

Diseño y fabricación del equipo de rocío químico asistido por ultra sonicación

Design and fabrication of ultrasonic spray pyrolysis deposition technique

T.V.K. Karthik^{a}, Ivan R. Vargas^a, A.G. Hernández^a, L. Martínez^a, H. Molina Ruiz^a*

Abstract:

Design, fabrication and installation of ultrasonic spray pyrolysis (USP) deposition technique was reported in this work. By utilizing homemade USP deposition system, the thickness of the films and the crystallinity of the material can be precisely controlled by varying deposition time and temperature respectively. A minimum of 15 s and 250 °C of deposition time and temperature were achieved by this system. Additionally, the frequency of the ultrasonic nebulizer and air flow rates can be varied depending on the precursor material in order to obtain best quality thin films. Homogenous thin films with thickness varying from 50 to 500 nm can be obtained by this USP system. Films obtained by this system possess a wide range of applications such as for photoluminescent devices, waste water treatment and gas sensing applications.

Keywords:

Spray pyrolysis, ultrasonication, thin films

Resumen:

En este trabajo se reporta el diseño, fabricación e instalación de un sistema de rocío químico asistido por ultrasonido (USP, por sus siglas en inglés). Al utilizar el sistema USP de fabricación tipo “casero” para depositar películas nanométricas, es posible controlar de manera precisa el espesor y la cristalinidad del material, esto se logra al variar el tiempo y la temperatura de depósito. Los valores mínimos de tiempo y temperatura de depósito que se pueden alcanzar con este equipo son 15 s y 250 °C, respectivamente. Además, la frecuencia del nebulizador ultrasónico y la razón de flujo pueden ser controladas de acuerdo con el tipo de precursor que se utilice, esto con el objetivo de obtener películas delgadas de excelente calidad. Las características del sistema USP instalado en este trabajo, permiten obtener películas de espesor homogéneo en el rango comprendido entre 50 y 500 nm. Las películas depositadas tienen un rango amplio de aplicaciones, tales como su uso en la fabricación de dispositivos fotoluminiscentes, tratamiento de aguas residuales y de detección de gases.

Palabras Clave:

Rocío químico, ultra sonicación, películas, películas delgadas

^a Escuela Superior del Tepeji del Río, Ingeniería Industrial, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Av. del Maestro No.41, Col. Noxtongo 2ª Sección, Tepeji del Río, Hidalgo, México, C.P. 42855. *Email: enkata_tangirala@uaeh.edu.mx, krishnakarthik.tv@gmail.com

Introducción

El depósito de películas delgadas por el método de rocío químico (USP) es de suma importancia debido a la simplicidad de esta técnica y la variedad de aplicación que poseen los precursores metálicos empleados. Esta técnica ha permitido emplear una gran variedad de sales como precursores, tales como acetatos, nitratos y cloruros permitiendo obtener películas delgadas de óxidos semiconductores de alta calidad. USP es una máquina que permite realizar depósitos de películas delgadas en espesores de 50-500 nm de manera homogénea. Lo anterior es debido al control de los factores que intervienen en la deposición (como recomendación considero mencionarlos) [1,2]. El funcionamiento del USP consiste en preparar una solución con una sal (por ejemplo, 0.1 M de acetato zinc) con metanol como solvente. En seguida, utilizando un ultrasonicador creamos una nube de la solución y con ayuda de un flujómetro inyectamos aire para transferir esta nube a la parrilla, donde están colocados los sustratos. Elevando la temperatura de sustrato, se evapora el solvente con el acetato del precursor para formar el óxido metálico (en este caso óxido de zinc) [2-5]. La principal ventaja de utilizar el sistema USP es el ahorro de la cantidad de materiales precursores en comparación a la utilizada por otros métodos químicos. En este trabajo, el diseño, fabricación y las conexiones eléctricas y neumáticas de los flujos de gas se reportan detalladamente. En la fabricación se utilizó una parrilla de acero inoxidable con la finalidad de variar los cambios de temperatura. Además, se utilizó un baño de estaño para asegurar que la temperatura del sustrato sea uniforme durante la deposición. Adicionalmente, se usaron los flujómetros neumáticos para controlar los flujos de aire. Con lo anterior, se demuestra la posibilidad de disminuir los costos de fabricación del equipo en comparación con otros equipos existentes en el mercado, sin dejar de lado la calidad y el funcionamiento.

Equipo de rocío químico asistido por ultra sonicación

La figura 1 muestra el equipo de USP instalado en la campana de extracción.



Figura 1. Equipo de rocío químico asistido por ultra sonicación (USP).

Instalación y conexión

Instalación eléctrica

En la Figura 2 se presenta el diagrama de cableado, en donde se muestran los componentes eléctricos utilizados para el control de temperatura, el flujómetro y el ultrasonicador.

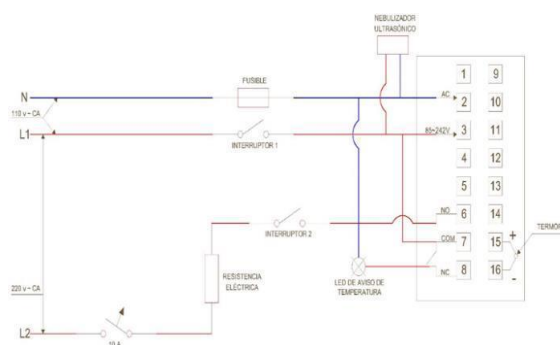


Figura 2. Diagrama de cableado.

Para la conexión eléctrica utiliza cable calibre 12 o 14. La tabla 1 muestra el modelo y especificación de los componentes eléctricos. El diagrama original de conexión del controlador de temperatura puede ser consultado en el manual del modelo XMTF 808. [6]

Elemento	Descripción
Controlador de Temperatura	Mod. XMTF-808
Termopar	Tipo: K
Nebulizador ultrasónico	Marca. YUEHUA, Mod: WH 802
Resistencia eléctrica	60 Ω, 110~220 v
Interruptor	110 ~ 220 v
Interruptor termo magnético	10 A, 110 v
Fusible	10 A
LED	110 v

Tabla 1: Componentes de USP para diagrama eléctrico

Conexión neumática

Se proporciona un isométrico de conexiones neumáticas en la Figura 3 para mostrar los elementos que integran el equipo USP.

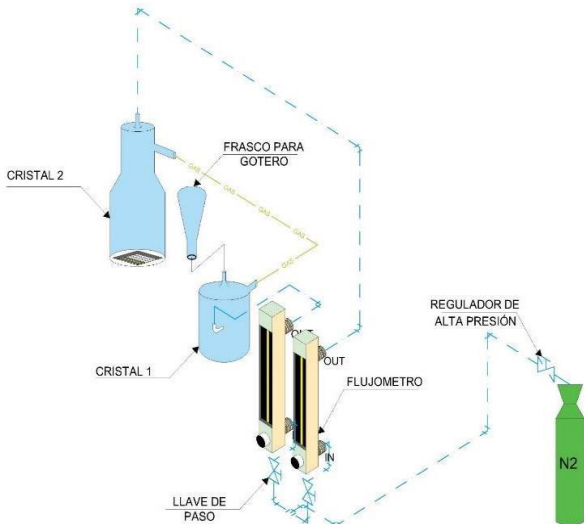


Figura 3. Isométrico de conexión neumática.

Los elementos neumáticos localizados entre el tanque de nitrógeno (N₂) y las entradas a los flujómetros (IN), poseen terminales de tipo “conector rápido” y están interconectados con manguera de 1/4”. La tabla 2 muestra el modelo y especificación de las conexiones neumáticas. Las salidas de tipo conector rápido de 1/4” se colocan en la entrada y salida de los flujómetros. Previo a su conexión, se colocan 2 capas de cinta teflón sobre la rosca de los conectores rápidos.

Elemento	Descripción
Tanque de nitrógeno	9 m ³
Regulador de alta presión	Marca: CONCOA
Conector macho PARKER	3/8' a 1/4'
Tee PARKER	1/4'
Conector macho PARKER	1/4'
Flujómetro	0 – 150 cm ³ /min
Cristal 1	3 entradas
Cristal 2	2 entradas
Frasco para gotero	150ml
Llave de paso PARKER	1/4'
Manguera cristalina	3/4' de diámetro
Abrazaderas	Para manguera de 3/4'
Abrazaderas	Para manguera de 5/16'
O' ring	4 'de diámetro interior, Neopreno

Tabla 2. Componentes del USP para isométrico de conexión neumática.

Ensamble de elementos de la zona de deposición

En la Figura 4 se presenta el diagrama esquemático mostrando los elementos utilizados en la zona de deposición.

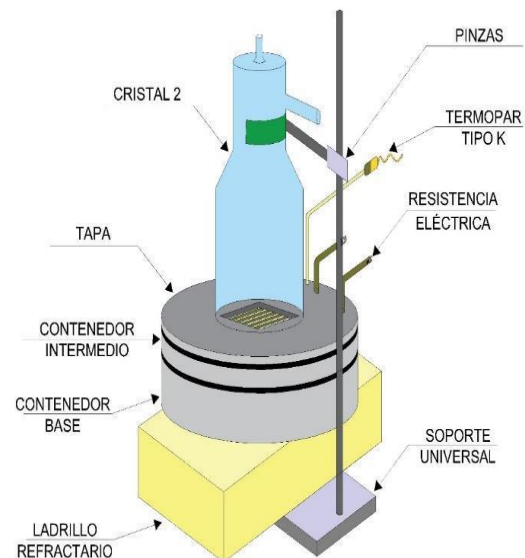


Figura 4. Elementos de la zona de deposición.

Funcionamiento

Tablero de control principal

Para el uso correcto del equipo se deben de conocer los elementos de control del USP contenidos en el tablero principal (Figura 5. Tablero de control principal).

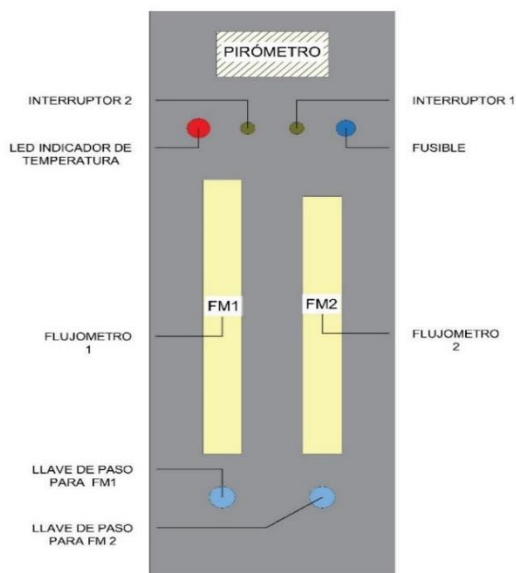


Figura 5. Tablero de control principal.

La descripción de la función de los elementos del tablero principal de control es la siguiente:

- **PIROMETRO:** Es un controlador de temperatura, el cual se encarga de registrar, regular y mantener la temperatura deseada para realizar la deposición, su rango de control de temperatura es de 20°C a 550°C.
- **FUSIBLE:** Previene daños a los equipos eléctricos que interactúan en el USP, por si llegase a presentarse un cortocircuito. El fusible soporta hasta 10 amperes.
- **INTERRUPTOR 1:** Permite controlar el encendido del tablero de control principal y energiza al Nebulizador Ultrasónico.
- **INTERRUPTOR 2:** Permite controlar el suministro de voltaje a la resistencia eléctrica una vez que este ha sido suministrado por el pirómetro.
- **LED INDICADOR DE TEMPERATURA:** Alerta al usuario encendiendo de forma intermitente, cuando la temperatura deseada ha sido alcanzada.
- **FLUJOMETRO 1:** Regula el flujo del gas (en ml/ min) a un gasto constante que pasará por el cristal 1 para desplazar la nube de gas hasta el cristal 2, donde se realizará la deposición.
- **FLUJOMETRO 2:** Regula el flujo del gas (en ml/ min) a un gasto constante, mismo que ingresa al Cristal

2 para impulsar el gas recibido del cristal 1 hacia la parrilla donde se realiza la deposición.

- **LLAVE DE PASO 1 y 2:** Se utilizan para proteger y restringir el flujo de gas hacia los flujómetros cuando el proceso de deposición ha terminado, sin necesidad de cerrar el flujo desde el regulador de presión.

Consideraciones previas

Previo al uso del USP se recomienda verificar lo siguiente:

- Las conexiones neumáticas se encuentren funcionando de la forma indicada.
- Los botones de encendido deben de encontrarse en posición de apagado.
- Las llaves de paso 1 y 2 deben de estar cerradas (en posición horizontal).
- Las llaves de los flujómetros deben de estar cerradas completamente.
- El regulador de presión debe de estar cerrado en su totalidad, es decir, el manómetro de trabajo debe de registrar una presión equivalente a 0 PSI.
- La campana de extracción debe estar conectada a un suministro de voltaje (110 V).
- La clavija del Nebulizador Ultrasónico debe estar conectada al contacto localizado tras el tablero de control principal.

Antes de comenzar a incrementar la temperatura de la parrilla de forma controlada, se debe de posicionar el

CRISTAL 2. Para esto es necesario sujetar el CRISTAL 2 a la varilla del soporte universal con ayuda de unas pinzas de forma tal que permita al CRISTAL 2 moverse de forma paralela a la varilla del soporte universal. Posteriormente apoyándose de las MARCAS DE REFERENCIA contenidas sobre la TAPA de la parrilla se centra la base del CRISTAL 2 (Figura 6. Posicionamiento de cristal 2 sobre la tapa). Una vez centrado el CRISTAL 2 a la zona de deposición, éste se ajusta paralelamente a la varilla del soporte universal con el objetivo de mantener una distancia de 10 a 15 cm entre la TAPA y la base del CRISTAL 2.

NOTA: El CRISTAL 2 se mantiene sobre la tapa a dicha distancia únicamente durante la deposición.

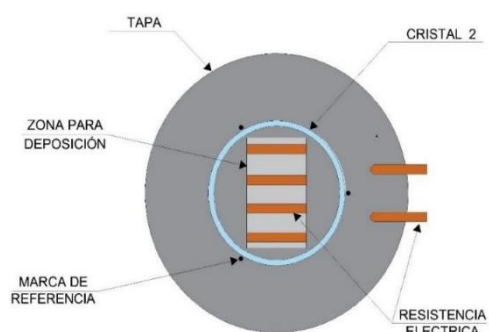


Figura 6. Posicionamiento del Cristal 2 sobre la Tapa

Modo de uso

Las siguientes indicaciones solo deben seguirse si los procedimientos de instalación y acondicionamiento se han concluido en su totalidad.

- a. Se agregan 460 ml de agua en el contenedor del NEBULIZADOR ULTRASÓNICO.
- b. Colocar el CRISTAL 1 previamente sellado sobre el contenedor del NEBULIZADOR ULTRASÓNICO, como se muestra en la Figura 7. Posicionamiento de Cristal 1 sobre Nebulizador Ultrasónico).

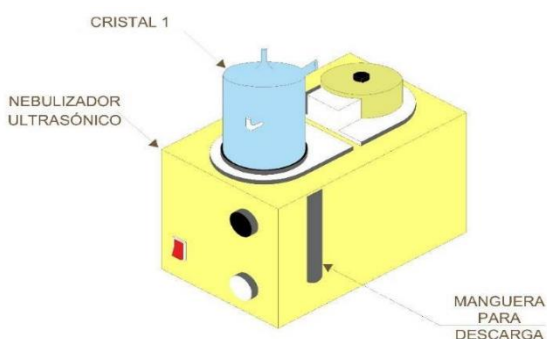


Figura 7: Posicionamiento de cristal 1 sobre el nebulizador ultrasónico.

- c. Colocar en posición de encendido los INTERRUPTORES (INTERRUPTOR TERMOMAGNÉTICO e INTERRUPTORES 1 y 2 como lo muestra en Figura 5).
- d. Programar la temperatura a la cual se realizará la deposición (SV) y esperar a que esta sea alcanzada, es decir, a que el LED DE AVISO esté encendido de forma intermitente fluya hacia el CRISTAL.

- e. Abrir la llave del regulador de alta presión hasta que el manómetro de trabajo registre una presión de 40 psi o su equivalente.
- f. Abrir las llaves de paso de los flujómetros (girar 90° hacia la izquierda).
- g. Ajustar el gasto del gas en cada flujómetro. Para ello las perillas se giran a la izquierda para abrir y derecha para cerrar. Se recomienda 120 cm³/min para el FLUJOMETRO1 y 110 cm³/min para el FLUJOMETRO 2. El ajuste del gasto debe realizarse en el menor tiempo posible para evitar desperdicio de gas. Posterior a su ajuste, se cierran ambas LLAVES DE PASO (1 y 2).
- h. Encender la función de extracción en la campana y esperar a que la temperatura se normalice (5 minutos aproximadamente).
- i. Colocar con pinzas esterilizadas los sustratos en la zona de deposición.
- j. Colocar el CRISTAL 2 sobre la TAPA (Véase figura 6. Posicionamiento del CRISTAL 2 sobre la TAPA).
- k. Abrir el regulador de flujo del equipo para venoclisis para que el precursor a depositar fluya hacia el CRISTAL
- l. Encender el NEBULIZADOR ULTRASÓNICO.
- m. Abrir las LLAVES DE PASO 1 y 2. De manera simultánea comenzar a cronometrar el tiempo de deposición.
- n. Tras terminar el tiempo de deposición, se cierra el regulador de flujo del equipo para venoclisis y las LLAVES DE PASO 1 & 2. Inmediatamente, se apaga el NEBULIZADOR ULTRASÓNICO y se coloca el CRISTAL 2 en su posición inicial.
- o. Mediante el uso de pinzas se retiran los sustratos de la zona de deposición.
- p. Se colocan en posición de apagado los interruptores restantes.
- q. Se cierra el ajustador del REGULADOR DE ALTA PRESIÓN.

- r. Se abren las LLAVES DE PASO 1 & 2, hasta que la presión de trabajo del manómetro sea igual a 0 psi.

Tabla 3 demuestra las condiciones óptimas para utilizar el equipo USP.

Factor	Nivel óptimo
Presión de manómetro de trabajo	40 PSI
Presión de Flujómetro 1	110 ml/ min
Presión de Flujómetro 2	120 ml/min
Temperatura para deposición (SV)	500 °C
Tiempo de deposición	10 min
Concentración de partículas	Máximo
Tiempo de deposición	Continuo
Concentración de solución precursora	0.1 molar
Gas portador	Aire / Nitrógeno

Tabla 3: Factores para uso óptimo de USP

Referencias

- [1] R. Strobel, S.E. Pratsinis, Effect of solvent composition on oxide morphology during flame spray pyrolysis of metal nitrates, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 9246–9252. doi:10.1039/c0cp01416h.
- [2] G. Korotcenkov, A. Cornet, E. Rossinyol, J. Arbiol, V. Brinzari, Y. Blinov, Faceting characterization of tin dioxide nanocrystals deposited by spray pyrolysis from stannic chloride water solution, *Thin Solid Films.* 471 (2005) 310–319. doi: 10.1016/j.tsf.2004.06.127.
- [3] G. Korotcenkov, V. Brinzari, I. Boris, (Cu, Fe, Co, or Ni)-doped tin dioxide films deposited by spray pyrolysis: doping influence on film morphology, *J Mater Sci.* 43 (2008) 2761–2770. doi:10.1007/s10853-008-2486-4.
- [4] Y.-J. Noh, S.-I. Na, S.-S. Kim, Inverted polymer solar cells including ZnO electron transport layer fabricated by facile spray pyrolysis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 117 (2013) 139–144. doi: 10.1016/j.solmat.2013.05.062.
- [5] E.A. Florido, N.A.C. Dagaas, S.F. Transistor, G. Using, P. Platinum, O.T. Films, H. Fukuda, R. Zohnishi, S. Nomura, N. Yamamoto, S. Tonomura, Carbon monoxide gas sensing using zinc oxide film deposited by spray pyrolysis Carbon monoxide gas sensing using zinc oxide film deposited by spray pyrolysis, n.d.). doi:10.1088/1757-899X/201/1/012051.
- [6] Operation Instruction, XMT * -808 SERIES ARTIFICIAL INTELLIGENCE, 2