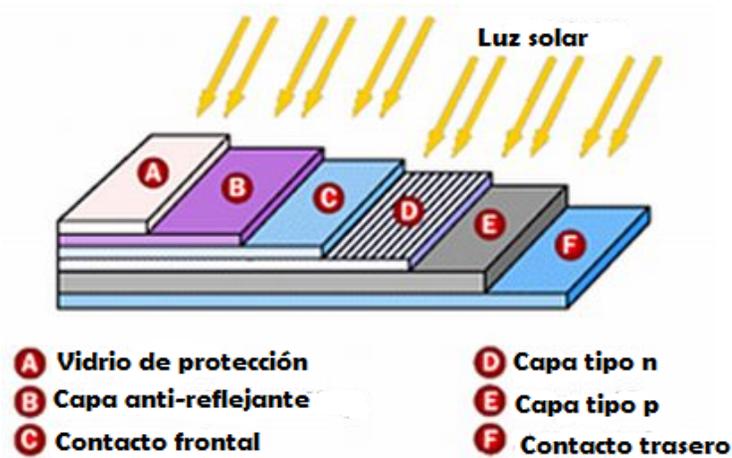


Figura 1: Corte transversal de una celda solar

La capa P en una celda solar recibe el nombre de absorbedor-generador, ya que es la responsable del proceso de fotogeneración, mientras que la capa N recibe el nombre de colector-convertidor o como se le llama comúnmente, el emisor. Es claro que para que se lleve a cabo el efecto fotovoltaico en una unión N-P la luz solar debe ser absorbida y los portadores fotogenerados tienen que ser colectados en contactos metálicos para que puedan ser extraídos hacia el exterior y que realicen trabajo eléctrico en una resistencia. Así que una celda solar además de estar constituida por la unión N-P debe tener un recubrimiento antirreflector que minimice la reflexión por donde incide la luz a la celda solar, rejillas metálicas colectoras o contactos conductores transparentes que permitan la recolección de los generados fotogenerados y contactos metálicos puestos en la capa trasera que permitan instalar las terminales metálicas del circuito de salida en la celda solar .

Ya que la potencia eléctrica que genera una celda solar es pequeña [HSW \(2015\)](#), del orden de unos cuantos Watt (valor máximo actual de 5 Watt), estas se conectan en serie o en paralelo para tener un nuevo dispositivo llamado módulo fotovoltaico, cuya potencia depende del número de celdas que lo integra . El módulo fotovoltaico esta constituido por un súper estrato y polímeros que al

laminarse al vacío evitan la interacción del ambiente con las celdas solares. Dado que el producto de la conversión fotovoltaica es energía eléctrica, el costo de ella esta asociada con el costo en la fabricación de las celdas solares, y así mismo, en el costo para la elaboración asociado a los materiales y el costo al proceso de fabricación de los mismos.

Las tecnologías fotovoltaicas disponibles comercialmente están basadas en los siguientes semiconductores: silicio cristalino y películas delgadas de silicio amorfo, telurio de cadmio, cobre indio galio selenio, y arsenuro de galio; todas ellas con diferentes procesos de elaboración, siendo éstos químicos físicos y fisicoquímicos, los cuales impactan en el costo de elaboración del dispositivo fotovoltaico.

El impulso más grande para la investigación y desarrollo de celdas solares durante las últimas tres décadas ha sido encaminado a reducir el costo de la electricidad generada, el cual es una consecuencia directa de los costos de producción asociados en la elaboración de éstas. Aunque la reducción de costos que se ha observado en los módulos fotovoltaicos basados en el semiconductor silicio cristalino están directamente relacionados con la alta producción de ellos (del orden de 50,000 MW producidos en el 2015 [Hoffmann \(2006\)](#)), no están correlacionados con una reducción en el costo del proceso de fabricación. Por lo anterior, en un esfuerzo por reducir los costos de elaboración se han buscado tecnologías para la elaboración de películas delgadas semiconductoras, que puedan jugar con el rol de absorbedor, generador, capa ventana o emisor, recubrimientos antirreflectores, contactos conductores transparentes; todas ellas con procesos más económicos, requiriendo menos material para la elaboración del semiconductor y que pueden ser procesados en sustratos más delgados y de menor costo. Las metodologías que se han implementado para la reducción de los costos en el proceso de elaboración están encaminados en dos aspectos importantes:

a)Energéticos.- Se buscan materiales semiconductores que sean abundantes en la naturaleza, no estratégicos, no contaminantes y que en el proceso de conversión se tenga la mayor eficiencia; en concreto es incrementar la eficiencia de conversión usando materiales semiconductores económicos.

b)Proceso industrial.- Que el proceso de elaboración de los semiconductores que formen al dispositivo fotovoltaico tienen que ser sencillos y no demandantes energéticos tal que los tiempos de retorno de la energía sean los menores posibles.

Otro aspecto importante es la cantidad de materia que se requiere para el dispositivo, la cual está muy relacionada con las características ópticas del material semiconductor [Sapoval y Hermann \(1995\)](#). Un material semiconductor que presente un coeficiente de absorción alto (mayor de  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) requerirá de un espesor delgado, del orden de una micra, para absorber el 100 por ciento de la luz solar; mientras que un material que presente un coeficiente de absorción bajo (menor de  $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ), requerirá de un espesor grueso, del orden de 300 micras, como es el caso de la tecnología de silicio cristalino. Por lo anterior se sigue manteniendo el interés en el desarrollo de celdas solares de bajo costo buscando materiales en película delgada con procesos de fabricación simples y no demandantes energéticos.

En la actualidad existen diversas técnicas para fabricar celdas solares de película delgada, en general se pueden separar en dos categorías: Deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés), en la cual se tienen precursores del material a depositar enlazados con alguna molécula orgánica, generalmente, la cual es separada aplicando energía térmica o luminosa para formar el compuesto que se aplica al sustrato. Deposición física de vapor (PVD por sus siglas en inglés) que consiste en aplicar energía térmica o plasma a un blanco hecho del material a depositar y este viaja hasta chocar con el sustrato formando la película delgada. La técnica adecuada para realizar el depósito de película delgada depende del tipo de material, del espesor requerido y de la pureza, aplicación o área de recubrimiento. Dentro de las primeras técnicas se encuentra el depósito por rocío pirolítico, el cual es muy versátil, ya que se pueden depositar películas delgadas sobre áreas relativamente grandes, lo cual es importante en los procesos de fabricación industrial.

El rocío pirolítico [Perednis y Gauckler \(2005\)](#) es una de las técnicas utilizadas para la fabricación de películas delgadas, el cual consiste en rociar, sobre un sustrato caliente, una solución que contiene los precursores del compuesto a elaborar. Éstos compuestos pueden ser, desde el punto de vista óptico, materiales absorbentes, transparentes, reflejantes o anti-reflejantes; y desde el punto de vista eléctrico, materiales conductores, semiconductores o aislantes. Además, el proceso de rocío pirolítico permite hacer depósitos subsecuentes para la elaboración de las diferentes capas que integran una celda solar evitando la discontinuidad en la elaboración de las uniones.

En el ámbito de investigación se utilizan áreas pequeñas puesto que estas proporcionan las pruebas de concepto que posteriormente permiten el escalamiento

a áreas grandes, lo que implica transferencias de procesos hacia la industria. Dado que en el IER-UNAM se tiene una amplia experiencia en el crecimiento de materiales semiconductores en película delgada mediante el proceso de rocío pirolítico, en donde se han elaborado óxidos metálicos transparentes y materiales absorbentes con características optoelectrónicas adecuadas para su aplicación en celdas solares, en área pequeña. Con ésta técnica se han obtenido materiales semiconductores como óxido de zinc, óxido de estaño, óxido de estaño/indio (ITO), que son óxidos metálicos con alta transparencia óptica y baja resistividad cuyo uso en una estructura fotovoltaica juege en el rol de contactos conductores transparentes (CCT), y en algunos casos también como recubrimientos antirreflejantes. En este trabajo en particular se pretende usar las variables de crecimiento optimizadas a través de dichas experiencias y pasar de una prueba de concepto de area pequeña hacia una prueba concepto de area grande a través del diseño de un nuevo sistema mecánico para el rocío pirolítico en una prueba de concepto de área pequeña, (1.0 cm<sup>2</sup>), hacia una prueba de concepto de área grande (15.0 cm x 15.0 cm)

Considerando lo anterior el presente trabajo se desarrollo con el siguiente:

### **0.3. Objetivo**

Diseñar un sistema mecánico automatizado para el proceso de rocío pirolítico que permita la elaboración de películas delgadas de materiales semiconductores en un área de 15.0 cm x 15.0 cm para su uso en estructuras fotovoltaicas.

### **0.4. Antecedentes**

En el Instituto de Energías Renovables se tiene un laboratorio de rocío pirolítico el cual incluye dos sistemas diferentes: un sistema de rocío neumático y un sistema de rocío ultrasónico.

El área actual de trabajo con la que se han elaborado diferentes películas de semiconductores es de 1.0 cm x 1.0 cm. Dentro de los materiales que se han producido para su aplicación en celdas solares están los sulfuros y selenuros de estaño y los óxidos metálicos basados en estaño, zinc, indio/estaño, que tienen la característica de ser transparente y de alta conductividad.

El sistema de rocío pirolítico neumático que se dispone actualmente consta de una boquilla de pulverización y un calentador resistivo que eleva la temperatura de sustratos hasta 500 °C. El área de crecimiento esta limitada por el área de

la boquilla rociadora la cual abarca una circunferencia con un diámetro de 2 pulgadas a una distancia boquilla-sustrato de 20 cm. Dado que se quiere incrementar el área de depósito, se ha establecido como objetivo diseñar un sistema, el cual, usando una o más boquillas como la que se tiene, o bien el movimiento de una sola boquilla, o bien el movimiento del sustrato, se logre obtener un área de crecimiento que no sea menor a 15.0 cm x 15.0 cm, tamaño máximo que se puede introducir en los sistemas de evaporación térmica que se encuentran en el IER-UNAM

## 0.5. Justificación

Este trabajo busca dar una opción en la investigación y desarrollo de técnicas simples para hacer películas delgadas en áreas relativamente grandes para aplicaciones en celdas solares.

La industria fotovoltaica tiene un crecimiento del 30% anual [Hoffmann \(2006\)](#) debido al rápido incremento en los precios de los combustibles fósiles, la relación directa entre el calentamiento global y la actividad humana, la demanda energética creciente y la capacidad de suministro de energía que tenemos. Esto se traduce en el interés creciente por invertir y crear oportunidades de negocio para la industria fotovoltaica y así incrementar el interés por la investigación y desarrollo de las mismas.

Las películas delgadas se ven como la mejor opción para el crecimiento de las aplicaciones de las celdas solares debido a las características que confieren a los materiales:

- Mejor rendimiento
- Funcionalidad añadida
- Reducción de costos
- Mejoras en la eficiencia del material
- Cualidades técnicas que no se pueden obtener con otros materiales

Además de que las películas delgadas ofrecen un potencial creciente debido a la creación de nuevos productos, la producción de capas nanoestructuradas, conservación de materiales escasos y consideraciones con el medio ambiente, hacen de ellas materiales atractivos tanto para la investigación como para el desarrollo tecnológico.

Para poder obtener un depósito de películas delgadas en áreas grandes, requeridas para aplicaciones más realistas, la fabricación de las películas delgadas se

vuelve mas compleja y requiere de un control más estricto en todo el proceso. Investigar y desarrollar nuevos materiales, así como procesos de manufactura más simple en caso de que sea necesario, es una de los grandes retos a vencer en los laboratorios de investigación; y en nuestro caso el reto es tener un proceso que permita crecer materiales en área grande con el objeto de identificar y establecer mecanismos para escalar a áreas para su aplicación en la industria solar.

El presente trabajo se ha dividido en varios capítulos a saber:

En el Capítulo 1 se tratan los aspectos generales de las películas delgadas y del proceso de rocío que permitan identificar las ventajas y problemáticas de esta técnica hacia un posible escalamiento a área grande. En el Capítulo 2 se presentan las consideraciones de diseño que permiten sustentar la propuesta de este trabajo. En el Capítulo 3 se presentan el diseño conceptual y una descripción de como operará el sistema; y en el Capítulo final se presentan las conclusiones y recomendaciones que deben de considerarse para la construcción del mismo. Al finalizar se proporcionan las referencias bibliográficas correspondientes a la conceptualización de este proceso.

# 1. Capítulo 1: Aspectos generales de películas delgadas y del proceso de rocío pirolítico

## 1.1. Introducción

Por su estado físico los materiales en la naturaleza se presentan en tres formas: sólidos, líquidos y gases, y en algunos casos pueden coexistir combinaciones de estos. Con relación a su comportamiento eléctrico, los materiales se pueden clasificar en conductores, aislantes y semiconductores. Por otra parte, con relación a su interacción con la luz solar, estos pueden ser materiales absorbentes, transmisores o reflectores. Las características anteriores han permitido identificar a algunos materiales para aplicaciones y desarrollo de tecnologías que han propiciado beneficios en la vida cotidiana del ser humano, destacándose sin dudar a los semiconductores que gracias a ellos son el sustento de la industria de la microelectrónica, sin olvidar a los metales y a los aislantes que forman parte integral de dicha industria.

Gracias a la ingeniería de los materiales se han desarrollado un conjunto amplio de materiales semiconductores [BBC \(2016\)](#) y aislantes que son la base del desarrollo optoelectrónico actual, dispositivos en donde se destacan las celdas solares, los diodos luminiscentes, reflectores de calor, filtros ópticos, etc. Gran parte de ellos son fabricados a través de procesos físicos, químicos o una combinación de estos y dependiendo del proceso estos materiales pueden tener una sección transversal gruesa o delgada también ser películas delgadas. Dado que uno de los procesos para elaboración de dichos materiales es el proceso de rocío pirolítico con el cual se producen películas delgadas, en este capítulo se hablará de aspectos generales sobre el concepto de películas delgadas y del proceso de rocío pirolítico.

## 1.2. Películas delgadas

Una película delgada  $\mu\text{m}$  es un material sólido que fue elaborada, fabricada o creada a través de la coalescencia de átomos/moléculas/iones/clúster de especies que se están depositando sobre un sustrato. El concepto no está relacionado con que tan grueso es el material sino, por la manera en que el sólido fue creciendo sobre el sustrato. Es claro que dada la forma de crecimiento de una película delgada esta puede tener espesores desde unos cuantos nanómetros ( $10^{-9}$  m) hasta del orden de milímetros ( $10^{-3}$  m), y sus propiedades físicas (eléctricas,

ópticas, estructurales) están determinadas por la manera en que fue constituido dicho material.

Las películas delgadas pueden ser materiales conductores, aislantes o semiconductores y existe una gama amplia de compuestos (unarios, binarios, terciarios, etc.) que pueden ser fabricados o elaborados mediante procesos fisicoquímicos. Las aplicaciones que tienen en la tecnología moderna son sumamente amplias. Tienen una historia larga y empezaron con usos muy diferentes a los que se les da hoy en día, desde el recubrimiento de la plata y el oro para hacer joyas, hasta distintos metales en capas muy delgadas para hacer armas, hoy en día se utilizan para diferentes cosas, entre ellas las celdas solares.

Una de las aplicaciones actuales de las películas delgadas es para la modificación de propiedades fisicoquímicas de superficies de sólidos, por ejemplo, modificaciones de reflexión óptica (capas antirreflejantes), recubrimientos anticorrosivos, capas pasivadoras, y otras, que están siendo utilizadas prácticamente en todas las áreas de la tecnología, incluyendo la industria automotriz, la aeroespacial, la electrónica, la textil, la energética, la cementera, y la industria de la construcción [Liu \(1999\)](#). Las películas delgadas están siendo usadas para desarrollar o potenciar propiedades funcionales, ya sean físicas, químicas, eléctricas, electrónicas, resistentes a la corrosión, entre otras dependiendo de las propiedades que requiera el material. Prácticamente todos los materiales pueden ser depositados sobre materiales parecidos o completamente diferentes. La cantidad de materiales que se pueden depositar es bastante amplia, e incluye materiales complejos como polímeros.

Todas las propiedades de una película delgada dependen y pueden ser modificadas por el proceso de depósito y no todos los procesos producen materiales con las mismas propiedades, microestructura, morfología de la superficie, propiedades tecnológicas, ópticas, y eléctricas, todas estas dependen del proceso de depósito. Dentro de los procesos más comunes para la elaboración y síntesis de los materiales se encuentran la evaporación térmica, la pulverización catódica, el depósito por baño químico, el depósito por vapor químico, el rocío pirolítico, el depósito por vapor químico asistido por plasma, entre otros. Conforme se encuentran nuevos usos para los materiales, también cambian los procesos de depósito para que los materiales adquieran nuevas y diferentes propiedades, incluso se combinan procesos diferentes, llamados procesos híbridos [Tina, Sudha Kartha, y Vijayakumar \(2009a\)](#).

Las películas delgadas de semiconductores son materiales muy prometedores

para las aplicaciones en estructuras fotovoltaicas o celdas solares debido a las diversas opciones en cuanto al diseño y método de fabricación, ya que la cantidad de material utilizado se reduce, lo que crea un potencial para una producción masiva de dichos dispositivos a bajo costo. Ejemplos de esto son los siguientes:

- Celdas solares de silicio amorfo, elaboradas mediante el proceso de depósito por vapor químico asistido por plasma.
- Celdas solares de Cu/Ga/In/Se, elaboradas mediante varios procesos a saber: coevaporación térmica al vacío, electrodeposición y rocío pirolítico.
- Celdas solares de telurio de cadmio, elaboradas mediante varios procesos a saber: sublimación por espacio cercano, evaporación térmica al vacío.
- Material sulfuro de cadmio, elaborado por varias técnicas a saber: baño químico, evaporación térmica al vacío, rocío pirolítico, electrodeposición y pulverización catódica.
- Contactos conductores transparentes, elaborados por varias técnicas a saber: rocío pirolítico, pulverización catódica.
- Y otros compuestos que solamente están limitados por la imaginación de los ingenieros, físicos o químicos dedicados a la elaboración de materiales.

En todos los casos se ha encontrado que las propiedades optoelectrónicas y estructurales de los materiales que se producen dependen del proceso de fabricación, y que los costos energéticos relacionados con el proceso de elaboración dependen de los equipos sustento del mismo, siendo más caros aquellos que impliquen sistemas de vacío u hornos de calentamiento. Dentro de todos los procesos, uno que ha demostrado ser muy útil por su facilidad de uso y bajo consumo energético es el de rocío pirolítico que a continuación se describen sus aspectos generales.

### **1.3. Proceso de rocío pirolítico**

El proceso de rocío pirolítico consta de varias etapas en donde están involucrados fenómenos físicos y químicos. Los requerimientos para implementar un proceso de rocío pirolítico son los siguientes:

a) Solución acuosa

La solución acuosa previamente identificada la cual debe contener las sales solubles de los átomos que constituirán el material que se desea elaborar. Por ejemplo, si se desea producir películas delgadas de óxido de estaño el precursor

puede ser cloruro estañoso ( $\text{SnCl}_4$ ) disuelto en agua, alcohol o una mezcla de ambos. La molaridad para la disolución debe ser tal que se garantice que no existan sólidos en suspensión o precipitados. Los reactivos químicos se seleccionan de tal manera que los productos, con excepción del compuesto deseado, sean volátiles a la temperatura del depósito [Tina, Sudha Kartha, y Vijayakumar \(2009a\)](#).

#### b) Medio mecánico de producción de rocío

El medio mecánico para producir el rocío pirolítico o atomización de la solución en gotas pequeñas comúnmente llamada pulverización o atomización o rocío, se puede realizar por una acción cortante que se pueda producir o bien, por un chorro de gas comprimido, o bien someter al líquido a ondas sónicas de radiofrecuencia con la energía necesaria para romper las fuerzas de cohesión de las moléculas en la solución y desprenderlas o expulsarlas en su entorno. Cuando se usa un chorro de gas comprimido, este debe ser inyectado en un dispositivo metálico o de cualquier otro material que normalmente tiene dos cavidades u orificios (entradas) que convergen en un tercer orificio (salida). Por uno de los edificios entra el gas a presión, por el otro la solución (la cual es succionada o impulsada a presión), y en el sitio en el que convergen estos, el gas rompe la solución, transformándola en gotas. Dicho dispositivo recibe el nombre de “cabeza pulverizadora”, “boquillas pulverizadoras”, “cabezas de rocío”, “pistolas de rocío”, o “atomizadoras”. La figura 2 muestra una fotografía de una cabeza de rocío.



Figura 2: Fotografía de boquilla

El gas que produce la pulverización o el gas que lleve las gotas de rocío hacia el sustrato (gas portador) puede o no jugar un papel activo en la reacción

pirolítica.

### c) Tipos de rocío

El rocío es el primer paso necesario en este tipo de sistemas de depósito. La idea es generar gotas a partir de una solución y rociarlas con una velocidad inicial sobre el sustrato. Existen diferentes tipos de cabeza de rocío generalmente resultando en diferentes tamaños de gota, rango de rocío y velocidad inicial de las gotas. Se tienen los siguientes tipos de rocío:

- Mecánico (Air blast):

En este tipo de rocío se utiliza el aire a presión para generar el aerosol. Aún que este sistema es el más sencillo, tiene una de las limitaciones más grandes, poder reducir las gotas a tamaños de micras o menores, además de poder controlar la distribución de las mismas.

- Atomizador electrostático.

Este tipo de atomizador utiliza la carga eléctrica local que tiene el interfaz líquido cargado positivamente, para poder generar pequeñas gotas con carga.

- Rocío ultrasónico

En el rocío pirolítico ultrasónico el aerosol se genera por medio de un nebulizador de frecuencia ultrasónica, el rocío se produce en forma de nébula, con una distribución de gotas muy estrecha y el tamaño de la gota depende de la frecuencia del nebulizador.

### d) Temperatura de crecimiento

La temperatura con la cual se crece la película delgada sobre cualquier material al que se denomina sustrato juega un papel principal, en el proceso y para que se realice este hay que calentar al sustrato mediante cualquier medio, ya sea usando radiación térmica provista por resistencias eléctricas (llamadas comúnmente placas calefactoras, planchas térmicas o cartuchos de forma cilíndrica) o bien mediante radiación luminosa o infrarroja. El sustrato caliente proporciona la energía térmica necesaria para realizar la descomposición endotérmica de la solución y la subsecuente recombinación de especies que lo constituyen, seguida por una sinterización y recristalización de cúmulos cristalinos, obteniendo como resultado una película delgada uniforme.

La temperatura mínima para el proceso de rocío está dada por los precursores utilizados para la elaboración de la película. A bajas temperaturas la reacción

es, casi siempre, lenta debido a que las gotas de rocío no tienen el tiempo suficiente para que la reacción pirolítica se lleve a cabo, en cambio cuando el sustrato se encuentra a altas temperaturas se producen películas más finas homogéneas y con buena adherencia.

La temperatura del sustrato tiene un rol determinante en las propiedades de las películas formadas. Por regla general se puede observar que a mayor temperatura se obtiene la formación de películas más cristalinas [Afify, Nasser, y Demian \(1991\)](#). El tamaño de grano es principalmente determinado por la densidad del núcleo y la recristalización. La recristalización es mejorada con el aumento de temperatura, creando granos de tamaño más grande.

Incrementando la temperatura del sustrato, la morfología de la película puede cambiar de agrietado a denso y después, a poroso. La variación de la temperatura de sustrato en diferentes puntos puede resultar en películas no uniformes. La composición y grosor de las películas son afectados por cambios en la temperatura, lo cual después afectará las propiedades de las películas depositadas.

Tomando en consideración los resultados experimentales que se exponen en la mayoría de los artículos relacionados con este proceso se encuentra que, el rango de temperaturas que se ha utilizado para la formación de materiales es entre 200°C y 600°C.

En la mayoría de los sistemas de rocío pirolítico el calentamiento de los sustratos se realiza mediante una placa calefactora y para garantizar la uniformidad de la temperatura se usa una cama de estaño, que como es conocido, a temperaturas mayores a 230 °C se transforma en líquido. La “cama de estaño” tiene como objeto contener el estaño líquido y generalmente forma parte integral de la placa calefactora.

Normalmente los sustratos se calientan por medios externos, (placas o cartuchos calefactores o radiación luminosa) los que son controlados, en términos de encendido y apagado usando dispositivos electrónicos llamados controladores de temperatura, los cuales se activan mediante sensores de temperatura, siendo los más comunes los termopares. La presión en el control de la temperatura depende de la precisión del controlador y del termopar.

#### e) Sustrato

El sustrato debe de ser químicamente inerte durante el proceso de pirólisis. Se desea que el coeficiente de expansión térmica sea compatible con el correspondiente al material en preparación.

Generalmente se utiliza como sustrato placas de vidrio tipo Corning, llamados comunente portaobjetos o cubreobjetos, sin embargo también se usan placas de cuarzo o placas de cerámica que han demostrado ser materiales que satisfacen los requerimientos expuestos anteriormente, para las pruebas de concepto; pero se puede utilizar cualquier sustrato considerando los riesgos inherentes a la contaminación.

#### f) Protección y seguridad

Dado que se está requiriendo la elaboración de un semiconductor, los gases del ambiente deben ser identificados, y para evitar esto se recomienda que el gas ambiental sea un gas inerte para que no participe en la reacción pirolítica. Por otra parte, como resultado de la reacción se generan gases de desecho, los cuales dependen de la sal precursora, pero que en todos los casos son ácidos. Aquellos que presentan un riesgo potencial para la salud del operador del sistema de rocío se deben mantener dentro de una cámara de confinamiento. Ésta cámara de confinamiento es necesaria durante el proceso que dura la reacción, de tal forma que los gases liberados no interaccionen con el ambiente del operario. La cámara debe tener la versatilidad de permitir la entrada de gases controlados, extracción de gases de desecho y puertos atravesadores por donde se introduzcan los elementos necesarios para llevar a cabo la reacción. La figura 3 muestra un sistema de rocío pirolítico tipo neumático. En el cual se puede identificar la cabeza pulverizadora, flujómetros o rotámetros de control, para medir la tasa de solución y tasa del gas portador, una plancha calefactora con temperatura controlable, sobre la cual se colocan los sustratos que recibirán el rocío proveniente de la cabeza pulverizadora, el sistema de control de temperatura, el confinamiento de estos en una campana con sistema de extracción de gases y el tanque que contienen el gas portador.

De lo anterior se pueden identificar los parámetros de control más importantes del proceso:

- Temperatura del sustrato
- Tasa para el flujo de la solución
- Tasa y presión para el flujo del gas portador
- La distancia cabeza/sustrato
- La concentración molar de las sales
- El tipo de solvente que se use

#### g) Solución precursora

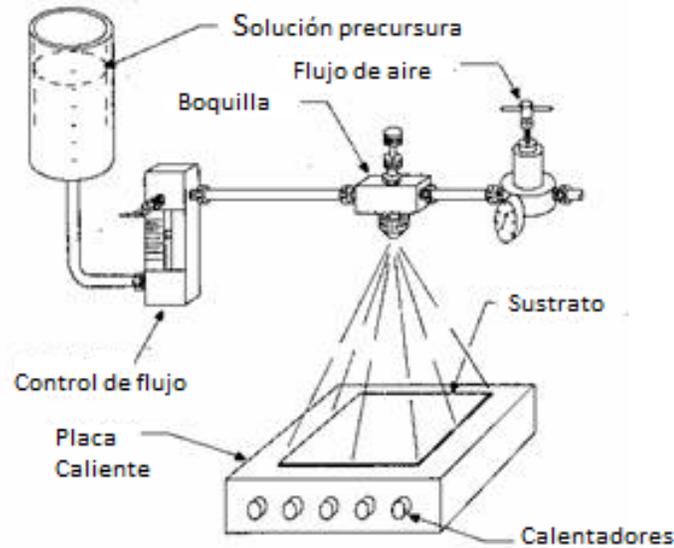


Figura 3: Sistema de rocío tipo neumático

La solución precursora que contiene las especies que darán estructura al sólido formado deben satisfacer los siguientes requerimientos :

- Que sean químicamente estables, libres de fases sólidas precipitadas.
- Deben proporcionar especies iónicas que formarán el material de precipitación.
- Se deben formar complejos químicos que sean susceptibles a descomponerse a una temperatura de sustrato dada y que los productos secundarios y el solvente sean volátiles a esa temperatura dada.

Por otro lado, la uniformidad en el tamaño de las gotas es uno de los parámetros que más se debe cuidar en los procesos. Por lo general el patrón de rocío, el tamaño y la distribución de las gotas así como la tasa de flujo, depende fuertemente de la geometría de las boquillas que se usan para la solución y para el gas.

### 1.3.1. Procesos de crecimiento

El rocío pirolítico es usado para depositar una gran variedad de materiales en películas delgadas [Enesca, Enache, Duta, y Schoonman \(2006\)](#) . Este método ofrece muchos tipos de ventajas sobre otros métodos de depósito, de las principales ventajas que se tienen son, la escalabilidad del proceso, el bajo costo en cuanto a equipo y energía gastada por el mismo, las temperaturas (100°C - 500°C) relativamente bajas utilizadas en el proceso, lo que nos permite traba-

jar con una variedad grande de sustratos, el control sobre el espesor de la capa depositada y la posibilidad de poder añadir múltiples capas.

Hay demasiados procesos que ocurren secuencial o simultáneamente durante la formación de la película por rocío pirolítico, incluyendo la atomización de la solución precursora, el transporte por goteo, evaporación, secado y descomposición del material.

Para que sea posible llevar a cabo la reacción pirolítica es necesario que, una vez hecha la pulverización, el aerosol debe ser dirigido a un sustrato caliente, es ahí donde se formará el material deseado en forma de una película delgada a través de una reacción pirolítica. Bajo condiciones ideales, conforme las gotas se acercan al sustrato caliente, los solventes utilizados tienden a vaporizarse dejando únicamente los sustratos no volátiles. Sin embargo, una variación en el tamaño de las gotas puede dar lugar a diferentes comportamientos térmicos, y por lo tanto a diferentes procesos de depósito [Tina, Sudha Kartha, y Vijayakumar \(2009b\)](#). Éstos procesos están ilustrados en la figura 4 :

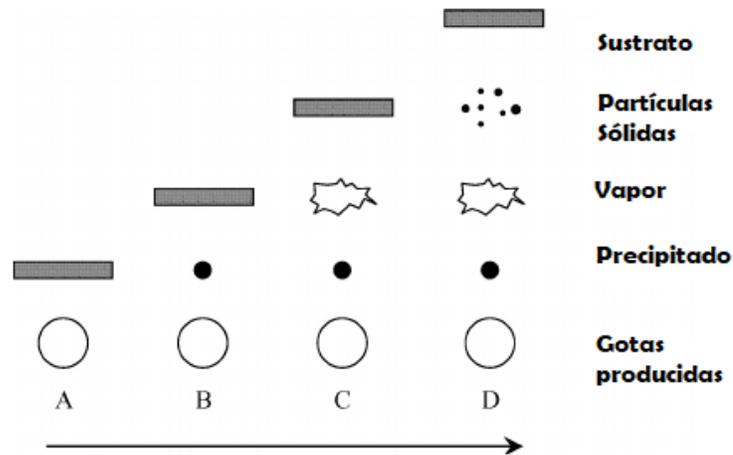


Figura 4: Crecimiento de gotas.

- Proceso A: Cuando las gotas son muy grandes, éstas absorben poca energía térmica de sus alrededores en su viaje hacia el sustrato. Esto trae como consecuencia que el solvente usado no se vaporice totalmente y, al llegar al sustrato caliente crean puntos fríos en éste. Si la temperatura de sustrato no es la suficientemente grande para favorecer una reacción pirolítica, entonces se obtendrá una película de mala calidad óptica, lo que significa que la reacción química quedó incompleta.

- Proceso B: Cuando las gotas son de tamaño medio, todo el solvente en ellas se vaporiza antes de llegar al sustrato, dejando partículas secas precipitadas de los compuestos que forman una solución. Este precipitado se deposita en el sustrato en donde, si se tiene la temperatura óptima, se funden o se subliman; en caso contrario se tiene una película polvosa de mala calidad.
- Proceso C: Cuando las gotas tienen el tamaño ideal, el solvente se vaporiza totalmente mucho antes de tocar el sustrato. De esta manera, el precipitado que viaja hacia el sustrato se funde, se vaporiza y se difunde sobre la superficie de éste. De esta manera las moléculas de los compuestos usados interaccionan entre sí mediante procesos de absorción, difusión superficial y reacción; permitiendo de esta manera la nucleación y el crecimiento de una película delgada en donde los residuos de los compuestos se evaporan y se difunden fuera de la superficie. Este proceso es lo que se conoce como un depósito por vapor químico.
- Proceso D: Cuando las gotas son muy pequeñas, la reacción se lleva a cabo de manera completa durante el trayecto del aerosol hacia el sustrato. En este caso, los compuestos al reaccionar pueden condensarse y formar microcristales que llegan al sustrato en forma de polvo creándose un material con porosidades con propiedades optoelectrónicas no adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas.

La cinética de crecimiento depende de algunos de los procesos descritos anteriormente los cuales afectan la tasa de crecimiento o razón de crecimiento del sólido.

Cuando se tiene una reacción pirolítica térmicamente activada se encuentra que la Razón de Crecimiento (G: Growth Rate) depende de la temperatura del sustrato (TS) observándose un decaimiento conforme TS aumenta, tendiendo a un valor constante. Este fenómeno se debe a que a mayor temperatura, la cantidad de material que llega al sustrato es menos, ya que el solvente se evapora antes de llegar a este y puede ser arrastrado, fuera de la zona de depósito, por la dinámica del flujo del gas portador y el sistema de extracción. Ya que en el proceso de rocío pirolítico existe la posibilidad de tener un crecimiento dominado por un depósito de vapor químico, se podría esperar, que la reacción pirolítica en la superficie generalmente dependa directamente de la temperatura del sustrato, y que sea una función de la presión parcial de los reactantes y de los productos de reacción de la superficie.

Ya que es un proceso químico inducido térmicamente se puede utilizar la relación de Arrhenius entre la razón de crecimiento  $G$  y la temperatura, que genera la siguiente ecuación:

$$G = G_0 e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)}$$

Donde  $E$  es la energía de activación del proceso y el factor  $G_0$  dependerá de la tasa del flujo del gas portador y de la solución.

En todos los casos, los parámetros de depósito de rocío pirolítico como, tasa del flujo de la solución de partida, tasa del gas portador, temperatura de sustrato, y consideraciones geométricas relacionadas con el dispositivo que produce el rocío (cabeza pulverizadora u otro tipo de elemento) y la distancia de ésta hacia el sustrato determinan las características ópticas, eléctricas, estructurales y la tasa de crecimiento requeridas para la aplicación buscada, pero lo más importante para este trabajo es la tasa o razón de crecimiento (velocidad de crecimiento).

Ya que se diseñará un sistema automatizado, es de suma importancia considerar la tasa de crecimiento, o lo que es lo mismo, la cinética de crecimiento, dado que la velocidad y cantidad de barridos que se darán al sustrato para formar la película delgada se van a encontrar en términos de la tasa de crecimiento del material a utilizar. Ésta depende fuertemente de los parámetros de depósito como la tasa de flujo del gas portador, el tipo de solvente, la temperatura del sustrato, la solución de rocío, tamaño de gotas, etc.

### 1.3.2. Reacciones químicas en el proceso de rocío pirolítico

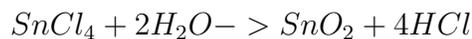
Un ejemplo de una reacción química pirolítica es la que se realiza durante el crecimiento de películas delgadas de óxido de Zinc, las cuales se pueden realizar usando soluciones acuosas de sales de zinc (cloruros, nitratos y acetatos) como compuestos de partida. Cuando alguno de ellos es rociado sobre el sustrato caliente (200°C hasta 500°C) donde se lleva a cabo la siguiente reacción térmicamente activada:



en donde  $A$  representa el anión de la reacción. El uso de alcoholes para formar la solución de partida tiene efectos benéficos sobre el proceso de descomposición, así como una reducción de la oxidación de la película resultante. Se sabe que el compuesto  $ZnO$  tiene el comportamiento eléctrico de un aislante, sin embargo, las películas delgadas de este material producidas por el proceso de rocío pirolítico, presentan una alta conductividad eléctrica debido a una

oxidación incompleta y/o al exceso de zinc producido por las vacancias de oxígeno [Ayouchi, Martin, Leinen, y Ramos-Barrado \(2003\)](#). Además esta se puede mejorar notablemente si se introducen impurezas con átomos de flúor o aluminio [Seo, Won, Chae, y Cho \(2012\)](#).

Otro caso de óxidos metálicos que se pueden elaborar por el proceso de rocío pirolítico es el óxido de estaño SnO<sub>2</sub>. Para preparar la solución de partida se toma como precursor al cloruro de sodio hidratado disuelto en una mezcla de alcohol y agua, con ácido clorhídrico como catalizador, calentando la mezcla a 90 °C por 10 minutos para garantizar la disolución del precursor y obtener la solución a rociar. La reacción química pirolítica [Fischer \(2005\)](#) que se realiza a temperaturas entre 200°C a 500°C es la siguiente:



De la misma manera que las películas delgadas de óxido de zinc, la conductividad eléctrica de las películas delgadas de óxido de estaño elaboradas por el método de rocío pirolítico no corresponde a la de un aislante, debido a la presencia de iones de estaño multivalentes (vacantes de oxígeno) y/o a iones de cloro .

Ambos compuestos antes mencionados, así como otros como es el caso del óxido de estaño/indio (ITO), son compuestos transparentes con transmisiones típicas en el visible arriba del 85 % y con conductividades altas, los que los han hecho materiales atractivos para su aplicación en celdas solares como contactos conductores transparentes o materiales tipo “ventana”; y también, como materiales antidesempeñantes en la industria aeronáutica y automotriz.

Con el mismo proceso [Callister \(2002\)](#) también es posible elaborar materiales opacos a la luz llamados comunmente absorbedores, tal es el caso de los calcogenuros de estaño (SnS, SnSe), Calcogenuros de cadmio (CdS, CdSe, CdTe), entre otros. En fin, hay una gama amplia de compuestos semiconductores que pueden ser elaborados por el proceso de rocío pirolítico estando limitado dicho proceso únicamente a la elección del precursor que traiga los iones metálicos y los cationes correspondientes que formaran el compuesto.

La figura 5 muestra un sistema de rocío pirolítico a escala de laboratorio.



Figura 5: Sistema de rocío pirólítico en el IER-UNAM

#### 1.4. Automatización de un equipo de rocío pirólítico

La automatización de un equipo o proceso tiene ventajas que se pueden apreciar en ámbitos económicos, sociales y tecnológicos. En ésta época es importante automatizar procesos para poder ser competitivo en cualquier industria. Aún que para este trabajo no se busca el nivel de automatización para ser competitivo a nivel industrial, si se requiere para tener un escalamiento a superficies más grandes que aquellas que se tienen actualmente a nivel de laboratorio.

Una de las ventajas más claras de automatizar este proyecto es la capacidad de repetitividad permanente que se obtendría. Una vez que los parámetros esten ajustados, la capacidad de repetir un depósito de la manera más homogénea posible tantas veces como sea necesario es de suma utilidad en este proceso. Y por lo tanto una de las razones para realizar el diseño del equipo automatizado de rocío pirólítico.

Otras ventajas observables de la automatización del equipo son: la facilidad para incorporar otros equipos y sistemas de información, así como la capacidad de usar de manera eficiente materia y energía en el proceso.

Para la automatización es importante identificar las partes y componentes que integran un proceso y con ello seleccionar que es lo que se va a automatizar. En el caso de un sistema típico para el rocío pirólítico, la figura 6 muestra un diagrama de dicho sistema, en el que se destacan los elementos más importantes que lo componen. Este es el tipo de equipo que se utiliza en muchos laboratorios, en donde para llevar a cabo el proceso de rocío, se requiere tener una cavidad (cabeza pulverizadora o boquilla) en donde se aplica un gas a presión para realizar la acción cortante, por lo cual reciben el nombre de sistemas neumáticos.

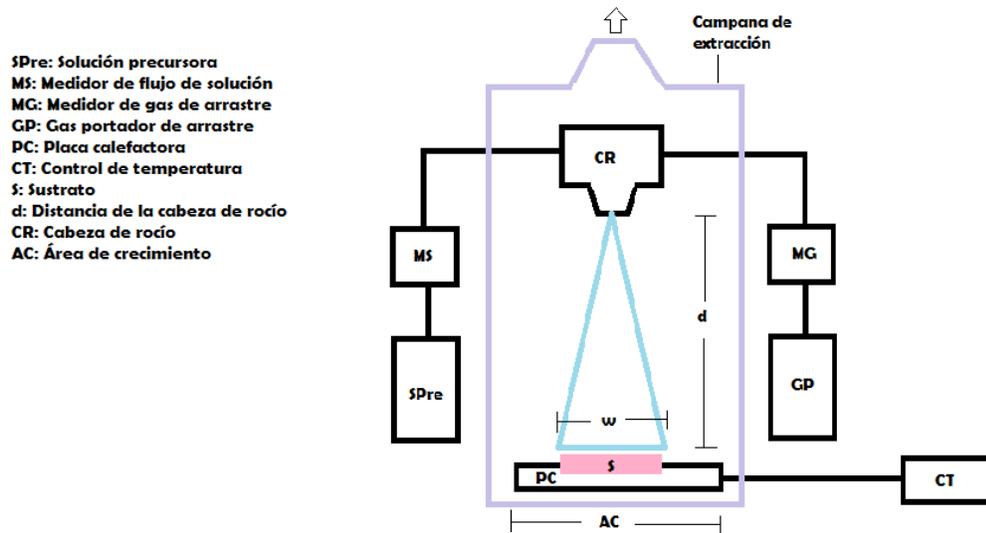


Figura 6: Diagrama de un sistema de rocío pirolítico

En ese tipo de equipo, el área de crecimiento depende de la superficie de rocío la que está relacionada con el tipo de boquilla o cabeza pulverizadora que se utilice, y es claro que desde un punto de vista de optimización, para tener un crecimiento uniforme, la superficie del sustrato, el cual es colocado sobre el Área de Crecimiento (AC) debe de ser más pequeña que la superficie del área de rocío. Y si se quiere incrementar el AC se tendría que hacer tres cosas: Mover el AC manteniendo fijo la boquilla, incrementar el número de boquillas fijas para cubrir el AC deseada, o bien hacer la(s) boquilla(s) móviles resultando en la cobertura del AC deseado. A continuación y considerando lo anterior se presenta las consideraciones de diseño.

## **2. Capítulo 2: Consideraciones de diseño**

### **2.1. Introducción**

Uno de los objetivos es que la película obtenida sea de mayor área y uniforme, en consecuencia los aspectos a considerar para el diseño se encaminaron a lograr dicho objetivo.

En el capítulo anterior se han mencionado los componentes principales del sistema, la cabeza de rocío y el sustrato caliente, en donde el área de suelo sobre el sustrato caliente depende de la configuración geométrica de la boquilla en la cabeza de rocío. Éstos mismos son los componentes susceptibles a darles movilidad. Por lo tanto, se tienen dos opciones, la primera es darle movilidad al sustrato, el cual está sobre una placa calefactora que determina el área de crecimiento; y la otra, darle movilidad a la boquilla, que al mantener la distancia constante entre boquilla-sustrato permite diseñar un sistema de movimiento con 2 grados de libertad.

En este capítulo se abarcan las posibilidades en el proceso de rocío pirolítico para obtener un sistema automatizado en un área de rocío más grande, 21.0 cm x 21.0 cm, que aquella que provee una boquilla rociadora. Se analizaron ambas opciones de movilidad para tomar en base a esa decisión las mejores opciones para el diseño del sistema de rocío. Se desechó la alternativa de mover el sustrato, ya que éste involucra a la placa calefactora, y como consecuencia se tiene un peso considerable así como el riesgo de las altas temperaturas, lo cual representa un inconveniente mayor para que este fuera la parte móvil. En consecuencia, se tomó la decisión de darle movilidad a una o varias boquillas.

### **2.2. Aspectos a tomar en cuenta en el diseño del equipo**

Uno de los puntos importantes para el diseño de este trabajo es la movilidad de las piezas para producir el rocío en el área requerida, y que además, la película resultante sea lo más uniforme posible. Ésto significó analizar la idea de: ¿Que haría el diseño más sencillo, mover el sustrato caliente (equivalente a mover el Área de Crecimiento) para acoplarlo a la boquilla o boquillas que se utilizaran, o tener un sustrato estático, y mover las boquillas? Ambas situaciones presentan sus propios retos. El reto más grande es mantener las boquillas estáticas y mover una placa caliente, entre 200°C y 500°C, teniendo el riesgo de que el sustrato se mueva y la película no crezca de manera uniforme.

Considerando que es más problemático mover el sustrato caliente (Área de Crecimiento), se decidió diseñar un Área de Crecimiento con una superficie mayor que la Superficie de Sustrato (SSub) requerida para propósitos de este trabajo (15.0 cm x 15.0 cm) y mover una o varias boquillas con determinada Velocidad Lineal ( $V_L$  en unidades de m/s). Para esto, se debe prestar atención especial a detalles como son, mantener la temperatura requerida por el sustrato, la velocidad de la pulverización, tipo y presión que lleva el gas portador y el movimiento del cabezal, todo esto para que la película resultante sea uniforme.

Una vez que se tomo la decisión de mover las boquillas, se consideraron de nuevo dos opciones, la primera, tomar el ejemplo de las compañías automotrices en las que utilizan brazos robóticos para aplicar la pintura en forma de rocío, pero adaptarla a las necesidades del diseño; y la otra mover en un plano horizontal a una o varias boquillas sobre la placa calefactora. Dado que la homogeneidad del rocío, dada en nm, es importante para las películas delgadas que se esperan producir, se decide por la segunda opción.

Los parámetros de control más importantes [Tina, Sudha Kartha, y Vijayakumar \(2009b\)](#) a tomar en cuenta para el diseño de un equipo de rocío pirolítico automatizado son: la temperatura, las tasas de flujo de gas y de la solución en fase vapor, la composición y molaridad de la solución de partida, las cuales determinan la cristalografía del compuesto y la tasa de crecimiento (Growth Rate). Debido a la fuerte relación entre la evaporación y las reacciones endotérmicas involucradas en el proceso se puede considerar que el control de la temperatura del sustrato es el parámetro más importante para el proceso de automatización, puesto que también afecta la calidad de la película depositada; en consecuencia, al considerar los resultados de varios trabajos experimentales relacionados con los óxidos metálicos, en los cuales se ha optimizado la temperatura de crecimiento, las tasas de gas portador y solución para obtener películas óptimas para su aplicación en estructuras fotovoltaicas, en donde se reportan las tasas de crecimiento (GR), en este trabajo se ha tomado como una de las variables importantes para la automatización los valores respectivos a las tasas de crecimiento (GR) para determinar la velocidad lineal ( $V_L$ ) para las boquillas.

Un diagrama de flujo para la toma de decisiones en este tipo de proyectos se muestra en la figura 7:

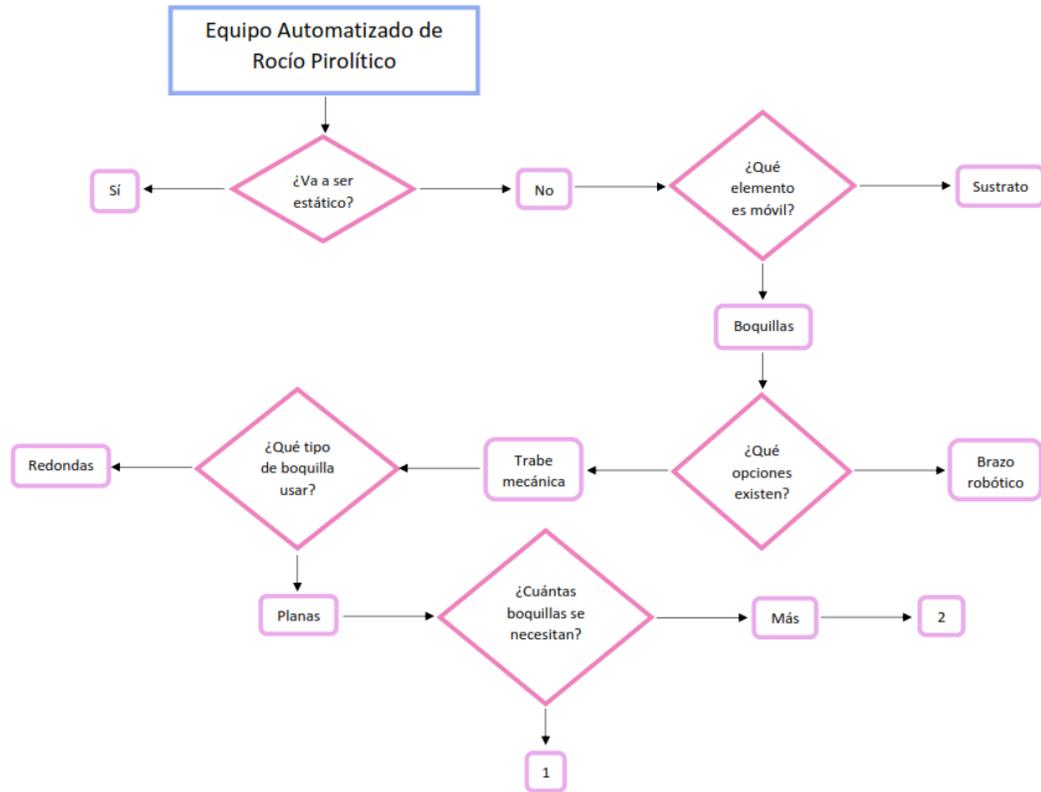


Figura 7: Diagrama de toma de decisiones para el diseño del equipo de rocío pirolítico

### 2.3. Equipos, partes y componetes del sistema para área grande

La meta de este trabajo es diseñar un sistema automatizado que provea el crecimiento de películas delgadas semiconductoras mediante el proceso de rocío pirolítico con una superficie requerida de 15.0 cm x 15.0 cm. Para esto se va a considerar que se tienen ya optimizados los parámetros de depósito tales como lo son la tasa del flujo de solución, la tasa de flujo del gas, la concentración molar y la temperatura del sustrato que proporcionan una película delgada con condiciones óptimas para su uso en una estructura fotovoltaica; y de todos ellos se va a utilizar para la automatización, la razón de crecimiento. De esta manera los equipos, partes y componentes del sistema automatizado para tener un crecimiento en área grande se pueden clasificar en dos grupos, los que están asociados al proceso y los que están asociados a la automatización.

Para el proceso de rocío se tienen se tienen:

- Boquilla o boquillas pulverizadoras
- Placa calefactora (Placa metálica con cama de estaño y elementos calefactores)
- Sensores y control para la temperatura
- Línea de distribución de solución, línea de distribución de gas portador
- Cámara de contención

Para la automatización se requiere:

- Motores de paso
- Barras y guías de desplazamiento
- Sensores o interruptores de movimiento
- Programa de control
- Computadora

A continuación se proporcionan las especificaciones mínimas requeridas para el diseño.

### **2.3.1. Placa calefactora**

Para proveer de temperatura al sustrato se requiere de una placa calefactora que cumpla con los requisitos de la superficie a rociar, o área de crecimiento. La superficie de la película requerida es de 15.0 cm x 15.0 cm. Generalmente se utiliza como sustrato de depósito placas de vidrio, las cuales deben ser colocadas sobre la placa calefactora cuya superficie determina el área de crecimiento (AC), que en este caso se fija con una superficie de 21.0 cm x 21.0 cm. Para esto, la energía térmica que se le proporciona a la placa puede provenir del uso de resistencias eléctricas embebidas en un material eléctricamente aislante, pero con una conductividad térmica alta que entre en contacto con la superficie de la placa calefactora; o también usar lámparas de luz con alta componente en el infrarrojo, colocadas estratégicamente para que su radiación llegue a la placa calefactora en donde sea absorbida por ésta y gane energía térmica. El control de temperatura para ella, que es un parámetro importante para mantener la uniformidad de temperatura en toda la superficie de la placa calefactora, se debe hacer con un control electrónico del tipo pulsado (control PID- Integración y Derivación) con una precisión de 1°C [OMEGA \(2017b\)](#) y menor o igual que la del sensor de temperatura, éste es el primer requisito técnico para la placa calefactora.

Para proveer la temperatura al sustrato de forma uniforme se sugiere en este

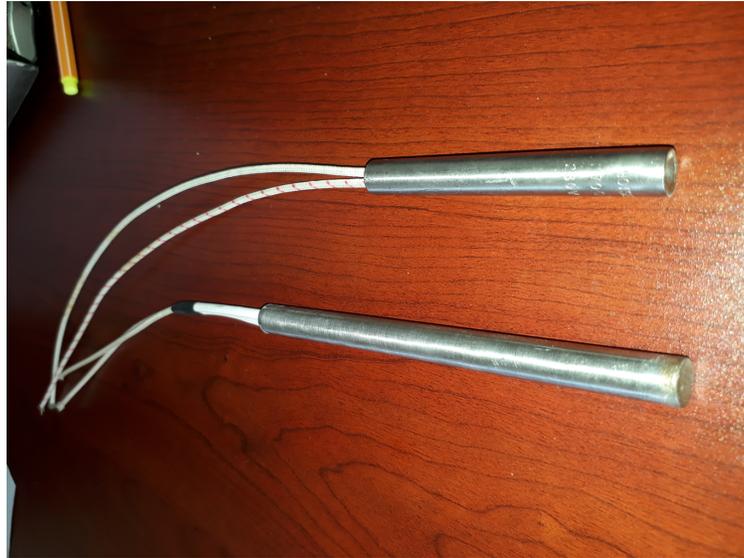


Figura 8: Resistencias tipo cartucho

caso utilizar como “placa calefactora” una superficie de estaño líquido (elemento que se funde desde los  $230^{\circ}\text{C}$  transformándose en líquido) contenido en una “cama metálica” de acero inoxidable del tipo 316, la cual se sugiere calentar con resistencias tipo cartucho [OMEGA \(2017a\)](#), como las mostradas en la figura 8, comerciales, de  $1/2$  pulgada de espesor y 4 pulgadas de largo, con una potencia de 1500 Watt y 220 Volt, un total de 11 serían necesarios. La cama metálica tendrá dimensiones de  $8.25''$  por  $8.25''$  ( $21.0\text{ cm} \times 21.0\text{ cm}$ ) para satisfacer el requerimiento para el AC. Una representación isométrica de dicha cama y un corte transversal de la misma se muestra en la figura 9.

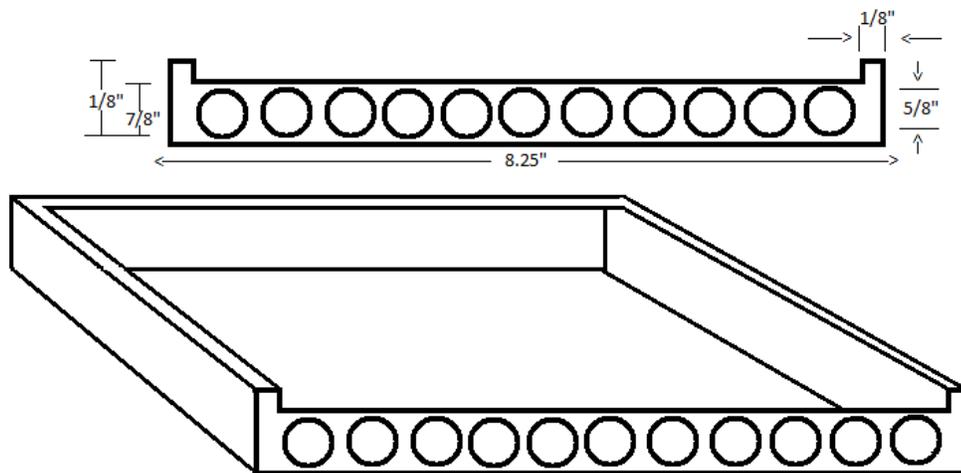


Figura 9: Placa calefactora

El control de temperatura se debe realizar con un controlador del tipo PID, el cual combina el control proporcional con dos ajustes adicionales, integrando y derivando, lo que ayuda a que la unidad compense automáticamente los cambios en el sistema. Los ajustes, integral y derivada, se expresan en unidades de base de tiempo; también se les llama por sus recíprocos, “Restablecer” y “Tasa”, respectivamente. Los términos proporcional, integral y derivada se deben ajustar o “afinar” individualmente a un sistema en particular usando prueba y error. Para que esta “actividad” se realice de manera óptima el sensor de temperatura debe estar posicionado en el lugar representativo del sistema en donde se requiere mantener la temperatura uniforme.

Para realizar el control de temperatura se sugiere utilizar un termopar tipo K OMEGA (2017c), elemento que puede sensar temperaturas desde,  $-200^{\circ}\text{C}$  hasta  $1250^{\circ}\text{C}$ , con una precisión de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Para garantizar un mejor control el termopar debe estar colocado en el centro de la cama metálica y sumergido en el estaño líquido, como el mostrado en la figura 10.



Figura 10: Termopar tipo K

En conclusión, el sistema para calentar el sustrato estará integrado por:

- a) La placa calefactora debe tener dimensiones de 8.25” x 8.25” x 1” (largo x ancho x altura); que sea construida utilizando un bloque metálico de acero

inoxidable tipo 304 o 316 al que se le ha realizado un maquinado en la parte superior de una profundidad de 1/8" dejando una pared de 1" de espesor que servirá como la cama contenedora para el estaño y en sus paredes se le debe realizar 11 orificios de 17/32" repartidos uniformemente, de lado a lado para dar cabida a 22 resistencias de cartucho con las dimensiones antes descritas.

b) 22 resistencias calefactoras de cartucho de 1500 W a 220 V.

c) Un termopar tipo K formado por cables calibre número 26 provisto de una cubierta metálica de acero inoxidable.

d) Un controlador de temperatura tipo PID de cualquier marca con una precisión de 1 °C.

e) Una mesa tipo telescópica de acero inoxidable en donde descansará la placa metálica.

### **2.3.2. Boquillas o cabezas de rocío**

El fenómeno de rocío que permite la transformación de la solución en pequeñas gotas se realiza en un dispositivo de doble cavidad coaxial, con un orificio en común, en donde en la cavidad central llega el líquido y en la cavidad periférica un gas a presión, que al salir por el orificio en común, se produce una acción cortante en la solución debido a la presión de salida del gas, la que la pulveriza y expulsa como un rocío. El tamaño de las gotas así como el patrón del rocío y distancia a la que llegan, dependen del orificio en común o geometría del dispositivo de doble cavidad, de la tasa del flujo de la solución y de la tasa del flujo del gas. Al dispositivo de doble cavidad se le llama cabeza o boquilla pulverizadora o cabeza de rocío, y su geometría es la que determina el patrón del rocío.

Dentro de la oferta comercial de boquillas para producir rocíos se presenta una gama de posibilidades asociadas a la industria automotriz, a la agricultura, a sistemas de riego, entre otras; y las hay con diferentes configuraciones. Para el presente trabajo, se exploró la posibilidad de dos tipos de boquillas las que a continuación se presentan:

a) Cabeza de pulverización "plana".- La figura 11 muestra un corte transversal de una cabeza pulverizadora comercial de la marca Spraying System Company modelo Su13A [Company \(2017\)](#). Esta es una cabeza que produce el rocío a partir de la aplicación de una presión de gas, por lo cual se considera del tipo neumático sifón, en donde la solución es succionada en la cavidad central

derivado de la diferencia de presiones en la punta de la cabeza por donde sale el gas y la solución, y por la cavidad periférica se introduce a presión el gas de arrastre. La mezcla solución-aire sale a través de una boquilla que tiene una ranura rectangular que le da al rocío la forma geométrica plana.

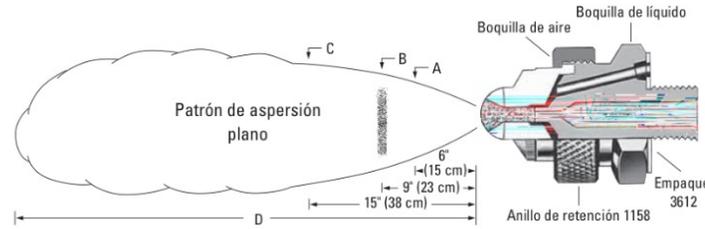


Figura 11: Boquilla SU13A de aspersión plana.

Según especificaciones del fabricante, para una tasa de solución de 12.0 mL/min, una presión de gas de 0.7 bar y un flujo de gas de 24.0 L/min, a una distancia de la cabeza de rocío de 23.0 cm se produce un patrón plano lineal de 36 cm de longitud y una anchura de 0.5 cm, la que es más que suficiente para poder considerar su aplicación en este trabajo. Para el diseño con boquillas de aspersión plana se considera colocar 2 boquillas de forma paralela, separadas una distancia de 18.0 cm para que el rocío sea superpuesto y la uniformidad que se quiere obtener incrementa, como se muestra en la figura 12.

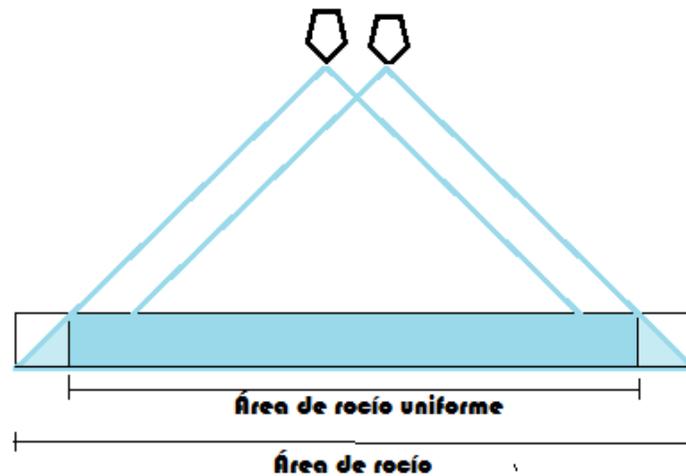


Figura 12: Esquema de rocío (geometría rectangular)

b) Cabeza de pulverización “redonda”. La figura 13 muestra un corte transversal de una cabeza pulverizadora comercial de la marca Spraying System Company modelo Su11 Company (2017). Esta es una cabeza que produce el

rocío a partir de la aplicación de una presión de gas, por lo cual se considera del tipo neumático tipo sifón, en donde la solución es succionada en la cavidad central derivado de la diferencia de presiones en la punta de la cabeza por donde sale el gas y la solución, y por la cavidad periférica se introduce a presión el gas de arrastre. La mezcla solución-aire sale a través de una boquilla que tiene un agujero que le da al rocío la forma geométrica de un círculo.

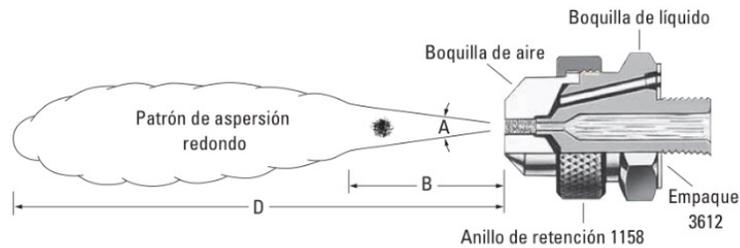


Figura 13: Boquilla SU11 de aspersión redonda.

Según especificaciones del fabricante, para una tasa de solución de 12 mL/min, una presión de gas de 0.7 bar y un flujo de gas de 24 L/min a una distancia de la cabeza de rocío de 30.0 cm se produce un patrón circular con un diámetro de 8 cm. Para el diseño con boquillas de aspersión redonda se considera colocar 4 boquillas de forma paralela, como se muestra en la figura 14, separadas una distancia de 4 cm para que el rocío sea superpuesto, y la distancia que abarque sea de 24.0 cm y la uniformidad que se requiere obtener se incremente.

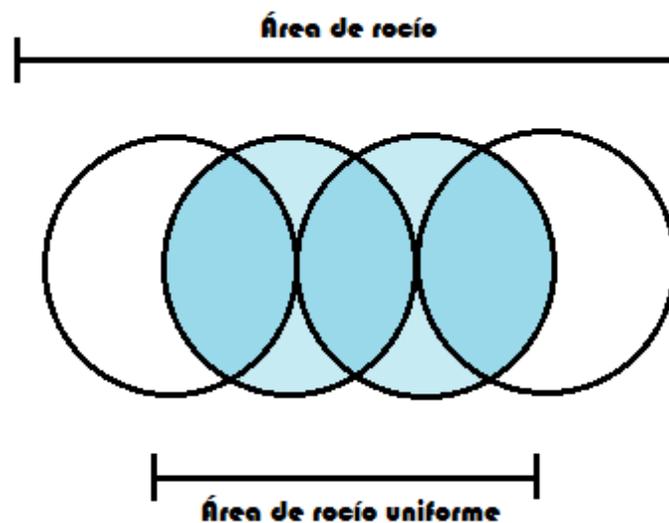


Figura 14: Esquema de rocío (geometría circular)

Considerando las características de los dos patrones de rocío y dado que este diseño considera el movimiento de las cabezas pulverizadoras se decidió usar las boquillas de pulverización tipo plana con el objeto de que al moverse continuamente se obtenga el crecimiento de una película con mayor uniformidad respecto al otro tipo de boquillas.

En consecuencia este trabajo considera el uso de dos cabezas pulverizadoras comerciales de la marca Spraying System Company con boquillas modelo SU13A, que produce un rocío plano con un peso aproximado de 350 gr cada una, las cuales deben ser montadas en un soporte rígido (metálico) no pesado que tendrá asociado un mecanismo de deslizamiento (ruedas o engranes) que permitan su movimiento lineal sobre dos traveses con husillos, uno de ellos un husillo de bolas. Tal y como se muestra en la figura 15:

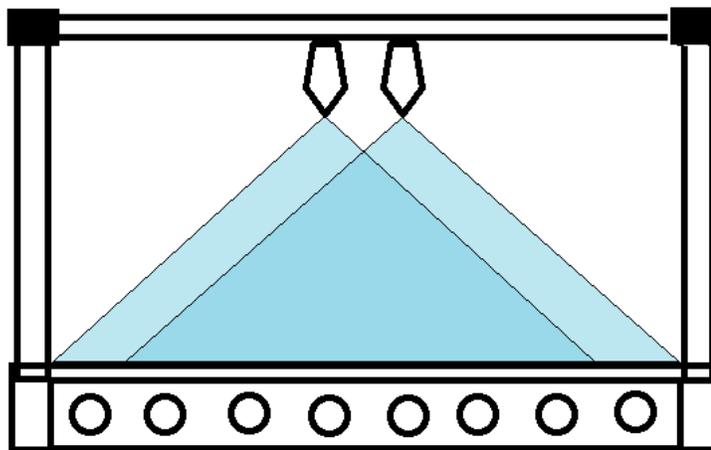


Figura 15: Diagrama del soporte metálico.

### 2.3.3. Mecanismo de movimiento

Se sugiere montar las boquillas en una barra metálica que sirva de soporte a las mismas, a esta debe proveerse de medios para que pueda moverse o desplazarse de manera horizontal y uniforme sobre el área.

El movimiento será provisto por un motor que posteriormente se describe y para alcanzar las características de movimiento se deberán utilizar rodamientos especiales.

### 2.3.4. Motor a pasos

El motor que producirá el movimiento de las boquillas debe tener la capacidad de mover el peso asociado tanto a las boquillas como a el soporte rígido que

las sostienen; por lo tanto se considera utilizar un motor de pasos NEMA 17 [Instruments \(2017b\)](#), tal y como el mostrado en la figura 16, que tiene las siguientes características generales: Es bipolar, tiene un ángulo de paso de  $1.8^\circ$  (200 pasos por vuelta) y trabaja a 1.7A a 12V, capaz de cargar 4Kg/cm. Es un motor muy robusto ampliamente utilizando en Impresoras 3D o maquinas CNC de propósito general, aunque éste es ligeramente más potente del recomendado para garantizar la mejor fiabilidad.

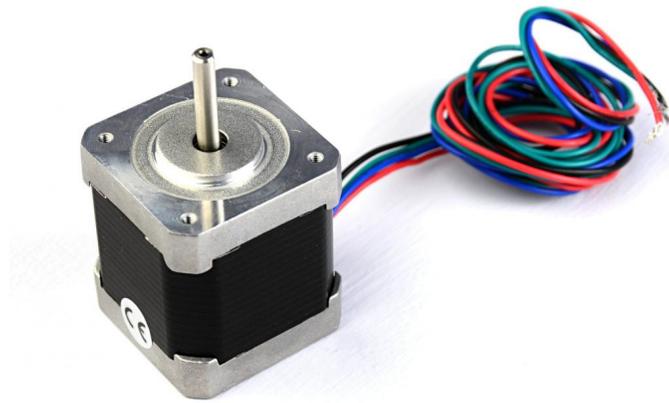


Figura 16: Motor a pasos, NEMA 17

### 2.3.5. Velocidad de barrido

Las películas delgadas que son obtenidas mediante el proceso de rocío pirolítico presentan la característica de tener una tasa o razón de crecimiento que depende de los precursores que generan al material considerado. Dichas tasas depósito han sido determinadas experimentalmente tomando como base el tiempo de depósito, es decir al terminar el tiempo de depósito, se mide el espesor de la película y la razón de espesor al tiempo de depósito proporciona la tasa o razón de crecimiento. Para este trabajo en particular esta característica física, intrínseca de cada material, tendrá que ser considerada cuando se elabore el software de control para el movimiento de las cabezas pulverizadoras. Por ejemplo, observando la tabla 1 [Ayouchi, Martin, Leinen, y Ramos-Barrado \(2003\)](#), si el óxido de estaño presenta una tasa de crecimiento de 4.0 nm/seg, eso implica que en un tiempo de depósito de 10 min se obtuvieron 2400 nm es decir 2.4 micras [Yagi, Hagiwara, Murakami, y Kaneko \(1993\)](#), y en consecuencia si se desea con este sistema tener este crecimiento, en la superficie requerida 15.0

cm x 15.0 cm, es necesario rociar esta área durante un tiempo que se debe determinar.

Compuesto	Crecimiento	Temperatura
ZnO	0.25 nm/seg	270°C
SnO <sub>2</sub>	4.3 nm/seg	480°C

Cuadro 1: Tasa de crecimiento

La velocidad a la cual se muevan las boquillas sobre el sustrato caliente van a estar relacionados a la tasa de crecimiento del material depositar. Ya que se decidió usar cabezas de pulverización con boquillas que producen un patrón de rocío plano, que a 23.0 cm de distancia del sustrato producen una área de rocío 0.5 cm x 36.0 cm, estas deben desplazarse a una velocidad de 0.25 cm/s para que con un tiempo de 80 segundos se cubra la distancia de 20.0 cm. Si se considera la tasa de crecimiento para el SnO<sub>2</sub> especificada anteriormente, en 80 segundos de depósito se tendrá el crecimiento de una película con una superficie de 21.0 x 21.0 cm con un espesor de 4.0 nm. Lo anterior es un ejemplo de como se puede determinar el tiempo de depósito para el crecimiento de las películas delgadas. El dato más importante es la tasa de crecimiento que se tomará de artículos de investigación publicados relacionados con este tópico. Para obtener el grosor óptimo de la película depositada y que ésta sea uniforme se debe considerar que el depósito se realizará en varios barridos de las boquillas sobre el sustrato.

### 2.3.6. Software

Parte importante del diseño es el software que se considera para controlar la automatización del proceso de crecimiento basado en el rocío pirolítico. Se decidió utilizar para este trabajo LabView [Instruments \(2017a\)](#), ya que es un entorno visual integrado, creado específicamente para sistemas de medidas y control, desarrollado para usarse en la ingeniería, el cual contiene un lenguaje de programación gráfica nativa, y un sistema IP integrado para realizar análisis de datos y procesamiento de señales. Tiene además una arquitectura abierta que permite la integración de cualquier dispositivo de hardware y darle el enfoque necesario al software.

A continuación, en la tabla [2](#), se enlistaran los pros y contras de dicho software.

Pros	Contras
Tiene una interfaz gráfica flexible y fácil de usar sin habilidades de programación.	No tiene librerías que ayuden a expandir de manera sencilla como otros programas de interfaz gráfica.
Puede ser utilizado con diferentes tipos de hardware complementario.	Tiene tres tipos de licencia (base, completo y pro) con pago anual.
Soporte en Windows, Mac y Linux.	La mayoría de las extensiones únicamente están disponibles para Windows.
Tiene una plataforma universal para diferentes aplicaciones en áreas completamente diferentes.	
Actualizaciones constantes que agregan más funciones.	
Una de sus mejores características es su interfaz gráfica, basada en código G, diseñada para ambientes de ingeniería.	
El lenguaje simplifica los procesos de monitoreo y control, así como aplicaciones de medición.	

Cuadro 2: Pros y contras de Labview

LabView es un software de National Instruments, desarrollado para la instrumentación y automatización de procesos, donde las exigencias de conocimientos previos en cuanto a programación son mínimos, este software sobrepasa a otros, principalmente por su lenguaje de programación, dado que revoluciona el lenguaje de programación tradicional, puesto que hace a un lado las líneas de código y comandos de programación gráfica con la interconexión de bloques.

La programación se desarrolla en dos ventanas principales:

- Panel frontal: Es una ventana que contiene toda la instrumentación como medidores, indicadores numéricos, controles numéricos, etc. En otras palabras, es la pantalla principal en la ejecución del programa donde se diseña la interfaz gráfica con la que el usuario interactúa.
- Diagrama de bloques: Es la ventana que contiene el código de programación, donde se representa toda la instrumentación o elementos contenidos en el panel frontal por medio de bloques interconectados para el flujo de datos entre ellos, así como la estructura de control y selección, que contempla la secuencia a

ejecutar en cada etapa del proceso.

Para la integración de LabView como control del sistema de rocío pirolítico, se tiene que contemplar la instrumentación a controlar, esta es:

- Control de gases de transporte a utilizar
- Control de temperatura del sustrato.

Parámetros de entrada dentro del programa:

- Valores de crecimiento de los compuestos.
- Grosor de la película deseada.

Subrutinas internas del programa:

- Cálculo de la velocidad de barrido para obtener el grosor deseado.
- Determinación del tiempo de enfriamiento en función de la temperatura una vez que se haya logrado el grosor deseado.

Esta debe ser la estructura de la programación LabView para la integración como control del diseño del sistema de rocío pirolítico propuesto en este trabajo.

## **2.4. Otras variables a considerar**

### **2.4.1. Mecanismo de movimiento del equipo**

Para hacer que el motor a pasos mueva las boquillas de manera transversal a través de la placa caliente, se propone usar un husillo de bolas, ver figura 17, como base del movimiento de las boquillas, el cual se colocará en la parte interna de una de las dos correderas en el lugar de un husillo sencillo, mientras que en la otra corredera, se utilizara un husillo sencillo. El husillo con bolas se conecta por medio de un sistema de poleas y correas dentadas directamente al motor a pasos, el cual se colocará en la zona debajo de la corredera con el husillo de bolas interno, ver figura 18.

Se ha tomado en cuenta que el motor a pasos estará conectado a una fuente de energía de doble bobina, ya que es un motor bipolar, así como a un driver que procese la información que mande el programa escrito al motor, indicando la velocidad de movimiento de acuerdo a los parámetros introducidos en el mismo.



Figura 17: Husillo de bolas

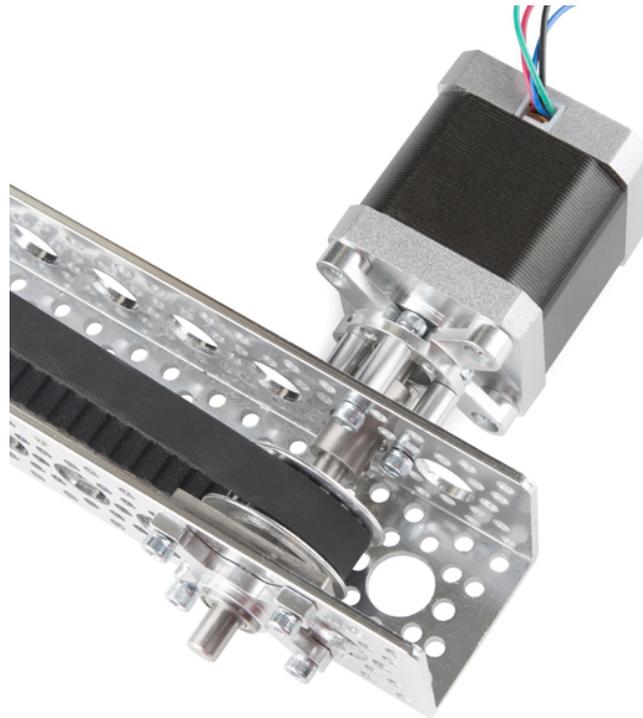


Figura 18: Sistema de poleas conectado al motor (representación)

### 2.4.2. Torque

Antes de aplicar la fórmula que permite determinar el torque requerido para mover el sistema, es necesario hacer ciertas consideraciones a saber. Primero, asegurar que los husillos se encuentren alineados de manera correcta, que no exista fricción extra sobre el movimiento linear, etc; Además de tener en cuenta las propiedades de la máquina, para poder usar la fórmula. Segundo, tener en cuenta que el cálculo del torque se basa en el husillo de bolas, el cual se propone tenga las siguientes características: un husillo con paso de por lo menos 2.5 mm, una potencia de carga dinámica de 2.5 kN y una potencia de carga estática de 3.6 kN. Un husillo comercial con estas características es el modelo SD/BD 10x2R de la marca SKF, el cual tiene un 90% de eficiencia.

Para determinar el torque durante movimiento continuo se utiliza la siguiente fórmula [Tips \(2017\)](#) :

$$T_d = \frac{F_a(P)}{2000\pi(n)}$$

Donde:

$F_a$ = Fuerza total (N)

P= Paso (mm)

n= Eficiencia

Para calcular la fuerza total ( $F_a$ ) se utiliza la siguiente fórmula:

$$F_a = F + mgM$$

Donde:

F= Fuerza de carga (N)

m= masa (kg)

M= Coeficiente de fricción

g= 9.81 m/s<sup>2</sup>

### 2.4.3. Fluido de arrastre, T, P

Para el diseño de este sistema de rocío pirolítico se toma a consideración el uso de aire como fluido de arrastre. La presión inicial y final considerada es la presión atmosférica. Se propone usar como sistema pulverizador para producir el rocío una cabeza de la marca Spray Systems con la boquilla pulverizadora

modelo SU13A, el cual para una presión típica del gas portador y una tasa de flujo de 0.04 l/min se crea un rocío uniforme a 15 cm de distancia. Así que la distancia desde la cabeza pulverizadora a la placa caliente en donde se colocará el sustrato para el depósito está regida por la presión de arrastre del fluido.

Las temperaturas consideradas para el depósito son: la temperatura ambiente a partir de la cual se inicia el calentamiento en la placa calefactora hasta llegar a la temperatura de sustrato; que para el caso del crecimiento de óxidos metálicos, como el caso del óxido de estaño, ésta es de 400°C [Vasu y Subrahmanyam \(1990\)](#). El control de temperatura para mantener constante la temperatura del sustrato durante el proceso de crecimiento debe tener una respuesta rápida de control ante el enfriamiento derivado del rocío que está recibiendo; y por ésta razón el termopar tiene que estar inmerso en el estaño líquido pero cercano a la superficie de este, con un calibre que este relacionado con una inercia térmica pequeña, datos que proporciona el fabricante del termopar. Dado que el termopar que se propone usar es tipo K que generalmente presenta un precisión +/- 1°C [OMEGA \(2016\)](#), el control de la temperatura no debe ser superior al 2% de la temperatura de proceso (+/- 8 °C).

## 2.5. Diseño propuesto

El diseño propuesto toma a consideración todos los datos mencionados en las secciones anteriores y por lo tanto quedaría como se muestra en la figura 19:

Se tiene una base de acero inoxidable termorresistente de una área mayor a la necesaria para la película delgada, la cual tiene el propósito de ser la placa calefactora que alberga las resistencias tipo cartucho, las cuales proporcionarán el calor necesario para incrementar la temperatura a un valor predeterminado para el depósito, el cual debe ser mayor a aquel que se requiere para fundir el estaño, proporcionando una cama líquida de temperatura uniforme. Sobre la cama líquida de estaño se coloca el sustrato en donde se creará la película delgada. La cama metálica tiene dimensiones de 8" por 8" para satisfacer el requerimiento para el área de crecimiento.

Como componente principal del movimiento de las boquillas se tiene un husillo de bolas dentro de una de las dos correderas, la otra contiene un husillo sencillo, de los cuales se sostiene una trabe en donde se coloca la base que contendrá las dos boquillas seleccionadas de manera que queden inmóviles, viendo hacia la cama metálica. El movimiento es provisto por un motor de pasos acoplado al

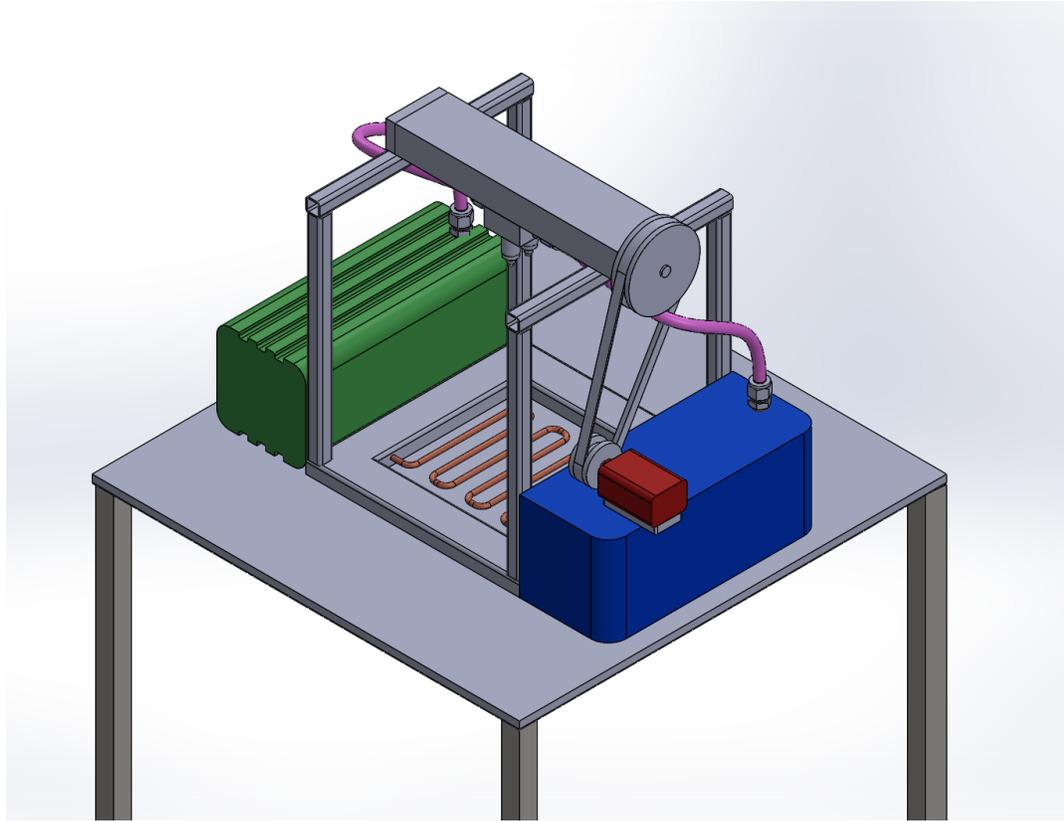


Figura 19: Representación del diseño propuesto

husillo de bolas. Todo esto debe estar dentro de una campana hermética con un sistema de extracción, (motor+turbina) que produzca dentro de la campana una presión inferior a la atmosférica para evitar que los gases de deshecho se esparzan dentro del laboratorio. A la salida del sistema de extracción se debe colocar un pasivador de gases para evitar contaminar la atmósfera.

### 3. Capítulo 3: Conclusiones

De las actividades realizadas en el diseño del equipo presentado en el presente trabajo se puede concluir que:

El escalamiento de un sistema de rocío pirolítico presenta ciertos problemas innerentes al mismo como lo son: El garantizar una temperatura de sustrato uniforme, una pulverización de la solución precursora uniforme y la uniformidad de crecimiento del material requerido. En este trabajo se tuvo que plantear como obtener el crecimiento de una película delgada en una superficie superior a aquella que se obtiene con una cabeza pulverizadora comercial (superficie de rocío del orden de  $16 \text{ cm}^2$  ). El dilema fue usar varias cabezas de rocío con movimiento o mover el sustrato. Como la temperatura de crecimiento para las películas delgadas semiconductoras transparentes está en el rango de 100 a 500 °C, mover el sustrato a estas temperaturas no es lo óptimo, si es que se pretende escalar esta propuesta a un nivel de planta piloto y posteriormente a una propuesta industrial, así que lo que se decidió fue trabajar en un diseño en donde el sustrato fuera fijo y mover de manera lineal a un conjunto de boquillas pulverizadoras, por lo cual se llegó a las siguientes propuestas:

1. Temperatura de sustrato uniforme.- para garantizar uniformidad en la temperatura del sustrato se diseño una base metálica de acero inoxidable que se calienta con resistencias eléctricas tipo cartucho, que en su parte superior integra una “cama” en donde se coloca estaño que al fundirse crea una superficie líquida de temperatura uniforme, y sobre de esta, se coloca el sustrato de crecimiento. El control de temperatura se realiza con un sistema electrónico tipo PID (controladora de temperaturas) el cual sensa la temperatura con un termopar tipo k con una precisión de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .
2. Sistema de rocío.- para obtener un rocío uniforme a lo largo de una superficie se decidió usar para esta propuesta boquillas pulverizadoras tipo plana que al moverse logren cubrir una superficie. para este caso, en donde se requiere cubrir un cuadrado de 8”, el diseño propuesto necesita 2 boquillas.
3. Movimiento.- para producir el movimiento se ha elegido un motor de pasos con sensores para el cambio de dirección que es controlado por un software de computo que se puede instalar en cualquier computadora portátil o de escritorio.
4. Sistema de movimiento.- aquí se integra el soporte para las dos boquillas

y un sistema de rodamiento de baja fricción acoplado al motor de pasos, que permite el movimiento lineal de las boquillas sobre el sustrato.

El diseño aquí propuesto presenta la versatilidad de que se puede obtener un rango amplio de velocidades de barrido, las cuales son controladas a partir del software y que pueden seleccionarse dependiendo de la reacción pirolítica necesaria para el crecimiento del material elegido; es decir, si se tiene la información necesaria sobre el crecimiento de un material dado mediante el proceso de rocío pirolítico, entonces se puede establecer cual es la velocidad necesaria de barrido para obtener el crecimiento en área grande de una película delgada con el espesor requerido.

El diseño aquí propuesto se puede seguir escalando hacia áreas más grandes y se puede utilizar no únicamente para los óxidos metálicos transparentes, que se tomaron como base para la elección tanto de boquillas como de el proceso de crecimiento, si no que, se puede elaborar cualquier otro tipo de material semiconductor cuyos precursores se puedan diluir en una solución acuosa para poder rociarlos. Lo único que se tendrá que considerar para lo anterior son las superficie que se quiera obtener y las tasas de crecimiento. De esta manera, con el mismo diseño y únicamente cambiando la solución de partida se pueden crear heterouniones entre materiales semiconductores sin tener problemas de integración de impurezas en el proceso.

Otro de los aspectos relevantes de este diseño es que abre la oportunidad de su integración en una línea de fabricación de vidrios comerciales y tener como productos, vidrios con recubrimiento conductor transparente que son requeridos tanto para su integración en estructuras fotovoltaicas basadas en películas delgadas que puedan ser utilizados por ejemplo en edificios donde se requiera vidrios con recubrimientos que controlen la radiación solar.

## Referencias

- ABERLE, A.G. Thin-film solar cells. *Thin Solid Films* **517**(17):4706–4710 (2009)
- AFIFY, H.H., NASSER, S.A., Y DEMIAN, S.E. Influence of substrate temperature on the structural optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2**(3):152–156 (1991)
- AYOUCI, R., MARTIN, F., LEINEN, D., Y RAMOS-BARRADO, J. Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon. *Journal of Crystal Growth* **247**(3-4):497–504 (2003)
- BBC. BBC Bitesize - Higher Physics - Conductors, semiconductors and insulators - Revision 1. <https://www.bbc.com/bitesize/guides/zppnn39/revision/1> (2016)
- CALLISTER, W.D. The Introductory Materials Science and Engineering Course. *MRS Proceedings, JJ6.1* **760** (2002)
- COMPANY, S.S. Series 1/8J y 1/4J, Combinaciones de Aspersión por Presión, Mezcla Interna. <https://www.spray.com/spraynozzles/flatspraywashjetnozzles.aspx> (2017)
- ENESCA, A., ENACHE, C., DUTA, A., Y SCHOONMAN, J. High crystalline tungsten trioxide thin layer obtained by SPD technique. *Journal of the European Ceramic Society* **26**(4):571–576 (2006)
- FISCHER, R.A. *Precursor Chemistry of Advanced Materials: CVD, ALD and Nanoparticles*. Springer Science & Business Media (2005). Google-Books-ID: WwL5Vqb00joC
- HOFFMANN, W. PV solar electricity industry: Market growth and perspective. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**(18):3285–3311 (2006)
- HSW. How Solar Works - Basics of Photovoltaic Solar Power. <http://www.renewableedge.com/how-solar-works-photovoltaic-basics.html>(2015)
- INSTRUMENTS, N. Cons and Pros of Labview. <https://forums.ni.com/t5/LabVIEW/TheprosandconsOfLabVIEW/m-p/2578903> (2017a)
- INSTRUMENTS, N. Data Sheet- NEMA 17. <http://www.ni.com/datasheet/pdf/en/ds-311> (2017b)

- LIU, H. General Introduction. En *Science and Engineering of Droplets*, págs. 1–18. Elsevier (1999)
- NICHOLAS APERGIS, J.E. Renewable energy consumption and economic growth: Evidence from a panel of OECD countries. *Energy Policy* **38** (2010)
- OMEGA. Termopar. <http://www.omega.com/pptst/HH305306.html>/(2016)
- OMEGA. Calentadores de cartucho. <https://mx.omega.com/pptst/CIR12.html>(2017a)
- OMEGA. Control de Temperatura, Equipos y Controlador PID. <https://mx.omega.com/prodinfo/control-de-temperatura.html>learn (2017b)
- OMEGA. Termómetro Tipo-K. <https://mx.omega.com/pptst/HH501DK.html> (2017c)
- PEREDNIS, D. Y GAUCKLER, L.J. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics* **14**(2):103–111 (2005)
- SAPOVAL, B. Y HERMANN, C. *Physics of Semiconductors*. Springer New York (1995)
- SEO, S.W., WON, S.H., CHAE, H., Y CHO, S.M. Low-temperature growth of highly conductive and transparent aluminum-doped ZnO film by ultrasonic-mist deposition. *Korean Journal of Chemical Engineering* **29**(4):525–528 (2012)
- TINA, S., SUDHA KARTHA, C., Y VIJAYAKUMAR, K.P. *Automation of Chemical Spray Pyrolysis Unit and Fabrication of Sprayed CuInS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Solar Cell*. Ph.d. thesis, Cochin University of Science & Technology (2009a)
- TINA, S., SUDHA KARTHA, C., Y VIJAYAKUMAR, K.P. *Automation of Chemical Spray Pyrolysis Unit and Fabrication of Sprayed CuInS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Solar Cell*. Ph.d. thesis, Cochin University of Science & Technology (2009b)
- TIPS, L.M. Cómo calcular el torque del motor para un tornillo infinito . <http://www.linearmotiontips.com/calculate-motor-drive-torque-ball-screws/> (2017). Accessed on Thu, October 19, 2017
- VASU, V. Y SUBRAHMANYAM, A. Electrical and optical properties of pyrolytically sprayed SnO<sub>2</sub> film Dependence on substrate temperature and substrate-nozzle distance. *Thin Solid Films* **189**(2):217–225 (1990)
- YAGI, I., HAGIWARA, Y., MURAKAMI, K., Y KANEKO, S. Growth of highly oriented SnO<sub>2</sub> thin films on glass substrate from tetra- n-butyltin by the

spray pyrolysis technique. *Journal of Materials Research* **8**(07):1481–1483  
(1993)