

## Construcción e implementación de equipos de depósito químico usando las técnicas: Depósito Químico de Vapor Asistido por Aerosol (AACVD) y Sol –Gel por inmersión

**Beatriz Cruz Muñoz, ( Santiago de Cali, Valle del Cauca, Colombia, 1970.)**

Física en 1996, Maestría en Ciencias - Física en 1998, y Doctorado en Ciencias - Física en 2003, todos ellos de la Universidad del Valle. Cali, Colombia.

Profesora Asistente del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Básicas de la Universidad Tecnológica de Pereira.

Autora del libro "Aseguramiento de la calidad de las mediciones en el laboratorio de física", 2014. Además, ha publicado artículos en revistas especializadas nacionales e internacionales.

Directora del Grupo de investigación en Propiedades Magnéticas y Magnetoópticas de Nuevos Materiales (Categoría B).

**[bcruz@utp.edu.co](mailto:bcruz@utp.edu.co)**

**Rubén José Dorantes Rodríguez, (Ciudad de México, México, 1956.)**

Bs. en Física en 1983, el grado de Especialización en Energía y Automática en 1988 por la Universidad de Niza y la Escuela de Minas de París, Francia y el Doctorado en Térmica y Energética en 1992 por el Instituto Nacional de Ciencias Aplicadas de Lyon, Francia.

Profesor de tiempo completo en el Departamento de Energía, en la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, México.

Ha publicado más de 170 artículos en revistas especializadas nacionales e internacionales.

Director del Laboratorio de Refrigeración y Energías Renovables en la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, México y colaborador con el Grupo de investigación en Propiedades Magnéticas y Magnetoópticas de Nuevos Materiales (Categoría B).

**[rjdrodriguez@live.com.mx](mailto:rjdrodriguez@live.com.mx)**

**Construcción e implementación de  
equipos de depósito químico usando  
las técnicas: Depósito Químico de  
Vapor Asistido por Aerosol (AACVD) y  
Sol –Gel por inmersión**

Beatriz Cruz Muñoz  
Rubén José Dorantes Rodríguez  
Laura Andrea Florez Bedoya



Facultad de Ciencias Básicas  
Colección Trabajos de Investigación  
2020

Cruz Muñoz, Beatriz  
Construcción e implementación de equipos de depósito químico usando las técnicas : depósito químico de vapor asistido por aerosol (AACVD) y Sol-Gel por inmersión / Beatriz Cruz Muñoz, Rubén José Dorantes Rodríguez y Laura Andrea Flórez Bedoya. Pereira : Universidad Tecnológica de Pereira, 2020.  
189 páginas. – (Colección Trabajos de investigación).

ISBN: 978-958-722-472-6  
eISBN: 978-958-722-473-3

1. Deposición de vapor químico 2. Instrumentación y control 3. Vapor asistido por aerosol 4. Sistema de aspersión 5. Arduino - Microcontroladores 6. Energía solar 7. Celdas solares 8. Películas delgadas 9. Ingeniería física

CDD. 530.427

Construcción e implementación de equipos de depósito químico usando las técnicas:  
Depósito Químico de Vapor Asistido por Aerosol (AACVD) y Sol –Gel por inmersión.

© Beatriz Cruz Muñoz  
© Rubén José Dorantes Rodríguez  
© Laura Andrea Flórez Bedoya  
© Universidad Tecnológica de Pereira

ISBN: 978-958-722-472-6  
eISBN: 978-958-722-473-3

Proyecto de Investigación: “Estudio experimental comparativo de recubrimientos de alta absorptividad y baja emisividad sobre sustratos metálicos utilizados como absorbedores en calentadores solares”, inscrito con el código 3-16-11

Imagen de Cubierta: Maria Camila Quiroga Granda, Diseñadora gráfica.

Universidad Tecnológica de Pereira  
Vicerrectoría de Investigaciones, Innovación y Extensión  
Editorial Universidad Tecnológica de Pereira  
Pereira, Colombia

**Coordinador editorial:**  
Luis Miguel Vargas Valencia  
luismvargas@utp.edu.co  
Teléfono 313 7381  
Edificio 9, Biblioteca Central “Jorge Roa Martínez”  
Cra. 27 No. 10-02 Los Álamos, Pereira, Colombia  
www.utp.edu.co

Montaje y producción:  
María Alejandra Henao Jiménez  
Universidad Tecnológica de Pereira  
Pereira

Impresión y acabados:  
Gráficas Olímpica  
Pereira

Reservados todos los derechos

## Agradecimientos

El desarrollo de estas tecnologías de depósito es el resultado del trabajo coordinado de un grupo de académicos, tanto de la UTP como de otras instituciones de Colombia y México, pero también de jóvenes investigadores, de estudiantes de maestría en Instrumentación física y un grupo de estudiantes de pregrado en Ing. Física de la UTP, los cuales contribuyeron con su trabajo y talento al diseño, construcción, instrumentación, operación y al control electrónico de los dos equipos.

Para la implementación de la técnica de depósito químico de vapor asistido por aerosol (AACVD) se contó con el apoyo incondicional del Dr. Mario Miki Yoshida del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., (CIMAV), Chihuahua, quien en una visita a la UTP en el 2014 nos ofreció transferir su experiencia para permitirnos tener una técnica de depósito de películas en nuestro grupo. Además, agradecemos el apoyo de la Dra. Patricia Amézaga Madrid y el Dr. Pedro

Piza Ruiz del CIMAV (Chihuahua). Estos tres investigadores todo el tiempo respondieron a nuestros llamados de auxilio brindándonos toda la colaboración requerida.

Para la construcción de ambos equipos también fue necesario realizar una importante gestión económica y financiera, tanto al interior de la UTP, a través de concursar y de ganar proyectos de investigación internos identificados con códigos (3-16-4 y 3-16-11), así como del Sistema Universitario del Eje Cafetero (SUEJE), de Tecnoparque - Sena y de COLCIENCIAS (Joven Investigadora 2018 – Convocatoria 812 de 2018), quienes también aportaron una parte de los recursos financieros a través de proyectos de investigación, apoyo en la contratación de jóvenes investigadores y de estudiantes de postgrado. También fue posible conseguir recursos financieros internacionales, a través del proyecto 249855 financiado por el Fondo de Sustentabilidad Energética CONACYT-SENER de México, como resultado de una colaboración entre la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Azcapotzalco, la Universidad Tecnológica de Pereira y el Centro de Investigación en Materiales Avanzados, unidad Chihuahua, ambos de México.

Finalmente, el Dr. Rubén Dorantes Rodríguez le agradece al Departamento de Energía de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la unidad Azcapotzalco, de la Universidad Autónoma Metropolitana, de la ciudad de México, el apoyo recibido durante su estancia sabática en la UTP, que fue fundamental para dedicar el tiempo necesario para redactar y revisar el material del libro.

# CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	11
--------------------	----

## CAPÍTULO UNO

1. MARCO CONCEPTUAL.....	17
1.1. Algunas aplicaciones de la técnica de depósito químico de vapor (CVD) .....	17
1.1.1. Definición general del proceso depósito químico de vapor (CVD) .....	21
1.1.2. Clasificación de los diferentes arreglos experimentales de CVD.....	23
1.2. Depósito químico de vapor asistido por aerosol (AACVD).....	25
1.2.1. Procesos generales durante el depósito empleando AACVD.....	26
1.2.2. Ventajas de la técnica AACVD .....	29
1.2.3. Elementos que componen el equipo AACVD.....	30
1.3. Técnicas químicas líquidas: Pechini y Sol Gel.....	33
1.3.1. Principio de funcionamiento químico de Pechini: una aproximación alternativa al Sol-gel .....	36
1.3.2. Principio de funcionamiento químico de síntesis Sol-gel.....	37
1.3.3. Ventajas del depósito químico líquido .....	39
1.3.4. Tipos de depósito en Sol-gel.....	40
1.3.5. Método de recubrimiento por inmersión – extracción.....	41
1.3.6. Antecedentes de equipos Sol-gel automatizados.....	45

## CAPÍTULO DOS

2. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL EQUIPO PARA IMPLEMENTAR LA TÉCNICA DE DEPÓSITO DE VAPOR QUÍMICO (AACVD) ASISTIDO POR AEROSOL.....	51
2.1. Equipo de depósito de vapor químico asistido por aerosol (AACVD).....	52
2.2. Criterios generales para la definición de parámetros de funcionamiento y diseño del AACVD.....	53
2.2.1. Criterios para la definición de parámetros de funcionamiento de acuerdo con el recubrimiento a depositar .....	54
2.2.2. Criterios del diseño mecánico del equipo AACVD.....	55
2.2.3. Criterios de selección de los equipos de instrumentación.....	58
2.3. Fabricación y ensamble del equipo AACVD.....	59
2.3.1. Equipos construidos y comprados .....	59
2.3.2. Ensamble zona de depósito .....	64
2.4. Instrumentación del equipo AACVD.....	66
2.4.1. Control electrónico para movimiento de la tobera.....	66
2.4.2. Programa de control de movimiento de la tobera .....	68
2.4.3. Control calentamiento del sustrato y aire de arrastre.....	72
2.4.4. Generación y control del gas de arrastre.....	73
2.5. Implementación del Sistema de Depósito químico de vapor (AACVD) asistido por aerosol.....	73
2.5.1. Cálculo de la incertidumbre de la velocidad de movimiento de la tobera .....	73

2.5.2. Factores experimentales a tener en cuenta para realizar depósitos uniformes.....	80
2.5.3. Precauciones para conservar la eficiencia de nebulización .....	83

**CAPÍTULO TRES**

3. DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DEL EQUIPO SOL GEL POR INMERSIÓN.....	89
3.1. Descripción general del equipo .....	90
3.2. Definición de criterios y parámetros para el diseño del equipo Sol gel .....	91
3.2.1. Definición de funcionamiento del equipo dip coating.....	92
3.2.2. Criterios de diseño mecánico .....	93
3.2.3. Criterios de diseño electrónico, sistema de control y elección de componentes .....	97
3.3. Instrumentación del equipo de depósito.....	101
3.3.1. Control PWM para proceso inmersión/extracción .....	102
3.4. Fabricación y ensamble del equipo sol gel por inmersión .....	107
3.4.1. Construcción mecánica del equipo.....	107
3.4.2. Implementación de código de programación en Arduino.....	108
3.4.3. Equipo dip coater ensamblado .....	109
3.4.4. Precauciones y posibles problemas de funcionamiento .....	111

**CAPÍTULO CUATRO**

4. ALGUNAS APLICACIONES DE LAS TÉCNICAS IMPLEMENTADAS PARA LA OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS PARA LA CAPTACIÓN DE LA ENERGÍA SOLAR Y EN TRIBOLOGÍA .....	117
4.1. Aplicaciones de la técnica Sol-gel desarrolladas en el GIMM:.....	136
4.1.1. Desarrollo de capas antirreflejantes de SiO <sub>2</sub> mediante Sol-gel y la influencia de la variación de reactivos y catalizadores .....	139
4.1.2. Recubrimiento de XCoMn (con X= Ni, Ag y Cu) sobre diferentes tipos de sustratos. Variación de las condiciones experimentales durante la síntesis y tratamiento térmico .....	146
4.2. Aplicaciones de la técnica AACVD desarrolladas en el GIMM para la fabricación de absorbedores solares selectivos .....	159
4.2.1. Recubrimientos a base de Aluminio y Níquel.....	161
CONCLUSIONES .....	175
BIBLIOGRAFÍA .....	179
ANEXOS.....	195

**ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura 1.1</b> Se observa como los parámetros de temperatura, presión, sustrato y precursor, afectan la termodinámica y cinética del crecimiento en la técnica de CVD.....	22
<b>Figura 1.2</b> Diagrama esquemático del proceso AACVD para el depósito de películas delgadas y polvos.....	27
<b>Figura 1.3</b> Influencia de la temperatura en el proceso de depósito asistido por aerosol.....	29



<b>Figura 1.4</b> Configuración experimental de un equipo AACVD con boquilla y nebulización hacia arriba .....	32
<b>Figura 1.5</b> Tipos de variaciones y productos en el proceso sol-gel usando solventes inorgánicos.....	38
<b>Figura 1.6</b> Descripción de los métodos usados para la aplicación de Sol-gel. Se dividen en recubrimientos por: a) inmersión y extracción, b) rotación y c) pulverización.....	40
<b>Figura 1.7</b> Esquema del proceso de extracción Dip Coating.....	43
<b>Figura 1.8.</b> Descripción de etapas en el proceso de depósito de inmersión – extracción: a) inmersión, b) permanencia en la solución, c) extracción y d) evaporación.....	44
<b>Figura 2.1.</b> Esquema detallado de cada uno de los componentes del equipo construido para implementar la técnica AACVD.....	52
<b>Figura 2.2.</b> Esquema general del equipo AACVD dividido en secciones: (1) Zona de depósito, (2) elementos de control, (3) producción y calentamiento del aire de arrastre.....	54
<b>Figura 2.3.</b> Diagrama esquemático ampliado de la zona de depósito denominada sección 1 en la Figura 2.2, donde los números corresponden a: 1. Placa calefactora; 2. Tobera; 3. Cople en teflón; 4. Mástil; 5. Motor paso a paso; 6. Sistema riel-patín; 7. Tornillo sinfín; 8. Cojinete; 9. Mangueras conectoras; 10. Cámara nebulizadora.....	62
<b>Figura 2.4.</b> Plano general de la estructura que soporta el equipo: (1) Ladrillos refractarios, debajo está la placa calefactora, (2) Estructura externa de acero, (3) Porta sustrato, (4) Sistema de transmisión por cadena, (5) Motor paso a paso (6) Sistema de desplazamiento horizontal.....	62
<b>Figura 2.5.</b> (a) Diseño de la tobera, (b) fotografía de la tobera construida en acero inoxidable.....	62
<b>Figura 2.6.</b> Ensamble inicial de la tobera sobre el riel y el tornillo sinfín.....	65
<b>Figura 2.7.</b> (a) Corte longitudinal de la cámara de nebulización construida, (b) soporte del nebulizador con lámina de acero.....	66
<b>Figura 2.8.</b> Componentes que forman el control del movimiento de la tobera.....	71
<b>Figura 2.9.</b> Curva experimental de ajuste de la velocidad de la tobera.....	72
<b>Figura 2.10.</b> Diagrama de flujo del control de velocidad para la tobera.....	68
<b>Figura 2.11.</b> Espectros de transmitancia en dos lugares diferentes de misma muestra de TiO <sub>2</sub> depositada con velocidad de 0.4 cm/min y flujo de aire 4 L/min.....	78
<b>Figura 2.12.</b> Espectros de transmitancia en dos lugares diferentes de misma muestra de TiO <sub>2</sub> depositada con velocidad de 0.6 cm/min y flujo de aire 5 L/min.....	79
<b>Figura 2.13.</b> Espectros de transmitancia en dos muestras diferentes, depositadas con los mismos parámetros: velocidad de 1.0 cm/min y flujo de aire 3 L/min.....	79
<b>Figura 2.14.</b> Espectros de transmitancia de tres muestras diferentes, depositadas con los parámetros: velocidad tobera de 0.6 cm/min con flujo de 4 L/min.....	80

<b>Figura 2.15.</b> (a) Fotografía del nebulizador ubicado en el soporte de teflón, (b) Fotografía nube de vapor de metanol durante prueba de eficiencia del nebulizador, (c) Esquema del soporte del nebulizador y la conexión con el matraz. ....	82
<b>Figura 2.16.</b> Fotografías generales del equipo implementado (a) zona de nebulización, (b) tobera y área para ubicar el sustrato a ser depositado.....	84
<b>Figura 2.17.</b> Distribución externa de los equipos que controlan los diferentes parámetros de depósito. El equipo AACVD implementado se encuentra dentro de la campana extractora. ....	85
<b>Figura 3.1.</b> Esquema del equipo dip coating (Sol-gel) diseñado y que trabaja en instalaciones de la Universidad Tecnológica de Pereira, compuesta por: 1) Estructura de acero, 2) Tren de engranajes, 3) Panel de control electrónico, 4) Plataforma de depósito, 5) Varilla y tornillos guías, 6) Nivel de guía y 7) Pies niveladores.....	91
<b>Figura 3.2.</b> Representación del sistema de movimiento del equipo dip coater basado en impresora 3D, compuesto por: 1) Engranajes de Nylon, 2) Motor DC, 3) Tornillos de avance, 4) Varillas de guía, 5) Porta rodamientos, 6) Plataforma de sujeción, 7) Soporte de sujeción y 8) Clip de papel.....	92
<b>Figura 3.3.</b> Tren de engranajes simples diseñados en relación unitaria: el engranaje motriz se encuentra acoplado al motor. ....	97
<b>Figura 3.4.</b> Diagrama de flujo que la composición del sistema electrónico del equipo. ....	98
<b>Figura 3.5.</b> Configuración general del circuito. ....	99
<b>Figura 3.6.</b> Diagrama general del algoritmo del sistema. ....	101
<b>Figura 3.7.</b> Curva característica del motor Pololu 131:1 sin presencia de carga y con ajuste polinómico.....	103
<b>Figura 3.8.</b> Curva característica del sistema de movimiento (en presencia de carga) con ajuste polinómico. ....	104
<b>Figura 3.9.</b> Comparación de velocidad angular en cada engranaje que compone el sistema de transmisión de movimiento. ....	107
<b>Figura 3.10.</b> Equipo de depósito Sol-gel construido en instalaciones de la Universidad Tecnológica de Pereira.....	113
<b>Figura 3.11.</b> Ubicación de panel y convertidos DC-DC.....	109
<b>Figura 4.1.</b> Espectro de reflectancia de un absorbente solar selectivo ideal (línea negra) y otro real (línea roja), para una masa de aire (AM) de 1.5 y los espectros de emisión de cuerpo negro a diferentes temperaturas .....	119
<b>Figura 4.2.</b> Técnicas de caracterización aplicadas a recubrimientos solares selectivos de calentadores solares planos. ....	120
<b>Figura 4.3.</b> (a) Calentador solar plano con cubierta de vidrio y placa altamente selectiva, (b) y (c) calentador solar de tubo evacuado con película interna selectiva.....	122
<b>Figura 4.4.</b> Diseño esquemático de seis tipos de absorbedores solares de tipo selectivo: a) absorbedor intrínseco, b) tándem semiconductor-metal, c) absorbedor multicapa, d) cermet (compuesto metal-dieléctrico, e) superficie texturizada y f) diseños basados en cristales fotónicos (PhC). ....	123

<b>Figura 4.5.</b> Estrategia general para sintetizar óxido de metal / espinelas (ruta A) y partículas de metal / carbono en absorbentes solares selectivos de matriz no orgánica (ruta B).....	129
<b>Figura 4.6.</b> Esquema típico de la arquitectura de celdas solares FV de CuInS <sub>2</sub> de película delgada del GRC de la NASA.....	131
<b>Figura 4.7.</b> Micrografías SEM de películas delgadas crecidas por AACVD de CuInS <sub>2</sub> : (a) imagen transversal de la película I, (b) vista plana de la película III (recuadro a mayor aumento), (c) y (d) vista plana de las películas IV y V.....	132
<b>Figura 4.8.</b> Curvas de Densidad de corriente-voltaje (J-V) de TiO <sub>2</sub> , Ag/TiO <sub>2</sub> , mostrando como el postratamiento de las mismas películas, P-TiO <sub>2</sub> y P-Ag/TiO <sub>2</sub> mejora su rendimiento energético ( $\eta$ ).....	133
<b>Figura 4.9.</b> Análisis termogravimétrico (TGA) a 1.0 atm de presión, de la volatilidad del Mo(S <sub>2</sub> CNET <sub>2</sub> ). La pérdida de peso fue registrada a una velocidad de rampa de 2.5 °C/min y un flujo de N <sub>2</sub> de 50 mL/min.....	135
<b>Figura 4.10.</b> Gráfico del coeficiente de fricción ( $\mu$ ) versus temperatura en pruebas de scratch de alta temperatura de una película MoS <sub>2</sub> depositada sobre acero al carbono 52100 y obtenida por AACVD.....	135
<b>Figura 4.11.</b> Espectros de reflectancia vs longitud de onda obtenidos para la muestra de CoCuMnOx-II en función (a) del número de capas depositadas y (b) en función de la capa de protección de resistencia a la abrasión (capa de óxido de silicio SiO <sub>2</sub> ) y usando resina de polisiloxano.....	137
<b>Figura 4.12.</b> Esquema de un recubrimiento multicapa depositado sobre un sustrato de vidrio.....	138
<b>Figura 4.13.</b> Descripción del procedimiento para el desarrollo experimental de SiO <sub>2</sub> .....	139
<b>Figura 4.14.</b> Fotografías de soluciones de SiO <sub>2</sub> : (a) Soluciones SiO <sub>2</sub> en diferentes relaciones molares y (b) Película delgada de PVA-SiO <sub>2</sub> .....	141
<b>Figura 4.15.</b> Foto del recubrimiento obtenido de SiO <sub>2</sub> .....	142
<b>Figura 4.16.</b> Espectros de reflectancia para el portaobjeto (sustrato) y las muestras depositadas de SiO <sub>2</sub> .....	144
<b>Figura 4.17.</b> Análisis térmico de mezclas de SiO <sub>2</sub> : (a) curvas TGA de muestras de PVA y SiO <sub>2</sub> , (b) curvas DTG sobre las mismas muestras.....	145
<b>Figura 4.18.</b> Esquema del proceso experimental para obtener las películas delgadas de CuCoMn y de SiO <sub>2</sub> por Sol-gel.....	149
<b>Figura 4.19.</b> Espectros de absorción vs longitud de onda, (a) de películas de CuCoMn sobre vidrio recocidas a 600 °C (con exceso de material), (b) películas de CuCoMn sobre vidrio recocidas a 550 °C 600 °C y 650 °C limpiadas en acetona (remoción de exceso de material).....	151
<b>Figura 4.20.</b> Espectros FTIR para las muestras: (a) del grupo A que contienen películas de CuCoMn recocidas a 550 °C, 600 °C y 650 °C y (b) del grupo B que contiene los espectros de los recubrimientos de NiCoMn, CuCoMn y AgCoMn.....	154
<b>Figura 4.21.</b> Análisis térmico de reactivos metálicos: curva TGA (líneas continuas) para Mn(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> , Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> y CuCl <sub>2</sub> .....	121

<b>Figura 4.22.</b> Montaje experimental para medir emisividad con base en la norma ASTM E 1993-99a. ....	158
<b>Figura 4.23.</b> Esquema general del proceso experimental empleado en el depósito de recubrimientos.....	162
<b>Figura 4.24.</b> Diagrama de flujo del proceso de preparación de los sustratos. ....	163
<b>Figura 4.25.</b> Diagrama de flujo del proceso empleado para la síntesis y caracterización de los recubrimientos.....	165
<b>Figura 4.26.</b> Análisis Termogravimétrico de las sales precursoras: (a) Cloruro de aluminio Hexa hidratado y (b) acetato de níquel (II) tetra hidratado.....	167
<b>Figura 4.27.</b> Comparación espectros de reflectancia del recubrimiento con 70 % acetato de níquel sobre aluminio pulido al variar el flujo del aire de arrastre.....	169
<b>Figura 4.28.</b> Comportamiento de los recubrimientos al variar la concentración de acetato de níquel sobre sustratos de aluminio (a) espectro de reflectancia, (b) Reflectancia UV (promedio).....	171
<b>Figura 4.29.</b> Comportamiento de los recubrimientos al variar la concentración de acetato de níquel sobre sustratos de aluminio (a) emisividad térmica, (b) absorptancia (%). ....	172
<b>Figura 4.30.</b> Placas de películas sintetizadas (izquierda) y espectro de reflectancia sobre sustratos de cobre al variar la concentración de acetato de níquel (derecha). ....	174

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1.</b> Rangos de operación del equipo AACVD determinados a partir de la revisión bibliográfica.....	60
<b>Tabla 2.2.</b> Datos de distancia (cm) y tiempo (min) tomados de manera experimental para cada una de las velocidades programadas en el equipo.....	75
<b>Tabla 2.3.</b> Estimación del error, factor de cobertura e incertidumbre del error de la velocidad de la tobera .....	76
<b>Tabla 3.1.</b> Descripción de componentes, material y dimensiones.....	95
<b>Tabla 3.2.</b> Descripción de parámetros de funcionamiento del equipo .....	110
<b>Tabla 4.1.</b> Diversos tipos de materiales empleados como absorbedores solares selectivos para aplicaciones comerciales de baja y de media temperatura ....	125
<b>Tabla 4.2.</b> Resumen de valores de absorptancia y de emitancia de varios materiales empleados para fabricar absorbedores solares.....	130
<b>Tabla 4.3.</b> Parámetros de depósito usados para el depósito de películas delgadas Sol-gel sobre sustratos de aluminio.....	150
<b>Tabla 4.4.</b> Emisividad de las muestras NiCoMn y AgCoMn .....	159
<b>Tabla 4.5.</b> Parámetros de depósito empleados para el depósito de recubrimientos sobre sustratos metálicos .....	168

## Introducción

Desde hace más de 15 años, la necesidad de desarrollar, preparar, caracterizar y evaluar materiales en forma de películas delgadas ha sido un objetivo de gran importancia para el Grupo de Investigación en Propiedades Magnéticas y Magneto-ópticas de Nuevos Materiales (GIMM) de la Universidad Tecnológica de Pereira (UTP).

Sin lugar a dudas esta necesidad surge del enorme interés tecnológico que representan estos materiales para aplicaciones muy diversas, como son la fabricación de sensores ópticos y magneto-ópticos indispensables en la medición de propiedades físicas, así como para facilitar el control electrónico de procesos industriales, para el desarrollo de nuevos equipos de diagnóstico médico y para entender el uso de nuevas tecnologías para el mejor aprovechamiento de la energía solar, tanto en sus aplicaciones para la generación de energía eléctrica como térmica.

Hasta hace algunos años eran limitados los métodos disponibles en el GIMM para la fabricación de películas delgadas, teniendo que recurrir en muchas ocasiones, a la colaboración con otros laboratorios tanto en Colombia como en México para su fabricación, así como de su caracterización física, lo que provocaba una serie de inconvenientes por los largos tiempos que había que emplear, además de tener poca participación en los diferentes procesos. Esta situación limitó la formación directa de los estudiantes de ingeniería física en este campo, quienes en muchas ocasiones y con el apoyo de sus docentes, se limitaban a la interpretación de los resultados obtenidos.

Debido a estas necesidades técnicas y del deseo de los docentes del GIMM de no quedarse rezagados en el desarrollo de tecnología propia, surgió la idea de construir dos equipos que aplicasen técnicas de fabricación de películas delgadas a través de la ruta química, como lo son: el depósito de vapor químico asistido por aerosol (AACVD) y Sol-gel por inmersión, las cuales se consideraron de gran viabilidad técnica, económica y que no requerían de gran disponibilidad de espacio físico, lo cual era y sigue siendo una limitante para el GIMM.

Así, en este libro se presenta el diseño, construcción y operación de los dos equipos implementados; asimismo se presenta el análisis de los primeros resultados obtenidos en la fabricación de diversas películas delgadas y su reproducibilidad. Esto le ha permitido al GIMM ampliar su horizonte de investigaciones futuras, con estos dos equipos, los cuales fueron diseñados y hechos en periodos de tiempo casi similares.

Es importante destacar que la fabricación de estos dos equipos no solo ha requerido un amplio conocimiento de las dos técnicas de depósito, así como de la física de películas delgadas, sino también de una apropiación tecnológica en diseño mecánico y térmico, de instrumentación y control electrónico. Además, de

enfocar el diseño de los equipos para implementar medidas de seguridad para los operadores y de utilizar materiales y procesos que puedan ser amigables con el medio ambiente.

También es de destacar, sobre todo pensando en los posibles lectores jóvenes, seguramente de estudiantes de pregrado y posgrado en física, ingeniería física e instrumentación física, etc., sobre la necesidad de aplicar los conocimientos teóricos y experimentales aprendidos durante su formación para diseñar, construir y operar equipos desarrollados por mano propia que brindan libertad tecnológica para su mantenimiento y adecuación de acuerdo con las necesidades que se vayan presentado. Además, la importancia de buscar recursos económicos para financiar la construcción de equipos propios y la adquisición de motores, compresores, resistencias de calentamiento, instrumentación diversa, equipos de control, etc., tanto a través de convocatorias internas de la UTP como de recursos externos e internacionales.

En conclusión, los equipos construidos y en operación no solo aportaron a la formación integral de cada uno de los estudiantes, docentes y colaboradores externos que participaron en los proyectos de investigación que permitieron este resultado, sino que posibilita cubrir una necesidad en la región de Risaralda para la fabricación de películas delgadas con materiales muy diversos, tanto en forma de monocapas como en multicapas, además de ser equipos que pueden escalar el tamaño de sus películas, para depositarlas sobre sustratos de pequeño tamaño, desde unos cuantos milímetros cuadrados hasta sustratos de 400 cm<sup>2</sup>.





**1**

**CAPÍTULO  
UNO**



# 1. Marco conceptual

## 1.1. Algunas aplicaciones de la técnica de depósito químico de vapor (CVD)

La técnica de depósito químico de vapor (CVD) emplea la ruta química para sintetizar polvos, compuestos, nanotubos, películas delgadas, recubrimientos, etc., cada uno de los cuales puede tener diversas aplicaciones (Hou & Choy, 2006). Recientemente, se publicó un artículo donde obtienen películas delgadas de nitruro de carbono de titanio (TiCN) sobre Si (100) utilizando la técnica CVD con el fin de estudiar la idoneidad de esta técnica para recubrir herramientas. Se empleó como gas portador  $N_2$  con un caudal de 6-15 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto), presión fija de 500 mTorr, temperatura de 1000 °C, tiempo de depósito 60 minutos, dentro de la cámara CVD la velocidad de calentamiento 5 °C/min y enfriamiento 3 °C/min. Los autores concluyen que el aumento del flujo de  $N_2$  produce la disminución en la ductilidad y dureza de los recubrimientos (Das, Guha, Das, & Ghadai, 2020).

Empleando la variante de la técnica CVD convencional, denominada PP-CVD (polymer pyrochemical-CVD) se obtuvieron nanotubos de carbón sobre polvos de aluminio (CNT-Al), empleando diferentes temperaturas usando polietilenglicol

como fuente de carbono, nitrato de cobalto como precursor del catalizador y como material inicial polvo de aluminio fino. Sin embargo, el proceso se realizó en dos etapas: en primer lugar, el CNT se formó in situ sobre el polvo de Al usando el método PP-CVD en un reactor cerrado de alta temperatura empleando un rango de temperatura entre 540 °C y 630 °C. En una segunda fase, usando la técnica de aleamiento mecánico (bolas y jarros de acero con gas de argón) se mezcló polvo de aluminio con polvo CNT-Al en diferentes proporciones durante 60 minutos. Los autores concluyen que este proceso de producción de polvos combinando ambas técnicas es innovador y permite obtener polvos de CNT-Al uniformemente distribuidos, por lo cual podrían ser empleados en pulvimetalurgia de polvos, producción de recubrimientos por aerosol en frío y en manufactura aditiva (Zhang, Wang, & Ramachandran, 2020).

Existen diversas variantes para la técnica CVD que se mencionarán más adelante, sin embargo, la de interés para el presente trabajo es CVD asistida por aerosol (AACVD por sus siglas en inglés), cuyo proceso ocurre a temperaturas entre 300 °C y 600 °C, bajo condiciones de presión ambiental, por lo cual es un método industrialmente viable y escalable. Se pueden, por ejemplo, obtener películas delgadas de óxidos de metal (Ehsan, y otros, 2018). En este último artículo se depositaron por AACVD, películas delgadas nanoestructuradas sobre una capa de oro de 50 nm obtenida por evaporación que cubría la superficie de sustratos de vidrio. Emplearon como precursores Cobalto (III)  $\text{Co}(\text{acac})_3$ , hidróxido de sodio (NaOH) y metanol. Los sustratos de vidrio recubiertos de oro se ubicaron dentro de un tubo reactor calentado hasta 475 °C y para transportar la solución precursora en forma de aerosol hasta el sustrato se usó un humidificador ultrasónico piezoeléctrico empleando nitrógeno como gas de arrastre a una tasa de 120  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Los depósitos se realizaron con una duración de 5, 10, 15 y 20 minutos dejando fijos los otros parámetros. Cuando el proceso de depósito finalizó los sustratos recubiertos con óxido de cobalto se enfriaron en flujo de  $\text{N}_2$  dentro del reactor. Las

películas fueron de color negro, reflectivas y uniformes. Después de las caracterizaciones se determinó que la tasa de depósito de películas de óxido metálico fue alta con un gran número de sitios activos para el proceso catalítico. Los autores consideran que este método de depósito es novedoso y puede ser empleado para usar menos cantidad de precursor y aumentar el rendimiento catalítico. También se pueden producir nanopartículas de diversos materiales como magnetita (Monárrez-Cordero, y otros, 2014) u óxido de Fe-Ti (Monárrez-Cordero, y otros, 2018).

En este último estudio B. E. Monárrez et al., variaron el contenido molar de Ti en un rango entre 0 - 50 usando las mismas condiciones empleadas para la síntesis de nanopartículas de magnetita (Monárrez-Cordero, y otros, 2014). El equipo AACVD usa un tubo de vycor que equivale a la cámara de reacción y está ubicado dentro de un horno cilíndrico, una mezcla de Ar-aire se emplea como gas de arrastre de los precursores. A través de diversas técnicas de caracterización confirmaron la formación de óxidos de Fe, óxidos de Ti y óxidos de Fe-Ti, detectando la modificación de la morfología superficial de las partículas con el cambio de la razón de Fe: Ti desde una superficie uniforme y suave a una superficie rugosa. Además, se midió una magnetización de saturación en un rango desde 30.00 emu/g hasta 0.56 emu/g. Esta técnica también ha sido empleada para depositar nanopartículas de Au puro recubiertas con óxidos de W en forma de nano agujas, directamente integrados en transductores de alúmina para obtener sensores de gas resistivos. Los sensores fueron operados a 250 °C para detectar vapores de metanol, etanol y acetona en unidades de ppm en un balance de nitrógeno, encontrando mayor sensibilidad en los sensores construidos con las nanopartículas decoradas con nano agujas de  $WO_3$ . El equipo AACVD empleado consta de cámara de acero inoxidable empleada como reactor y se usó gas de arrastre  $N_2$  a un flujo de 5 L/min y un tiempo de depósito entre 40 min y 50 min (Thamri & Baccar, 2016).

Películas delgadas con diferentes propiedades magnéticas, ópticas, etc., son depositadas empleando la técnica AACVD a presión atmosférica y sin que el equipo tenga una cámara que haga las veces de reactor. Por ejemplo, películas delgadas de  $\text{CuFeO}_2$  se obtuvieron al variar la concentración molar de sales precursoras en solución de Cu y Fe, empleando temperatura del sustrato de 623 K, 673 K y 723 K sobre sustratos de borosilicato cubiertos con capa barrera de  $\text{TiO}_2$  u  $\text{ZnO}$  (depositada previamente con el mismo equipo). Se empleó un nebulizador ultrasónico de 2.4 MHz, aire seco (como gas de arrastre) a un flujo de  $5 \text{ dm}^3/\text{min}$ , velocidad de la tobera  $10 \text{ mm}/\text{min}$  y una sola capa. Del análisis estructural se determinó la coexistencia de  $\text{CuO}$  con  $\text{CuFeO}_2$  para todas las muestras, lo cual fue atribuido a los mecanismos de reacción complejos que ocurren al usar el método AACVD y también a la combinación de los precursores de Cu y Fe (Pizá-Ruiz, Sáenz-Trevizo, Verde-Gómez, Amézaga-Madrid, & Miki-Yoshida, 2019).

Con aplicaciones como óxidos conductores transparentes, se ha depositado, por ejemplo, óxido de estaño dopado con fluoruro depositados usando la técnica AACVD empleando sustratos de vidrio borosilicato recubierto con  $\text{TiO}_2$ , temperatura de depósito entre 623 K y 773 K, flujo de aire de  $5 \text{ L}/\text{min}$ , velocidad de la tobera  $1 \text{ cm}/\text{min}$  con concentración molar de la solución precursora de  $0.1 \text{ mol}/\text{dm}^3$  y para generar el aerosol se usó un nebulizador de 2.4 MHz. Todas las muestras dopadas presentaron alta transparencia en el rango visible (60 %-80 %), de acuerdo con las aplicaciones de óxidos conductores transparentes. Por esta razón, los autores consideran importante su producción a bajo costo económico y de infraestructura, debido a la alta demanda de vidrios recubiertos que surge como una necesidad debido al desarrollo de la industria de generación de energía solar (Chavarría-Castillo, y otros, 2016).

A continuación, se presenta una breve descripción de la técnica CVD y las variantes que se pueden emplear de acuerdo con las necesidades del usuario. Además, la definición general,

configuración, procesos frecuentes que surgen dependiendo de la temperatura y parámetros de depósito que intervienen directamente en los recubrimientos obtenidos empleando la técnica CVD asistida por aerosol (AACVD).

### 1.1.1. Definición general del proceso depósito químico de vapor (CVD)

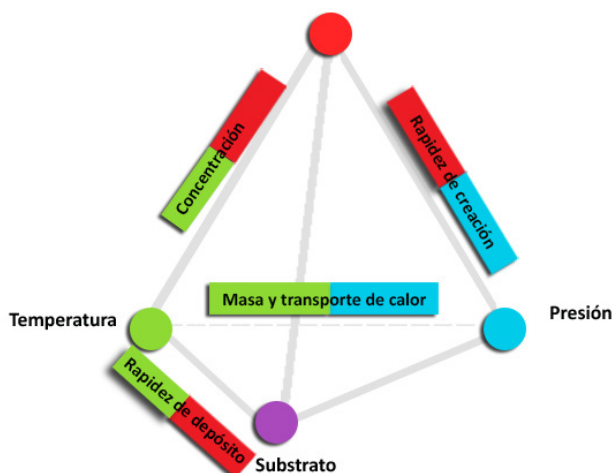
El proceso de depósito químico de vapor (CVD) puede definirse como el depósito de un material sólido sobre una superficie caliente (sustrato) debido a una reacción química en la fase de vapor (Pierson, 1999). Emplea uno o más precursores volátiles inorgánicos, metal-orgánicos u órgano-metálicos que son transportados frecuentemente por un gas de arrastre e introducidos por uno de los extremos del reactor. Los subproductos de la reacción y los gases que no reaccionan son eliminados a través de la puerta de salida del reactor mediante un sistema de evacuación adecuado (Cai, Liu, Zou, & Cheng, 2018).

Las especies que se depositan sobre el sustrato son átomos, moléculas o una combinación de estos. Debido a la versatilidad de la técnica CVD, los procesos químicos involucrados incluyen reacciones tanto en fase gaseosa como en las superficies. Estas reacciones dependen de los precursores y las condiciones de depósito y se pueden clasificar en: pirólisis, oxidación, formación de compuestos y transferencia reversible. Las reacciones en fase gaseosa son más importantes si aumenta la temperatura, la concentración de reactivos y/o la presión parcial de estos.

La migración de los precursores al sustrato (fenómenos de transporte) se atribuya al grado de reacciones en fase gaseosa (deseables o indeseables) que se presentan antes del depósito. Como es conocido las propiedades de los materiales depositados dependen de la morfología, estructura, tamaño de grano, etc., y estas características se pueden controlar mediante el diseño y ajuste cuidadoso de los procesos de crecimiento de la técnica

empleada. Por lo tanto, es necesario comprender la influencia de los parámetros como tipo de precursores, concentración, sustrato, presión, temperatura (ya que afecta las reacciones de interfaz, el transporte de masa y calor), además de los mecanismos generales del crecimiento de los materiales empleando la técnica CVD (Figura 1.1) (Cai, Liu, Zou, & Cheng, 2018).

**Figura 1.1.** Se observa como los parámetros de temperatura, presión, sustrato y precursor, afectan la termodinámica y cinética del crecimiento en la técnica de CVD



**Fuente:** (Cai, Liu, Zou, & Cheng, 2018).

**Precursores:** Sirven como reactivos en el proceso de CVD y para convertirse en los productos deseados se pueden clasificar en forma general, en tres tipos de reacciones que experimentan: reacciones de descomposición térmica, reacciones de síntesis química y reacciones de transporte químico.

**Temperatura:** En un sistema CVD la temperatura puede afectar el flujo del gas portador, las reacciones químicas de los precursores en la fase gaseosa y la tasa de depósito de los productos sobre el sustrato. Estas características sugieren que la



temperatura puede determinar la composición y la uniformidad de los productos. Generalmente, recubrimientos de alta calidad se pueden obtener a temperaturas relativamente altas (alto consumo de energía) y sustratos adecuados que soporten esas temperaturas.

**Sustrato:** es la superficie donde se deposita el material durante el proceso CVD y puede influenciar su crecimiento a través del parámetro de red, orientación y estructura de este.

**Presión:** La presión en una cámara de CVD puede variar en un amplio rango, desde unas pocas atmósferas hasta varios miliTorr o incluso presiones más bajas, lo cual influye directamente en el comportamiento del flujo de gas. A baja presión, el flujo de volumen y la velocidad del gas aumentan mucho para el mismo flujo molar, mientras que la concentración del precursor disminuye en función de la ecuación de gas ideal  $PV = nRT$ . Como resultado, la baja concentración y la alta velocidad de la alimentación en masa del precursor pueden hacer que la reacción sea más controlable.

Es importante resaltar que el grosor, morfología, orientación y la introducción de cualquier dopante o defecto en el material obtenido se puede controlar manipulando los parámetros de depósito como: la temperatura, la presión de la cámara, el caudal de gas portador, las cantidades relativas de los precursores y la distancia del sustrato a la fuente (Cai, Liu, Zou, & Cheng, 2018).

### 1.1.2. Clasificación de los diferentes arreglos experimentales de CVD

La técnica CVD puede implementarse en diferentes disposiciones dependiendo de la configuración del reactor, las condiciones físicas de operación, la forma en la que se inician las reacciones químicas, características físicas del vapor, etc. Algunas de las clasificaciones se presentan a continuación (Choy, 2003):

Por temperatura de las paredes del reactor:

- CVD de paredes calientes (Hot-wire chemical vapor deposition - HWCVD)
- CVD de paredes frías (Cold Wall CVD - CWCVD)
- CVD de calentamiento rápido (Rapid Thermal CVD - RTCVD)

Por la presión de operación:

- CVD a presión atmosférica (Atmospheric Pressure CVD - APCVD)
- CVD a baja presión (Low Pressure CVD - LPCVD)
- CVD en alto vacío (Ultra-Hight Vacuum CVD - UHVCVD)

Por la forma en que se llevan a cabo las reacciones químicas:

- CVD de capas atómicas (Atomic Layer CVD - ALCVD)
- CVD por combustión
- CVD de filamento caliente (Hot Filament CVD - HFCVD)
- CVD metal-orgánico (Metal organic CVD - MOCVD)
- CVD láser (Laser CVD - LCVD)
- CVD foto asistido (Foto –CVD)
- CVD asistido por plasma (Plasma Assisted CVD - PACVD)

Por las características físicas del vapor:

- CVD asistido por aerosol (Aerosol Assited CVD - AACVD):  
spray pirólisis, depósito de vapor asistido electrostático (ESAVD),  
CVD metal-orgánico asistido por aerosol (AAMOCVD).
- CVD de inyección directa de líquido (Direct Liquid Injection CVD - DLICVD)

En nuestro caso, el equipo que se implementó en la UTP se basa en el principio de funcionamiento del método CVD asistido por aerosol (AACVD), el cual aparece como respuesta a la necesidad de emplear la solución precursora en forma atomizada y que no necesariamente tenga que ser volátil para ser depositada sobre el sustrato.

## 1.2. Depósito químico de vapor asistido por aerosol (AACVD)

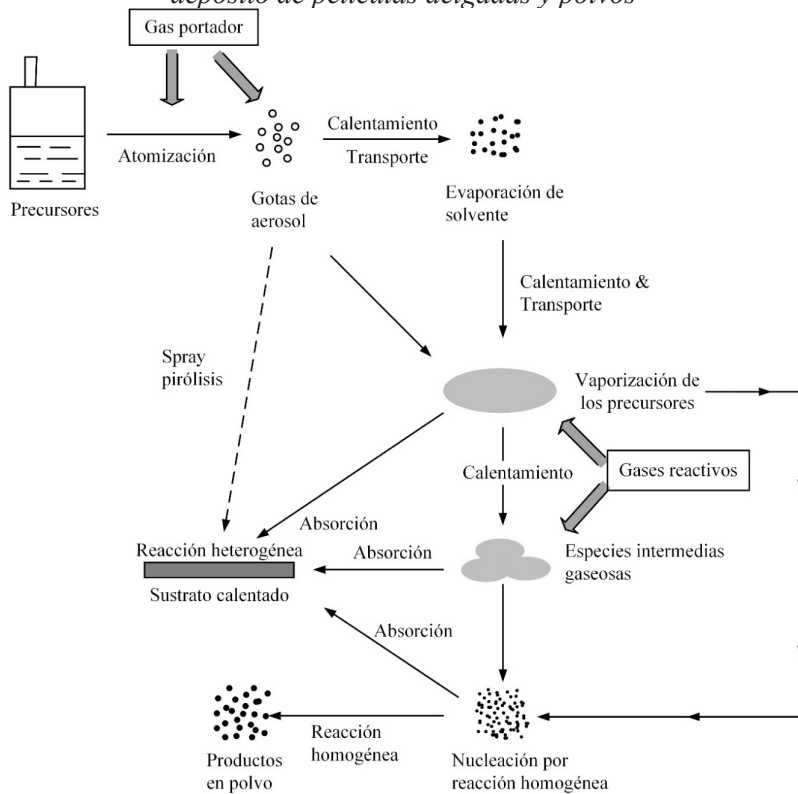
En este proceso de depósito la solución precursora es atomizada (pulverizada) en pequeñas gotas de líquido (del orden micrométrico) formando un aerosol. Existen varias formas de realizar este proceso: (a) someter el líquido a una corriente de aire (aire comprimido), (b) someter el líquido a un campo eléctrico (técnicas electrostáticas), (c) someter el líquido a frecuencias ultrasónicas (nebulizadores ultrasónicos), etc. Cada una de las técnicas mencionadas produce una pulverización de la solución que difiere en la velocidad inicial de las gotas, su tamaño y velocidad de atomización, lo cual influirá en la formación de la película delgada depositada (Filipovic, y otros, 2013).

Los métodos de generación del aerosol ultrasónico usan un transductor piezoeléctrico ubicado debajo del líquido precursor. Las propiedades del aerosol dependen de la naturaleza del líquido precursor (densidad, tensión superficial), la intensidad y frecuencia del haz ultrasónico; este método tiene la ventaja de producir gotas con una distribución uniforme de su tamaño. Esta técnica puede ser implementada tanto a baja presión como a presión atmosférica, sin necesidad de tener una cámara de reacción. En cuanto a la solución precursora se puede emplear líquido puro o mezcla de líquidos químicos, o polvos precursores disueltos en solventes. Las características generales para la elección de los solventes son alta solubilidad del precursor, baja presión de vapor y baja viscosidad (Hubert-Pfalzgraf & Guillon, 1998). El gas de arrastre es empleado para ayudar en la producción del aerosol y su transporte hasta la zona de reacción. Los gases inertes más empleados son argón y nitrógeno, mientras que aire comprimido se usa para el depósito de productos con óxido. También se pueden emplear gases reactivos tal como  $H_2$ , por ejemplo, en la obtención de nanotubos y nano fibras de carbón con iones metálicos como precursores catalíticos, el cual actuó en la reacción de síntesis como agente reductor de los iones metálicos y como gas portador (Glerup, Kanzow, Almairac, Castignolles, & Bernier, 2003).

### 1.2.1. Procesos generales durante el depósito empleando AACVD

Posterior al proceso de atomización, el precursor en forma de aerosol es transportado hacia la zona caliente, donde se evapora el solvente y se inicia la vaporización del precursor antes de las reacciones químicas principales, siendo el proceso de vaporización la principal característica del AACVD. Si el precursor es puro, la vaporización puede ocurrir directamente desde las gotas del aerosol. Es posible que se presente el proceso de spray pirólisis si las gotas de aerosol llegan hasta el sustrato caliente sin completar la evaporación y vaporización. Sobre la superficie del sustrato caliente pueden ser adsorbidos los precursores vaporizados y sus especies intermedias gaseosas, para después sufrir los procesos de descomposición y reacciones químicas que conducirán a los materiales deseados. A estos procesos se les denomina reacciones heterogéneas y tienden a producir películas de alta calidad y buena adherencia al sustrato (Figura 1.2 lado izquierdo). Sin embargo, si la temperatura del depósito es demasiado alta, la principal descomposición y reacciones químicas pueden ocurrir en la fase vapor, lo cual conduce a la nucleación homogénea y la formación de finas partículas. Si estas partículas finas son adsorbidas sobre el sustrato, se pueden presentar reacciones heterogéneas que conducen a la formación de películas porosas. Alternativamente, los polvos pueden ser colectados desde la fase gaseosa con tamaños desde los nanómetros hasta micrómetros, dependiendo de las condiciones del proceso. En la Figura 1.2 se presenta el diagrama esquemático de los procesos descritos, donde es importante resaltar que el precursor químico debe estar en forma de vapor químico para que sufra las reacciones químicas homogéneas y/o heterogéneas. Por esta razón, el proceso de spray pirólisis no es propiamente un proceso AACVD. Debido a que el mecanismo de depósito AACVD involucra la atomización, evaporación y vaporización del solvente y precursor (es), es más complicado de explicar que el CVD convencional (Hou & Choy, 2006).

**Figura 1.2.** Diagrama esquemático del proceso AACVD para el depósito de películas delgadas y polvos



**Fuente:** (Hou & Choy, 2006).

Lo explicado en el párrafo anterior también puede ser comprendido asumiendo que el aerosol generado en el proceso de nebulización se podrá depositar sobre el sustrato por medio de cuatro procesos que dependerán de la temperatura de este (Choy, 2003):

**Proceso 1:** El aerosol de la solución precursora se rocía directamente sobre el sustrato caliente presentándose la evaporación del solvente y la descomposición del precursor en el producto final. En algunas ocasiones la película depositada

se someterá a un proceso de tratamiento térmico con el fin de cristalizar el recubrimiento. Con el fin de aumentar su grosor este proceso se debe repetir varias ocasiones.

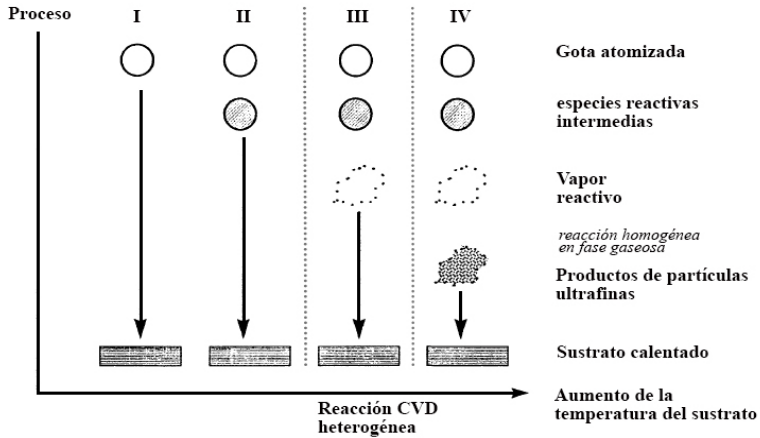
**Proceso 2:** El solvente se evapora antes de llegar a la superficie del sustrato y el precursor precipitado se deposita sobre el sustrato caliente descomponiéndose y/o sufriendo reacciones químicas que conducen a los materiales con las características deseadas

**Proceso 3:** El solvente se evapora mientras se aproxima a la superficie del sustrato y el precursor precipitado se volatiliza produciéndose la adsorción de este vapor sobre la superficie del sustrato caliente, seguido por la descomposición y/o reacciones químicas que conducen a la formación de los materiales deseados. Este proceso produce películas densas y con buena adherencia.

**Proceso 4:** Debido a que la temperatura del sustrato es muy alta, el depósito y/o las reacciones químicas ocurren en fase vapor, conduciendo a la nucleación homogénea y formación de partículas finas estables en la fase gaseosa, las cuales son depositadas sobre la superficie caliente del sustrato. Las partículas son sinterizadas sobre el sustrato formando películas porosas con pobre adhesión. Sin embargo, los polvos se pueden recoger en la fase gaseosa para la producción de polvos ultrafinos.

De acuerdo con la definición de AACVD, solo los procesos 3 y 4 cumplen con las condiciones de encontrar los precursores químicos en forma de vapor y después sufrir las reacciones químicas (homogéneas y/o heterogéneas). En la Figura 1.3 se presenta un esquema de la influencia de la temperatura sobre el proceso de depósito (Choy, 2003)

**Figura 1.3.** *Influencia de la temperatura en el proceso de depósito asistido por aerosol*



Fuente: (Choy, 2003)

### 1.2.2. Ventajas de la técnica AACVD

Entre las ventajas de usar esta variante de la técnica CVD se pueden mencionar (Choy, 2003):

- Reduce costos porque simplifica el proceso de generación de vapor y no es necesario que los precursores sean volátiles.
- Se pueden mezclar diferentes precursores químicos siempre y cuando sean solubles en cualquier solvente que permita generar el aerosol. Por lo tanto, se pueden depositar películas multicomponentes.
- Depósitos a temperaturas relativamente bajas (valores menores a 600 °C).
- Depósitos a presión atmosférica de óxidos y algunos materiales no tan sensibles a la presencia de oxígeno.
- Como el requisito de volatilidad y estabilidad térmica es menos restrictivo, se producen materiales con alta calidad y menor costo.

### 1.2.3. Elementos que componen el equipo AACVD

Como se mencionó anteriormente existen diversas geometrías de funcionamiento del equipo AACVD, las cuales son modificadas constantemente de acuerdo con las necesidades de cada investigador. Una descripción general de los elementos que componen un equipo AACVD consta de un generador de aerosol, cuya nube de gotas son transportadas por un gas a través de una tobera y direccionadas hacia una placa calefactora que está en contacto con el sustrato donde se forma el recubrimiento. La temperatura de la placa o el sustrato es uno de los parámetros que controla el depósito del material como se ha mencionado en la técnica CVD en general. La solución precursora se prepara fácilmente y no necesita control del pH, o el uso de agentes aditivos para generar una morfología en particular y está conformada por la sal(es) precursora(s) y el solvente. No es necesario realizar tratamiento térmico posterior al depósito para obtener nanomateriales, películas delgadas con buena adherencia, etc. En la Figura 1.4 se presenta un diagrama esquemático del AACVD donde se presenta la ubicación del atomizador, la solución precursora, el gas de arrastre necesario para transportar las gotas hasta el sustrato que está en contacto con el horno para calentarlo y se observa que la cámara de nebulización es fija (tobera) (Ocón, Murillo, Miki-Yoshida, Cardoza, & Contreras-López, 2014). Esta configuración fue empleada para obtener nano cristales de  $\text{LiNbO}_3$  usando un nebulizador de 2.4 MHz para generar la solución precursora en forma de aerosol y llevarla por medio del gas transportador hasta el sustrato a través de una tobera fija. Se varió el flujo del gas, la distancia tobera sustrato, tiempo de depósito y la temperatura del sustrato (653 K - 783 K) hasta obtener las condiciones de síntesis de nano cristales óptimos. Con el fin de evaluar la morfología, estructura cristalina y tamaño de cristalito de los nano cristales de  $\text{LiNbO}_3$  se realizó el depósito bajo las mismas condiciones experimentales, pero utilizando una tobera (en ambos casos la tobera tiene una superficie de descarga de 1 mm y 150 mm), que se mueve a velocidad constante de 1 cm/



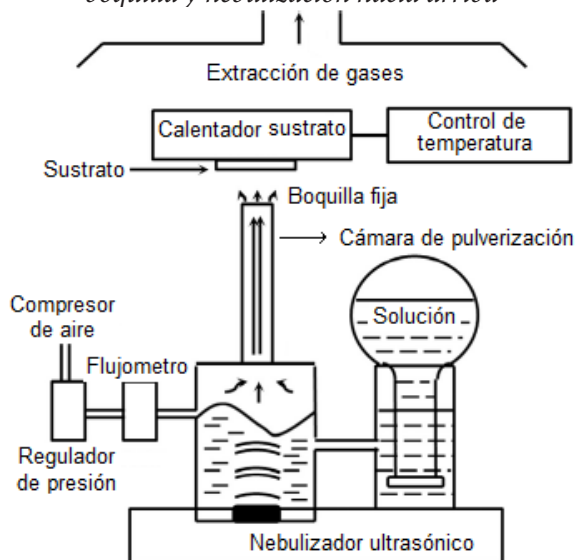
min para recorrer la superficie del sustrato (Amézaga-Madrid, y otros, 2011). Los autores concluyen que la presencia de textura en las muestras preparadas con metanol se puede atribuir a la combinación de los parámetros de síntesis como temperatura, concentración molar, tiempo de crecimiento, sistema de tobera fija o móvil, flujo de aire, etc. (G. Murillo, A. Ocón, M. Herrera, R. Murillo-Ochoa, & Ocón, 2019).

Otra variable importante es la dirección del depósito que puede ser hacia arriba, donde utilizan un nebulizador que con ayuda del gas portador lleva el aerosol hacia el sustrato ubicado en la parte superior y en contacto directo con una placa calefactora (Miki-Yoshida & Andrade, 1993)-y; (Pizá-Ruiz, Sáenz-Trevizo, Verde-Gómez, Amézaga-Madrid, & Miki-Yoshida, 2019); (Amézaga-Madrid, y otros, 2011) o hacia abajo, donde la solución precursora es dirigida desde arriba hacia abajo donde se encuentra el sustrato (Sialvi, y otros, 2013); (Monroy Jaramillo, 2009); (Cubillos, Bethencourt, & Olaya, 2015); (Patil, 1999). De acuerdo con la literatura, la nebulización hacia arriba garantiza un tamaño de gota uniforme, mayor tasa de nebulización para conformar un frente de depósito uniforme evita turbulencias y discrimina las gotas de tamaño grande (Miki-Yoshida & Andrade, 1993).

Los principales componentes del equipo AACVD en el que nos basamos para construir el equipo en la UTP son: nebulizador, compresor de aire o suministro de algún gas para que sirva como gas de arrastre de la solución nebulizada, cámara de pulverización (tobera) con boquilla de diámetro reducido (1 mm) con el fin de aumentar la velocidad de las gotas a la zona de reacción, placa calefactora para calentar el sustrato ubicada en la parte superior y sistema de extracción de los gases producidos. Los principales parámetros del proceso que influyen directamente sobre las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos son: temperatura del sustrato, distancia entre la boquilla de la cámara de pulverización (tobera) y el sustrato, tasa de generación del aerosol, flujo del gas de arrastre, velocidad constante a la cual se

traslada la tobera para cubrir el sustrato y el número de capas que se depositan. Los parámetros del proceso se adaptan de tal forma que el depósito se realice mediante el proceso 3 mencionado anteriormente y obtener películas delgadas homogéneas y con las características deseadas por el investigador.

**Figura 1.4.** Configuración experimental de un equipo AACVD con boquilla y nebulización hacia arriba



**Fuente:** (cámara de nebulización) fija (Ocón, Murillo, Miki-Yoshida, Cardoza, & Contreras-López, 2014)

El equipo que se implementó en la UTP tiene una distribución similar al presentado en la Figura 1.4, donde el depósito se realiza hacia arriba, pero la boquilla (tobera) se mueve a velocidad constante permitiendo al usuario elegir un valor en el rango entre 0.2 cm/min y 1.0 cm/min. Además, se diseñó un sistema de control para los parámetros de depósito, que permite al usuario estipular el número de capas que se desean depositar, la distancia que recorrerá la tobera para hacer el depósito sobre el sustrato, el número de capas y elegir un tiempo de espera entre capa y capa. En el siguiente capítulo se describe cada uno de los componentes

empleados y los parámetros que se tuvieron en cuenta tanto para el diseño del equipo como para la compra de cada uno de los componentes.

### 1.3. Técnicas químicas líquidas: Pechini y Sol Gel

En las industrias de fabricación de nanotecnología y microelectrónica, la tecnología de películas delgadas suele ser una de las formas más usadas productivamente hablando, principalmente debido a la versatilidad en manipular diferentes configuraciones de materiales y compuestos químicos, además de su capacidad para el crecimiento ultrafino de recubrimientos. En particular, las propiedades de películas depositadas o recubrimientos dependen en gran medida de la estructura, microestructura y del tipo de impurezas que se pueden presentar en los materiales precursores, ya que inducen modificaciones superficiales en las características del sustrato (estos factores se ven influenciados por el tipo de crecimiento pelicular usado). En la industria electrónica, por ejemplo, las películas delgadas son usadas para formar líneas conductoras en dispositivos, además de puntos de contacto y capas aislantes, o como en el sector metalmecánico, donde se pueden fabricar recubrimientos de motores, metales y herramientas de corte, con el fin de aumentar su dureza y resistencia a la abrasión. Generalmente los métodos de depósito físicos o químicos se pueden describir a partir de cuatro formas: métodos de evaporación, recubrimientos por descarga luminiscente y técnicas químicas de formación de película, divididas tanto en fase líquida como en fase gaseosa (Millar, Rahman, & Jiang, 2014).

El depósito químico en fase líquida es un proceso húmedo normalmente usado para la formación de películas delgadas de óxido metálicos, metales complejos o polímeros. Dentro de esta clasificación de técnicas húmedas encontramos la técnica Pechini y el método Sol-Gel, cuyos procesos se pueden explicar cómo, “transferencia de partículas de una solución o líquido

hacia una superficie y cuyo enfoque consiste en una secuencia de transformaciones químicas en estado sólido” (Hara, 2014), lo que hace que ambas técnicas sean herramientas útiles para depositar materiales híbridos (orgánicos e inorgánicos) que son complicados de obtener por otro tipo de aproximaciones.

Los recubrimientos y películas ópticas finas sobre materiales como el vidrio fueron las primeras aplicaciones comerciales de la tecnología Sol-gel. La basta diversidad de recubrimientos obtenidos por medio de esta técnica (en términos de propiedades, estructura cristalina y composición), dan vía al diseño libre de materiales bajo condiciones y requisitos específicos, teniendo el potencial de cumplir las expectativas a nivel científico o industrial. Debido a la funcionalidad de las películas y a su bajo costo (procesos simples con pequeñas inversiones de capital), constantemente emergen nuevas investigaciones y aplicaciones en todos los sectores posibles (como óptica, electrónica, energía, biología y medicina). A continuación, se proporciona una visión general de algunas de las aplicaciones de Sol-gel.

Los materiales derivados del procesamiento Sol-gel se pueden adaptar a diferentes materiales para aplicaciones específicas. Los recubrimientos biomédicos, actualmente se utilizan como películas de grado quirúrgico con propiedades mecánicas duraderas que las hacen ideales para dispositivos médicos (como implantes o fibras). Los autores (Araújo-Gomes, y otros, 2018), discuten en esta publicación, cómo los materiales híbridos de sílice sol-gel proporcionan un excelente entorno osteogénico para la formación de tejido óseo nuevo, favoreciendo biocompatibilidad entre tejidos (que imita las funciones del colágeno). Estos recubrimientos de sílice usados a menudo en aplicaciones biomédicas poseen buena capacidad de degradación y su proceso de fabricación a través de Sol-gel permite controlar la formación de su red porosa, cuya función es la de liberar compuestos de silicio al ambiente adyacente.

Estos materiales híbridos, como tal, permiten la interacción entre redes inorgánicas y moléculas orgánicas, dando la posibilidad de mezclar y crear materiales a escala nanométrica. Sin embargo, los avances investigativos en este tipo de materiales no sólo se pueden usar en la creación de fibras y recubrimientos en el área de la biomedicina, sino también en la protección de superficies metálicas a la corrosión. En el trabajo de (Robertson, Bandyopadhyay, & Bose, 2019), los autores concluyen que los polímeros híbridos derivados de Sol-gel poseen propiedades significativas en la fabricación de recubrimientos activos de protección contra la corrosión y degradación de estructuras metálicas. El titanio, por ejemplo, y sus derivados (material ideal de recubrimiento) suelen usarse en la fabricación de implantes para procedimientos de reemplazo de rodilla y cadera debido a su capacidad química para auto pasivarse, protegiendo las estructuras de la corrosión y degradación. Así mismo, se menciona como la hidroxiapatita-HA (material ampliamente explorado) mejora la bioactividad entre los implantes y el tejido destino, que mediante el método Sol-gel logra infiltrar la porosidad de las estructuras de forma más uniforme.

Por otro lado, el estudio propuesto por (Lin, Chen, & Lin, 2019), indica como los recubrimientos de ZnO dopadas con Al presentan un mayor transporte de electrones, lo que resulta en una mejor intensidad de emisión. El óxido de zinc debido a su intervalo de banda de energía directa (3,37 eV) ha sido aplicado activamente en investigaciones que incluyen celdas solares, materiales luminiscentes y diodos emisores. Un estudio de la influencia del pretratamiento y concentración de reactivos, hasta la temperatura de recubrimiento (desarrollado mediante el método Sol-gel) sobre sustratos de fósforo  $-Y_2O_3:Eu_3+$  se llevó a cabo mediante caracterización microestructural y de las propiedades luminiscentes. Los resultados obtenidos de todas las muestras dieron razón a los autores para declarar que el pretratamiento del sustrato mejora la uniformidad del recubrimiento, conduciendo a películas continuas y considerablemente gruesas que aumentan su emisión fotoluminiscente (ideal para aplicaciones fotovoltaicas).

Otro campo en el que participa activamente la técnica de síntesis Sol-gel, es en el desarrollo de recubrimientos ópticos (específicamente capas antirreflejantes). Así, en el trabajo reportado por (Gerancheva, Pashkina, Rusanova, & Bondareva, 2018) se presentaron películas mesoporosas antirreflejantes basadas en dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) que son resistentes a la abrasión. En la síntesis de dichas películas, se desarrolló un proceso de hidrólisis ácida en presencia de aditivos orgánicos (cuyo objetivo es formar poros que separan naturalmente las fases orgánicas e inorgánicas de la solución). El depósito del material obtuvo como resultado recubrimientos antirreflejantes mesoporosos sobre sustratos de vidrio con índice de refracción 1.18 - 1.44, después de un procesamiento térmico requerido.

### 1.3.1. Principio de funcionamiento químico de Pechini: una aproximación alternativa al Sol-gel

Este método, se basa en los principios de la química de sol-gel, los cuales se han empleado en la fabricación de diferentes tipos de materiales como perovskitas. El proceso involucra el ligado de cationes en un medio acuoso-orgánico, donde de forma inicial se obtiene una solución homogénea de complejos de metal / citrato. Como resultado, el método Pechini entrega una red iónica homogénea a nivel molecular, que captura iones metálicos mediante enlaces covalentes (Sunde, Grande, & Einarsrud, 2016). Entre las ventajas de esta variación está la capacidad de síntesis y nucleación de diferentes partículas formando un crecimiento homogéneo distribuido en las superficies, permitiendo el control cristalización del recubrimiento; su depósito no requiere una atmósfera inerte además de no exigir ningún control sobre las condiciones del proceso del gel, dando lugar a muestras uniformes.

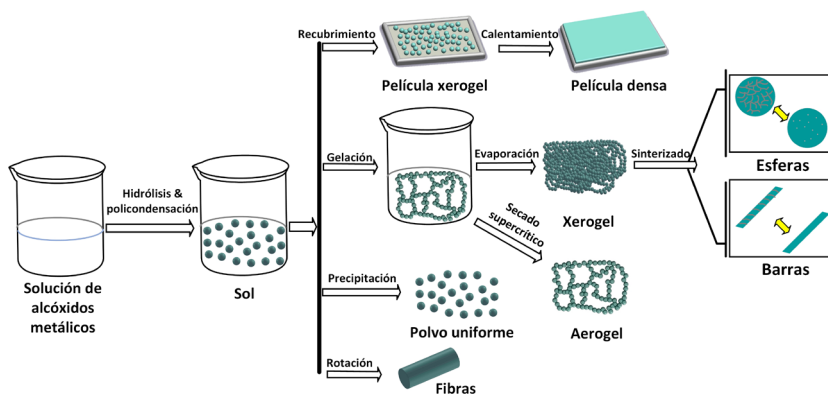
El método de Pechini se suele usar para la síntesis de nanoestructuras mediante el uso de condiciones suaves, sales metálicas y catalizadores orgánicos, que trabajan como agentes quelantes y esterificantes, donde su función radica en el

atrapamiento estérico de cationes y la prevención de la segregación, generalmente dado por reactivos como ácido cítrico o etilenglicol. El proceso Pechini se divide en dos reacciones químicas: i) quelación entre cationes complejos y ii) poliesterificación de la solución catalizada (Dimesso, 2016). El uso de precursores orgánicos que polimerizan in situ ayudan a la formación de metales, solventa los problemas de hidrólisis presentados por el método Sol-gel. Como causa de esto, el desarrollo y síntesis de materiales usando la técnica Pechini se ha extendido hasta la fabricación de materiales como pigmentos, fotocatalizadores, sensores celdas de combustible, etc. En pocas palabras, esta técnica se encuentra presente en variados sectores industriales, hasta nanotecnología y además en áreas de investigación y desarrollo multipropósito.

### 1.3.2. Principio de funcionamiento químico de síntesis Sol-gel

La técnica (como se observa en la Figura 1.5), se determina a partir de la preparación de polímeros inorgánicos o cerámicos que son convertidos, de un precursor líquido o sol, a finalmente una red estructurada llamada gel, donde la formación del precursor final puede darse a partir de una reacción acuosa (en presencia de agua) o a través de una ruta no acuosa (que involucra el uso de solventes inorgánicos) (Bolla , Deboshree , & Benjaram , 2017). La red tridimensional, es decir el gel, se establece por cuatro transformaciones: i) hidrólisis (formación de óxido), ii) polimerización, iii) crecimiento de partículas y iv) formación de gel.

**Figura 1.5.** Tipos de variaciones y productos en el proceso sol-gel usando solventes inorgánicos



**Fuente:** (Ullattil & Periyat, 2017)

**Proceso 1:** Se realiza una fase de hidrólisis, donde se sintetiza un sol a partir de la condensación parcial de las partículas metálicas que reaccionan en presencia de agua o de algún solvente que proporciona el oxígeno necesario (para la formación de óxidos), como alcoholes, cetonas u otros metales. El resultado de las reacciones depende de factores como la electronegatividad de los reactantes y solventes, además de la óxido-reducción (ganancia y pérdida de electrones), que finalmente influye en el grado de condensación (Danks, Hall, & Schnepf, 2016).

**Proceso 2:** Durante la polimerización o policondensación, se van estableciendo enlaces de oxígeno, formando una agrupación de monómeros entre si (red polimérica), la cual va acompañada de una liberación de agua o de alcohol. El proceso de condensación depende de los precursores, de los agentes (posiblemente catalizadores) usados en la síntesis y del grado de hidrólisis que haya ocurrido (Danks, Hall, & Schnepf, 2016). Varios parámetros influyen en las reacciones de hidrólisis y condensación, entre los más importantes encontramos (Bollino & Catauro, 2019):



- Tipo de precursor (ya sea orgánico o inorgánico).
- pH.
- Uso de catalizadores (ácidos o básicos) y su concentración.
- Tipo de medio solvente: medio acuoso o no acuoso (presencia de alcohol).
- Temperatura de síntesis.

**Proceso 3 y 4:** A medida que ocurre un crecimiento de las partículas y el sol se aglomera, una transición sol-gel da paso a la constitución de una red coloidal continua, que se hace observable a partir del aumento de la viscosidad (Danks, Hall, & Schnepp, 2016). De acuerdo con el procesamiento posterior del gel formado, se pueden dar diferentes tipos de estructuras y propiedades, por ejemplo, como sucede durante el proceso de tratamiento térmico. Cuando se procesa el gel a bajas temperaturas, la red tridimensional sufre una contracción, donde el aire se convierte en una fase de la estructura, así estos materiales son denominados “Aerogel”. Por otro lado, un tratamiento de alta temperatura provoca un colapso del gel o una destrucción de la red polimérica, formando nanopartículas carentes de material orgánico (previamente eliminado). Estos materiales se conocen como “Xerogel” (Gaweł, Gaweł, & Øye, 2010). Finalmente, su aplicación depende en su mayoría de estas dos estructuras, dando origen a películas delgadas, nanopartículas y/o fibras (como se observa en la Figura 1.5).

### 1.3.3. Ventajas del depósito químico líquido

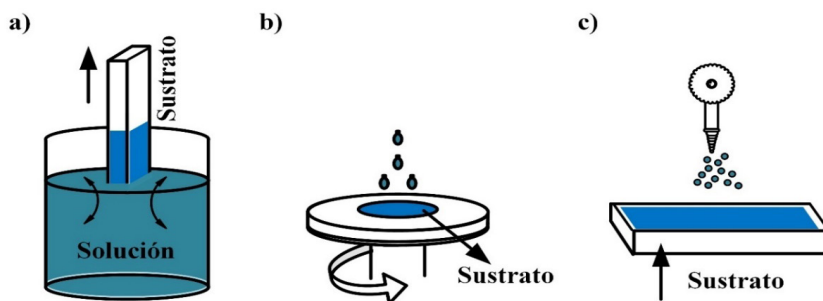
Las principales ventajas del método sol-gel se pueden describir como: i) baja temperatura de procesamiento, ii) síntesis y fabricación de recubrimientos en productos formas complejas y diferentes, además de iii) ofrecer la capacidad de controlar las concentraciones e impurezas en el producto final. A nivel industrial, la química Sol-gel se puede escalar a equipos de producción de alto volumen, ampliando el tipo de superficies que se pueden recubrir como vidrios, tubos o celdas de diferente

propósito; a su vez, estos equipos en comparación con técnicas físicas de recubrimientos no requieren sistemas complejos de control ambiental, como son los espacios de alto vacío, lo que hace más económica su automatización y posible escalado industrial.

#### 1.3.4. Tipos de depósito en Sol-gel

Independientemente de la clase del recubrimiento, las tres formas principales para aplicar la técnica Sol-gel, como se muestra en la Figura 1.6, son: el recubrimiento por rotación (spin coating), el recubrimiento mediante técnicas de pulverización (spray coating) y el recubrimiento por inmersión (dip coating). Estas tecnologías suelen ser usadas en sustratos y superficies complejas, ofreciendo películas uniformes y homogéneas.

**Figura 1.6.** Descripción de los métodos usados para la aplicación de Sol-gel. Se dividen en recubrimientos por: a) inmersión y extracción, b) rotación y c) pulverización.



Fuente: Elaboración propia

En el proceso de **recubrimiento por rotación** (Figura 1.6(b)), se aplica una capa de solución sobre un sustrato que mediante fuerzas centrífugas (causadas por una constante rotación) forma una película delgada sobre la superficie. Este tipo de recubrimiento se puede describir en cuatro etapas: i) depósito del sol (que involucra

la posterior síntesis del precursor), ii) centrifugación (aquí actúan la fuerza centrífuga y la fricción entre la superficie y el líquido) y iii) la gelificación (evaporación del disolvente al ambiente). Al tener la posibilidad de aplicar sobre superficies recubrimientos ultrafinos, este método se puede usar para depositar desde materiales aislantes, semiconductores, metales, etc. (Nguyen, 2012).

La fabricación y depósito de películas delgadas a través del **recubrimiento por pulverización** (Figura 1.6(c)) se enfoca en el uso de una boquilla ultrasónica que produce gotas uniformes y muy pequeñas (con diámetros en el orden de micrómetros), encargadas de recubrir una superficie determinada. Durante el proceso de pulverización, la película se forma dependiendo de factores como: la capacidad de humectación del sustrato (que permita la adherencia de gotas a la superficie) y la viscosidad del precursor (una solución que no presente aglomeraciones y pueda fluir fácilmente) (United States Patente n° WO2014093265A1, 2014).

En la presentación más simple del método Sol-gel, la aplicación de **recubrimientos por inmersión – extracción** (Figura 1.6(a)), es un tipo de depósito que puede llevarse a cabo usando una gran cantidad de combinaciones químicas, además de ser empleado en sustratos de diferentes tamaños y formas. Es debido a la facilidad en su funcionamiento, que se toma este método como principio para la construcción de un equipo de depósito aplicable para la técnica química Sol-gel.

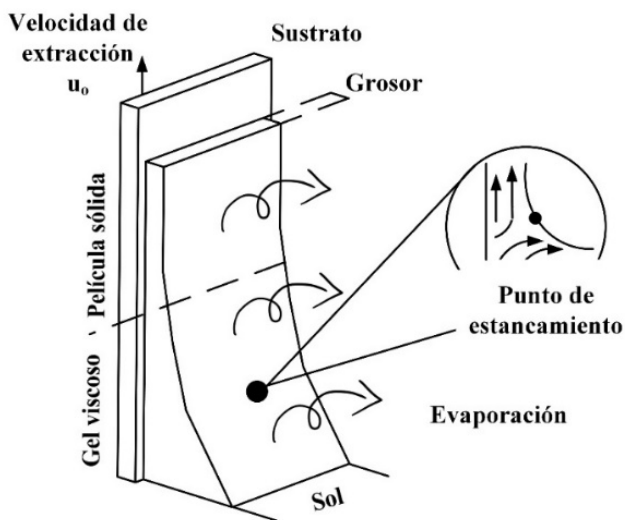
### 1.3.5. Método de recubrimiento por inmersión – extracción

En este método (conocido también como Dip-coating), las películas delgadas se generan a partir de la sumersión paulatina de un sustrato en una solución que contiene las especies atómicas deseadas y que posteriormente se retira de forma vertical y a velocidad constante. El sustrato que se encuentra en movimiento

al ser retirado arrastra consigo una capa líquida mecánica que se divide en dos por encima de la superficie del baño líquido, lo que provoca un proceso que implica un vaciado gravitacional con reacciones de condensación y secado simultáneo (evaporación de agua y solventes presentes) causado por los efectos combinados de arrastre viscoso y aumento capilar (Muresan, 2015).

Existen diferentes factores que afectan la producción de los recubrimientos por el método de inmersión: i) la extensión natural del recubrimiento sobre el sustrato que impacta proporcionalmente sobre la homogeneidad de la superficie y estructura, ii) las condiciones ambientales (temperatura y humedad), que influyen en el tiempo de secado, modifican la cinética sol-gel relacionado a la relación entre el secado y las velocidades de reacción de la síntesis formada y iii) los parámetros de depósito, siendo la velocidad de extracción la que contribuye al espesor, rugosidad y cristalinidad de la película (Schubert, 2015). En caso de que la velocidad no sea constante durante la extracción (que a su vez involucra la evaporación instantánea), afecta la difusión del vapor del disolvente, dando como resultado un perfil de espesor parabólico (ver Figura 1.7), descrita anteriormente por los conceptos de flujo introducidos por Landau-Levich. Como se muestra en la figura, en la retirada y formación de películas interactúan diferentes tipos de fuerzas: fuerzas de drenaje, que extraen la solución restante del sustrato y fuerzas de arrastre, que buscan retener la película húmeda sobre el sustrato (Faustini, Louis, Albouy, Kuemmel, & Grosso, 2010).

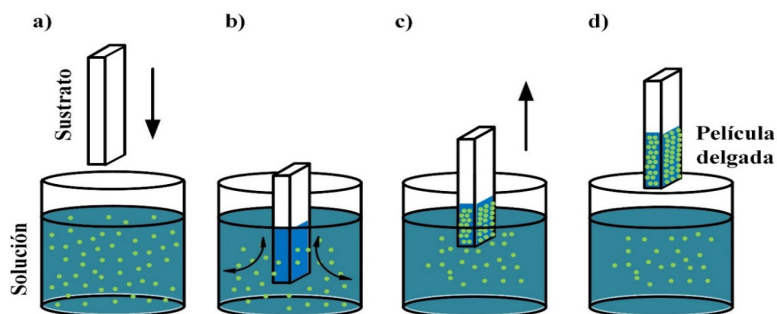
**Figura 1.7.** Esquema del proceso de extracción Dip Coating



**Fuente:** (Faustini, Louis, Albouy, Kuemmel, & Grosso, 2010).

Un revestimiento aplicado mediante Dip coating requiere un control preciso y un espacio de depósito limpio (a pesar de no tener un ambiente controlado, pues interactúa constantemente con el ambiente), su precursor puede permanecer húmedo durante varios días hasta que el disolvente se evapore y la solución se oxide, lo que permite realizar varios depósitos y obtener buenos resultados tanto en la uniformidad de películas gruesas como delgadas, control en el grosor (el espesor de la película puede variar normalmente cambiando la viscosidad del recubrimiento, la velocidad de extracción o ambas), adherencia de las películas, además de realizar el proceso de depósito sin uso exclusivo de vacío u otro tipo de ambientes altamente controlados. De forma más detallada, el recubrimiento por inmersión se basa en un proceso de varias etapas que sirven como enlace entre el material a depositar y la microestructura de la película que se forma después del proceso (como se observa en la Figura 1.8).

**Figura 1.8.** Descripción de etapas en el proceso de depósito de inmersión – extracción: a) inmersión, b) permanencia en la solución, c) extracción y d) evaporación.



**Fuente:** Elaboración propia

En cuanto a los sustratos, estos son sometidos a las siguientes fases de depósito (Kakaei, Esrafil, & Ehsani, 2019):

**a) Inmersión:** La muestra o sustrato es inmerso libre de vibraciones en la solución precursora a una velocidad constante durante un tiempo dado.

**b) Tiempo de permanencia:** La muestra se mantiene sumergida en el líquido en cierta posición durante un intervalo de tiempo, esto con el fin de permitir una adecuada interacción entre el sustrato con la solución de recubrimiento, para una mejor uniformidad.

**c) Drenaje y extracción:** Al ser retirado el sustrato a velocidad constante se forma una capa delgada con la solución precursora, es decir, un depósito de película. Debido a los efectos gravitacionales, el líquido remanente se escurrirá de la superficie.

**d) Evaporación:** El solvente se evapora del recubrimiento formando una película fina depositada. Posteriormente, el recubrimiento debe someterse a tratamientos térmicos para eliminar los residuos e inducir la cristalización de los óxidos, lo que se conoce como postratamiento.

Debido a que la uniformidad y pureza son dos factores fundamentales que determinan la calidad de una película delgada, es necesario conseguir que el sistema de depósito funcione correctamente y que sea capaz de cumplir a cabalidad las tareas y funciones requeridas para dicha uniformidad. Por lo tanto, las variables más importantes de controlar en el proceso de construcción de un equipo Sol-gel por inmersión, son la velocidad y tiempo de inmersión - extracción.

### 1.3.6. Antecedentes de equipos Sol-gel automatizados

Hoy en día, en el campo de la investigación científica e industrial, se ha incrementado el desarrollo de sistemas de automatización de tipo mecánico y eléctrico que disminuyan los costos de producción y sus procedimientos, además de operar y controlar las variables utilizadas por dichos mecanismos de forma eficiente y estable. Una de las aplicaciones de la instrumentación que ha tenido mejor acogida, ha sido la tecnología encargada de realizar recubrimientos superficiales; varias décadas de experiencia en la ingeniería de sistemas de depósitos sobre polímeros, metales u otros materiales ha traído consigo una gama de soluciones de fabricación y diseño de máquinas para diversas aplicaciones (desde la industria electrónica, óptica, anticorrosiva hasta la industria de bio-materiales). Los requisitos de construcción de este tipo de dispositivos surgen del proceso de depósito experimental por inmersión, teniendo en consideración el tipo de fenómeno físico que se debe replicar para la fabricación de películas delgadas. En particular para este propósito existen sistemas comerciales (denominados Dip Coater) que suelen ser relativamente costosos y no tan accesibles, razón por la cual, se puede encontrar variada

literatura sobre la instrumentación de técnicas de depósito y la aplicación de la ingeniería al mejoramiento de procesos.

Por ejemplo, dentro del documento de investigación de (Leal, García, Moronta, & Mantilla, 2011), se presenta el desarrollo de un equipo Dip-Coater de bajo costo, basado en un microcontrolador con los siguientes parámetros variables: velocidad de extracción comprendido en el rango de los cm/min y tiempo de depósito (en minutos). Para su construcción se implementó el diseño de subsistemas, tanto mecánicos como electrónicos, que asegurarán el mejor proceso de fabricación. El sistema de control se realizó a través de una agenda electrónica (promoviendo la reutilización de partes y componente), teniendo como resultado final el ensamblaje de un equipo para depósito de películas delgadas probado con precursores de Sílice sobre sustratos de vidrio (en varias velocidades y tiempos). Su caracterización se llevó a cabo por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) e interferometría óptica, obteniendo una película de sílice de un grosor aproximado de  $1,781 \pm 0,001 \mu\text{m}$ , de tal manera que este aumento en el espesor ayudó a determinar la funcionalidad del sistema desarrollado.

También en otro trabajo relacionado con la implementación de estos equipos, encontramos el de (Zarbin & Oliveira, 2005), donde fabricaron una unidad destinada al depósito de películas delgadas bajo la técnica Dip-coating, que se puede lograr mediante el uso de materiales baratos y reutilizados a partir de chatarra. Así, la principal intención del trabajo era economizar, tanto el proceso como el equipo, con partes de computadoras, impresoras y microscopios. De esta forma, la parte mecánica estaba formada por un motor paso a paso, tornillos y una guía lineal, buscando transformar el movimiento rotacional del motor en un movimiento lineal. El software que se programó para controlar el equipo fue escrito en MS-Qbasic®, ejecutable en MSDOS®, un sistema operativo actualmente obsoleto de Microsoft.



Para (Velásquez, Urquijo, & Gutiérrez, 2014), el sistema principal del reactor dip coater consta del porta sustrato, controlado por una correa de transmisión accionada por un motor DC; allí la evaluación del proceso se realiza con el uso de interruptores de sensado, cuya señal se adquiere desde una tarjeta de adquisición de datos que se maneja mediante una interfaz gráfica desarrollada en LabVIEW®. Para la prueba de desempeño del equipo obtenido, se crecieron películas de Ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), las cuales fueron depositadas bajo velocidades de inmersión y de extracción comprendidas entre 1-23 mm/s y 6-36 mm/s respectivamente. De acuerdo con la caracterización de estas películas delgadas por medio de Micrografía Electrónica (SEM), Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopio Electrónico de Barrido (TEM) se observó una excelente homogeneidad en los productos obtenidos, verificando el funcionamiento del dispositivo construido.

Mientras que trabajos recientes como el reportado por (Yohandri, Khairunnisa, Ramli, & Zainul, 2019), presentan el desarrollo de la tecnología de recubrimiento por inmersión basada en microcontroladores de libre código como Arduino. El sistema electrónico se implementa para controlar el tiempo de inmersión y la velocidad de extracción a través de un motor paso a paso, datos que, además, son ingresados digitalmente a través de un teclado con un rango de valores de 0.02 mm/s a 10 mm/s. Con el fin de comprobar el funcionamiento del equipo se realizaron depósitos de película de  $\text{TiO}_2$  sobre sustratos cerámicos, y mediante pruebas de XRD se comprobó el patrón de difracción de las muestras y la obtención de las estructuras rutilo y anatasa (comunes de  $\text{TiO}_2$ ).

En general, los autores y las literaturas revisadas proporcionan una base para establecer los fundamentos mecánicos y electrónicos requeridos para la construcción del sistema, así como una serie de datos técnicos relacionados con la implementación de procesos de automatización como: parámetros de operación, interacción máquina - usuario y control del sistema. Esta breve introducción a la química Sol-gel tiene como propósito dar a conocer los

conceptos básicos para establecer el principio de funcionamiento del equipo, soportado en literatura y bibliografía reportada. La anterior estructura conceptual y teórica será determinante en el diseño, implementación y posterior funcionamiento del equipo de depósito. El modelo final será presentado y detallado a lo largo del libro, seguido de su aplicación en el desarrollo de recubrimientos absorbentes (sección que contiene una debida caracterización de materiales y análisis de los resultados).

**2**

**CAPÍTULO  
DOS**



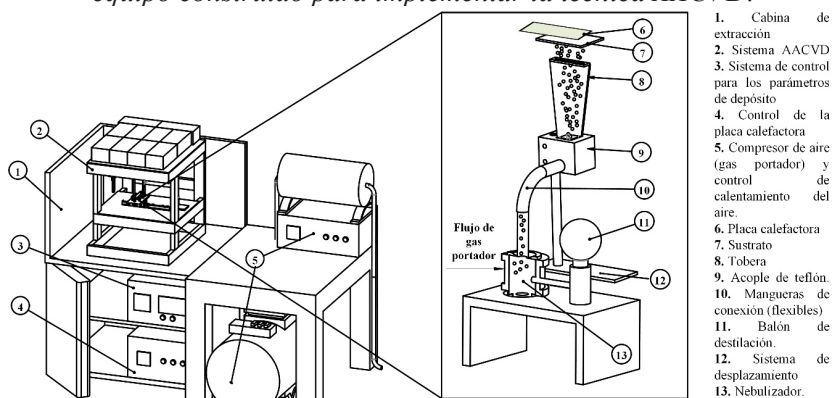
## 2. Diseño y construcción del equipo para implementar la técnica de depósito de vapor químico (AACVD) asistido por aerosol

Es importante tener en cuenta que las dos técnicas tratadas en este libro producen recubrimientos utilizando la ruta química, que emplea soluciones precursoras preparadas con sales como óxidos de metales, disueltos en solventes tales como alcohol, metanol, etanol, etc., los cuales al ser mezclados producen vapores que pueden reaccionar con los materiales del entorno. Por esta razón, es de gran importancia escoger adecuadamente los materiales para la construcción de cada uno de los equipos. Además, se debe tener claridad en los rangos de operación (temperatura, velocidad, tiempo, etc.) de cada uno de los componentes de los equipos al momento de realizar los depósitos, para elegir adecuadamente el material y/o las especificaciones de los equipos. En este capítulo y el próximo se describen los criterios de diseño mecánico, eléctrico y electrónico que se tuvieron en cuenta para construir los equipos de depósito denominados AACVD y Sol –gel por inmersión.

## 2.1. Equipo de depósito de vapor químico asistido por aerosol (AACVD)

Como se mencionó en la sección 1.2, esta técnica se puede implementar realizando el depósito hacia abajo o hacia arriba. En nuestro caso se decidió implementarlo hacia arriba, colocando el sustrato sobre el cual se realizarán los depósitos en la parte superior debido a las ventajas que esto tiene, como tamaño de gota uniforme, aumento en la tasa de nebulización creando un depósito uniforme, evitar turbulencias y discriminar las gotas de tamaño grande (Miki-Yoshida & Andrade, 1993). Esta decisión fue importante tomarla para determinar los criterios del diseño mecánico y eléctrico de todo el equipo. En la Figura 2.1, se observa un esquema detallado del equipo construido y se presenta una lista de cada uno de los componentes que lo conforman, los cuales a lo largo de este capítulo se describirán en forma detallada, además de indicar cómo se diseñaron, qué materiales se usaron para su construcción, el por qué algunos se eligieron para ser comprados externamente, cómo se controló cada una de sus componentes, etc.

**Figura 2.1.** Esquema detallado de cada uno de los componentes del equipo construido para implementar la técnica AACVD.



Fuente: Elaboración propia

## 2.2. Criterios generales para la definición de parámetros de funcionamiento y diseño del AACVD

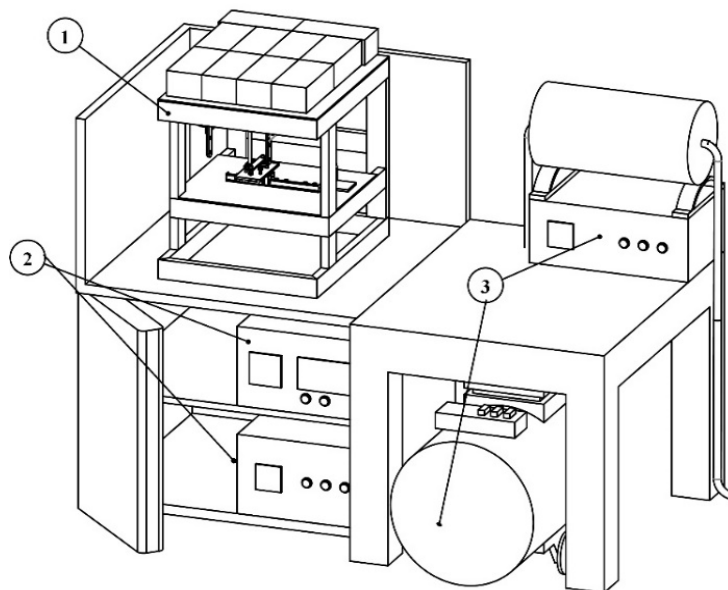
En la Figura 2.2 se ilustra de manera más general el equipo AACVD implementado, en el cual se observan los números (1), (2), (3) correspondientes a tres secciones en las que se ha dividido el equipo y las cuales se describen a continuación:

**Sección 1.** Representa la zona donde se realiza el proceso de nebulización de la sustancia precursora y su esparcimiento sobre el sustrato que se encuentra a la temperatura requerida por el usuario. Es decir, es la zona donde se fabrica el recubrimiento dependiendo de las variables de depósito.

**Sección 2.** Conformado por todos los elementos de control del sistema AACVD, tales como: el desplazamiento de la tobera (diseñado y construido en el presente proyecto), la temperatura del aire de arrastre y la temperatura del sustrato.

**Sección 3.** Compuesto por los equipos necesarios para generar el aire que arrastra la solución precursora nebulizada, para llevarla a la tobera en el volumen y temperatura adecuados para posteriormente ser depositado en el sustrato.

**Figura 2.2.** Esquema general del equipo AACVD dividido en secciones: (1) Zona de depósito, (2) elementos de control, (3) producción y calentamiento del aire de arrastre.



**Fuente:** Elaboración propia

A continuación, se describen los criterios de diseño y selección de los equipos de instrumentación que se utilizaron para cada una de las secciones descritas anteriormente, basados en los criterios de definición de parámetros de funcionamiento determinados por los usuarios del equipo, con el fin de obtener películas delgadas homogéneas y reproducibles.

### 2.2.1. Criterios para la definición de parámetros de funcionamiento de acuerdo con el recubrimiento a depositar

Debido a la influencia directa que tienen los rangos de funcionamiento de los equipos y/o elementos mecánicos y electrónicos sobre la fabricación de las películas delgadas



homogéneas, se determinaron los siguientes criterios basados en la revisión bibliográfica realizada:

- Determinar la distancia mínima y máxima adecuada entre la tobera y el sustrato, garantizando la mejor adherencia y homogeneidad posible de la película depositada.
- Precisar el rango máximo de temperatura óptima al cual se debe someter un sustrato para asegurar una excelente adherencia. Se debe tener en cuenta que se emplean sustratos de vidrio, láminas de aluminio, cobre y acero inoxidable.
- Definir la velocidad mínima y máxima para el desplazamiento horizontal de la tobera.
- Determinar el rango de flujo óptimo del aire de arrastre (esto depende entre otras variables de la densidad de las sustancias precursoras).
- Establecer el número máximo de capas a depositar.
- Determinar el tamaño mínimo y máximo del sustrato en el que se va a depositar el recubrimiento.

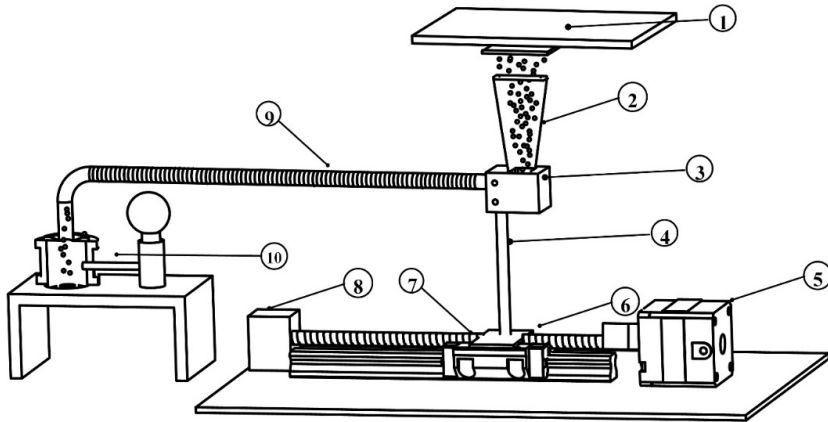
### 2.2.2. Criterios del diseño mecánico del equipo AACVD

Para el diseño mecánico del equipo AACVD se tomó como referencia un equipo que se encuentra construido en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV-Chihuahua) (Miki-Yoshida & Andrade, 1993)- (Pizá-Ruiz, Sáenz-Trevizo, Verde-Gómez, Amézaga-Madrid, & Miki-Yoshida, 2019) y se realizaron los cambios en su diseño, de acuerdo con el espacio físico y condiciones del laboratorio GIMM de la UTP, donde se ubicó el equipo.

Con el fin de determinar el diseño mecánico del equipo, en la Figura 2.3 se presenta un esquema ampliado de la zona de depósito correspondiente a la sección 1 de la Figura 2.2. Se describen los elementos que lo conforman con su respectiva funcionalidad (la notación corresponde al empleado en el esquema):

1. **Placa calefactora:** empleada para calentar el sustrato.
2. **Tobera:** transporta la solución precursora atomizada y la deposita sobre el sustrato.
3. **Acople en teflón:** recibe la solución precursora y el aire de arrastre a través de una manguera y la acopla a la tobera.
4. **Mástil:** permite variar la distancia entre la boquilla de la tobera y el sustrato.
5. **Motor paso a paso:** es el encargado de mover el sistema riel-patín.
6. **Sistema riel-patín:** soporta la tobera y permite el movimiento horizontal de la tobera a velocidad constante.
7. **Tornillo sinfín:** mecanismo de acople entre el motor y el sistema riel patín, define el paso del motor para determinar la velocidad de giro.
8. **Cojinete:** se usa como base soporte del tornillo sinfín y limita la distancia máxima de movimiento de la tobera.
9. **Mangueras conectoras** (flexibles y resistentes a la temperatura dentro de la cámara).
10. **Cámara nebulizadora:** contiene el nebulizador y la solución precursora que llega desde el balón. Su función es atomizar la solución y con ayuda del gas de arrastre la desplaza hacia la tobera para ser deposita sobre el sustrato.

**Figura 2.3.** Diagrama esquemático ampliado de la zona de depósito denominada sección 1 en la Figura 2.2, donde los números corresponden a: 1. Placa calefactora; 2. Tobera; 3. Cople en teflón; 4. Mástil; 5. Motor paso a paso; 6. Sistema riel-patín; 7. Tornillo sinfín; 8. Cojinete; 9. Mangueras conectoras; 10. Cámara nebulizadora.



**Fuente:** Elaboración propia

Basados en el desarrollo experimental de los artículos encontrados durante la revisión bibliográfica (Miki-Yoshida & Andrade, 1993)48- (Miki-Yoshida, y otros, 2006), se determinaron las siguientes especificaciones para el diseño y construcción de cada uno de los elementos mencionados anteriormente (Hincapié, Dorantes-Rodríguez, & Cruz-Muñoz, 2020):

- **Estructura soporte:** debe soportar el peso de la placa calefactora (aproximadamente 24 kg), por lo que se debe construir con un material resistente.
- **Porta sustrato:** su función es garantizar el contacto directo entre la superficie de la placa calefactora y el sustrato. Debe resistir la temperatura suministrada por la placa calefactora sin deformarse (temperatura máxima 550 °C).
- **Tobera:** debe construirse de un material resistente a altas temperaturas (550 °C), no contaminante y su boquilla superior

debe tener una ranura ancha y uniforme con el fin de garantizar uniformidad del depósito.

- **Sistema riel patín:** se utiliza como un sistema de acople para el motor y permitir un desplazamiento horizontal uniforme de la tobera. La distancia máxima de recorrido fue seleccionada con un valor de 11.0 cm

- **Soportes y acoples de la tobera:** debido a que se genera calor en la cámara durante el depósito, estos soportes y acoples se deben construir en materiales no absorbentes, resistentes al calor y no contaminantes.

Cada uno de los componentes fue diseñado con el software SolidWorks (Hirschtick, 2013), considerando las dimensiones requeridas y de acuerdo con los materiales que se usaron para la construcción.

### 2.2.3. Criterios de selección de los equipos de instrumentación

Debido a que las propiedades físicas, químicas y de homogeneidad de los recubrimientos dependen de la estabilidad de los factores de depósito (sección 1.2), se deben analizar las características electrónicas y de estabilidad de los equipos que componen el esquema presentado en la Figura 2.1 y Figura 2.2.

La sección 1 de la Figura 2.2 fue desagregada en el ítem anterior en cada uno de sus componentes mecánicos, mientras que la sección 2 (elementos de control) está compuesta básicamente por el sistema que controla la placa calefactora y el movimiento a velocidad constante de la tobera sobre un riel empleando un motor. Además, la sección 3 (producción y calentamiento del aire de arrastre) la integra un compresor, horno para elevar levemente la temperatura del aire y un medidor de flujo de aire.

Para seleccionar cada uno de los equipos se tuvo en cuenta los siguientes criterios (Hincapié, Dorantes-Rodríguez, & Cruz-Muñoz, 2020):

- Determinar un equipo que asegure gran estabilidad de la temperatura y flujo del aire de arrastre.
- Utilizar un equipo que permita mantener una temperatura constante en el sustrato, durante el tiempo requerido por el usuario (tiempo de depósito).
- Hallar un motor que permita mantener constante la velocidad de la tobera para cada ciclo de depósito requerido por el usuario.
- Emplear un equipo que permita lograr un nebulizado uniforme, tanto para el tamaño de las gotas requerido, como en el tiempo del proceso de depósito.

Una vez definidos todos los parámetros de diseño, dimensiones y materiales de cada una de las piezas y los rangos de las condiciones de depósito, se modeló cada una de ellas y se procedió a la compra de algunas y a la construcción de cada uno de los componentes que conforman el equipo y se realizó su posterior ensamble.

### 2.3. Fabricación y ensamble del equipo AACVD

#### 2.3.1. Equipos construidos y comprados

Los rangos de operación para el funcionamiento del equipo AACVD construido en la UTP se presentan en la Tabla 2.1 y se determinaron de acuerdo a la revisión bibliográfica (Miki-Yoshida & Andrade, 1993)- (Miki-Yoshida, y otros, 2006), (Voinea, Ienei, Bogatu, & Duta, 2009)- (Esparza-Ponce, Reyes-Rojas, Antúnez-Flores, & Miki-Yoshida, 2003). Este ejercicio permitió determinar el rango de temperatura del sustrato, que generalmente es empleado para la técnica AACVD, así como de spray pirolisis. Por ejemplo, de diferentes trabajos de Duta et al., (Voinea, Bogatu, Chitanu, & Duta, 2008)- (Ienei, Isac, & Duta, 2010) se obtuvo

la idea de permitir que el equipo se detuviera un cierto tiempo cuando termina una capa y va a iniciar un nuevo recorrido (el cual en la tabla se denomina tiempo entre secuencias), etc. En general y basados en la información consultada, determinamos que se requiere una placa calefactora que funcione hasta una temperatura máxima de 600 °C (para dar un margen y no trabajar en los límites), un medidor de flujo hasta 8 L/min, etc. Además, se debe controlar el movimiento de la tobera hasta una velocidad constante máxima de 1.0 cm/min y que se detenga entre cada capa hasta 70 s (si así lo solicita el usuario); diseñar el soporte de la tobera para que el usuario manualmente pueda determinar la distancia entre la boquilla de la tobera y el sustrato, pero hasta un máximo de separación de 70 mm.

**Tabla 2.1.** Rangos de operación del equipo AACVD determinados a partir de la revisión bibliográfica

<b>Parámetro</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
Temperatura del sustrato (°C)	100	550
Flujo del aire (L/min)	1	8
Presión del compresor (MPa)	0.12	0.28
Velocidad de la tobera (cm/min)	0.5	1.0
Tiempo entre secuencias (s)	0	70
Distancia tobera – sustrato (mm)	1	70

**Fuente:** (Hincapié, Dorantes-Rodríguez, & Cruz-Muñoz, 2020)

De acuerdo con los criterios planteados en la sección anterior y los rangos de trabajo resumidos en la Tabla 2.1, se seleccionaron los materiales a emplear en cada una de las partes que conforman el equipo, se diseñaron las piezas y se mandaron a construir las siguientes partes:

a) Estructura metálica que soporta el equipo (Figura 2.2 – Sección 1) con dimensiones (50 x 60 x 56) cm<sup>3</sup>. La altura se eligió de tal manera que ubicado el equipo dentro de una cámara de extracción de gases pueda ser manipulado de forma adecuada por una persona con altura promedio entre 160 cm y 170 cm. El esquema diseñado en SolidWorks se observa en la Figura 2.4, (también se puede observar en la zona de anexos).

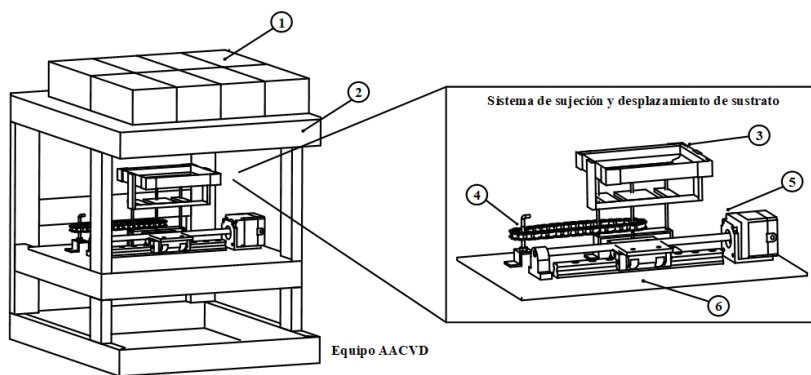
b) Soporte de la placa calefactora construida con lámina de acero inoxidable C304 con dimensiones (50 x 60) cm<sup>2</sup>. Con un corte en el centro de (15 x 16) cm<sup>2</sup> a través del cual está en contacto la placa calefactora con el sustrato, a través de otra lámina de acero que se usa para que los residuos del depósito no manchen la superficie de la placa. Por lo tanto, el proceso de calentamiento del sustrato se realiza por conducción y en este lugar es donde se mide la temperatura para el control del proceso. Se muestra en la parte superior de la Figura 2.4.

c) Porta sustrato en acero inoxidable C304 dimensiones (15 x 16) cm<sup>2</sup> que se desplaza hacia arriba manualmente mediante un sistema mecánico de movimiento vertical con cadena. Se detalla el diseño en la Figura 2.4.

d) Toberas en lámina AISI 316 C16 de acuerdo con el diseño suministrado por el grupo del Dr. M. Miki (CIMAV-Chihuahua). Se construyeron dos con diferente altura y largo de la boquilla empleadas dependiendo del tamaño de los sustratos que van a ser recubiertos. El diseño y fotografía de una de las toberas se presenta en la Figura 2.5.

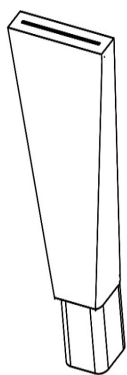
e) Soportes en teflón para los siguientes elementos: tobera, nebulizador y balón de vidrio (Diseño suministrado Dr. M. Miki).

**Figura 2.4.** Plano general de la estructura que soporta el equipo: (1) Ladrillos refractarios, debajo está la placa calefactora, (2) Estructura externa de acero, (3) Porta sustrato, (4) Sistema de transmisión por cadena, (5) Motor paso a paso (6) Sistema de desplazamiento horizontal.

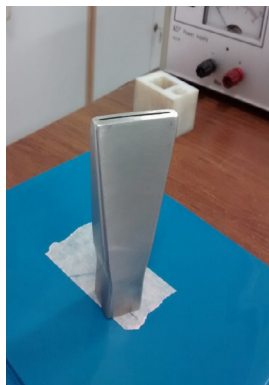


**Fuente:** Elaboración propia.

**Figura 2.5.** (a) Diseño de la tobera, (b) fotografía de la tobera construida en acero inoxidable.



(a)



(b)

**Fuente:** Elaboración propia.



Además, se compraron los elementos para calentar el sustrato, mover la tobera, nebulizar la solución y producir el aire de arrastre de acuerdo con las necesidades experimentales reportadas en la Tabla 2.1:

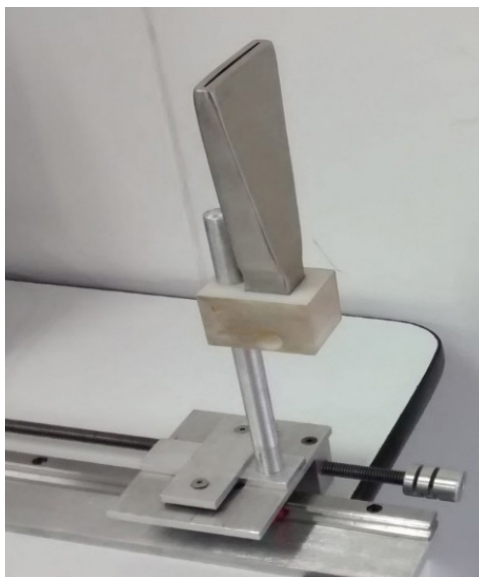
- (a) Placa calefactora CRHF-121250/230 (OMEGA Engineering Inc., 2018).
- (b) Microcontrolador de temperatura y procesos CN7800 (OMEGA Engineering Inc., 2018).
- (c) Relé de estado sólido SSRL240DC25
- (d) Termopar tipo k con conector macho OSTW WTK-HD-72-OSTW-M.
- (e) Motor de paso 0.90 NEMA 17HSG: sensibilidad de 0,9 grados, 400 pasos por vuelta y torque nominal de 4,2 kg/cm (Telco Intercontinental Corp., 2018).
- (f) Arduino Mega 2560 (Arduino©, 2018).
- (g) Tornillo sinfín que se ancló a una guía que sujeta una plataforma donde está la tobera y se desplaza por medio de un sistema de patín riel
- (h) Nebulizador de ultrasonido Sonaer 2.4 MHz Modelo 241TM (SONAER Ultrasonic, 2018).
- (i) Compresor de aire
- (j) Horno para calentar el aire
- (k) Regulador de presión con filtro de partículas de aceite 3590S-2-103L
- (l) Manguera corrugada FEP 29/64" x ½"

Con el fin de construir y poner en funcionamiento el equipo AACVD, se acoplaron diferentes componentes mecánicos, eléctricos y electrónicos construidos y comprados, de acuerdo con los criterios discutidos y que fueron listados en esta sección. Además, se diseñó el control de ellos, de acuerdo con las necesidades detectadas (Tabla 2.1) para realizar depósitos de buena calidad.

### 2.3.2. Ensamble zona de depósito

Para generar el movimiento a velocidad constante de la tobera se utilizó un motor paso a paso unido a un tornillo sinfín, con un paso de 1.5 mm por vuelta y soportado en uno de sus extremos por un cojinete. Paralelo a este, se encuentra un riel en aluminio cuya longitud se define según la necesidad del usuario sobre el que reposa un patín que se mueve bidireccionalmente impulsado por el tornillo sinfín. Además, sobre el patín se iza un mástil donde se ubica un soporte construido en teflón, que sirve tanto de acople de la tobera como para medir su distancia con respecto al sustrato (Figura 2.6, ensamble movimiento tobera). En un soporte externo se ubica el nebulizador ultrasónico de 2.4 MHz que convierte la solución precursora en gotas muy finas, las cuales son empujadas hacia arriba con ayuda del aire de arrastre circulando a través de una manguera y de la tobera, vaporizándose esta mezcla al acercarse al sustrato caliente. En la Figura 2.7a se presenta un esquema transversal de la cámara de nebulización construida en teflón. En el acople inferior externo se adaptó una lámina de acero para que el teflón no se desgaste y pierda hermeticidad a medida que se tornilla y destornilla el nebulizador para realizar la limpieza pertinente después de cada depósito (Figura 2.7(b)).

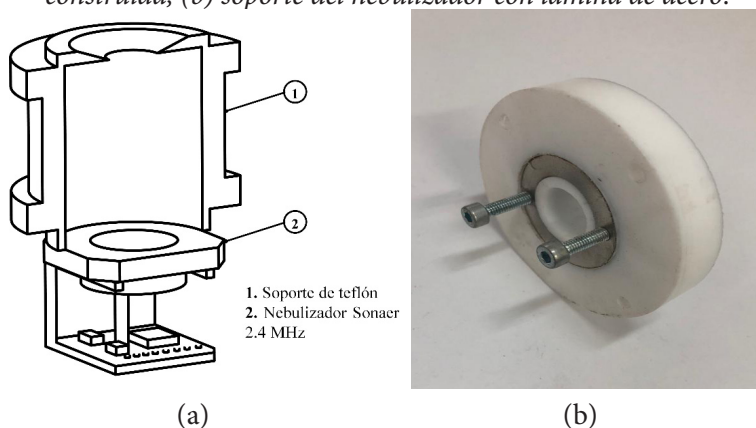
**Figura 2.6.** *Ensamble inicial de la tobera sobre el riel y el tornillo sinfín.*



**Fuente:** Elaboración propia

En la parte superior de la Figura 2.4 se ubica una placa calefactora que queda en contacto con el sustrato sobre el cual se deposita el recubrimiento, éste se acerca o se aleja de ella mediante un porta-sustrato que se mueve mecánicamente. La temperatura se puede variar entre 200 °C y 550 °C, según la necesidad del usuario. Para concentrar el calor disipado por la placa y evitar pérdidas por radiación se construyó alrededor de la placa calefactora un recubrimiento de fibra de vidrio encerrada por una barrera de ladrillos refractarios y un tope superior cerámico. Las pérdidas de calor causadas por conducción se evitaron utilizando una junta de mica moscovita entre las partes metálicas y la placa calefactora, garantizando de esta manera que el único contacto directo sea entre la placa calefactora y el sustrato a través de la placa de contacto, como se mencionó anteriormente.

**Figura 2.7.** (a) Corte longitudinal de la cámara de nebulización construida, (b) soporte del nebulizador con lámina de acero.



**Fuente:** Elaboración propia

## 2.4. Instrumentación del equipo AACVD

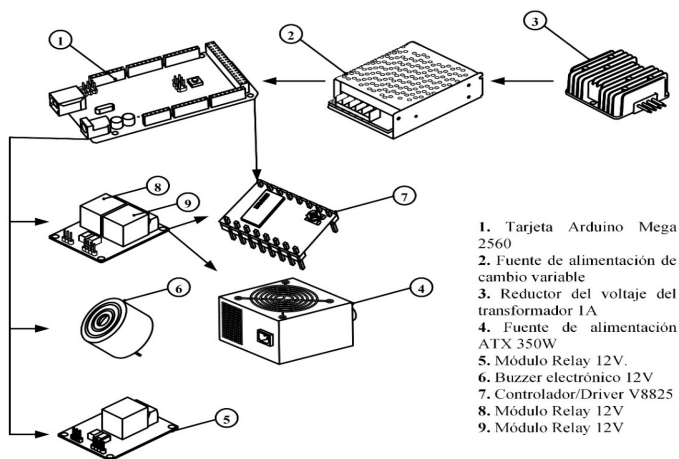
### 2.4.1. Control electrónico para movimiento de la tobera

La sección 2 en la Figura 2.2 ilustra los controles implementados para el funcionamiento del sistema de movimiento de la tobera, control de temperatura del sustrato y control de temperatura del gas de arrastre. Estos parámetros deben ser muy estables durante el proceso de depósito de la solución precursora, dado que las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos dependen directamente de los valores escogidos por el usuario.

La Figura 2.8 enumera cada una de las partes que conforman el control del movimiento de la tobera de la siguiente manera: (1) Tarjeta Arduino mega 2560, (2) Fuente variable conmutada, (3) Reductor de voltaje transformado 1A, (4) Fuente de alimentación ATX 350 W, (5) Módulo de relé 12 V, (6) Timbre electrónico 12 V, (7) Controlador V8825, (8) Relé 12 V, (9) Relé 12 V.

La instrumentación de la tarjeta de control se realizó de la siguiente manera: la tarjeta Arduino (1) se sostiene con su propia fuente de poder compuesta por un transformador reductor de tensión (3) que alimenta la fuente DC-DC digital entregándole a la tarjeta Arduino 8,8 V con una estabilidad de  $\pm 0,1$  V. Paralela a ésta se instaló una fuente de poder ATX de 700 W (4), que se conecta a un módulo relé (8) opto-acoplado al sistema de encendido controlado por la tarjeta Arduino. Un segundo módulo relé (9) alimenta el controlador V8825 (7) en configuración 1/8 por paso. Con esta configuración se disminuye la potencia nominal del motor en un  $12\% \pm 3\%$ , y así se garantiza un paso fluido en el motor a bajas velocidades. Adicionalmente, se instaló en la tarjeta de control algunos elementos de seguridad como un buzzer para emitir señales sonoras y dos luces led difusas, una para indicar conexión a la red externa y otra en RGB para dar señales del proceso.

**Figura 2.8.** Componentes que forman el control del movimiento de la tobera.



**Fuente:** Elaboración propia.

Para realizar la comunicación entre el medio exterior (usuario) y el sistema, se instaló un teclado alfanumérico para el ingreso de la información y una pantalla TFT-LCD (Thin Film Transistor-Liquid Crystal Display) para la visualización de los parámetros internos y configuración de las operaciones. Además, detrás del motor en la zona de nebulización se ubicó un sensor de posición ultrasónico que se encarga de monitorear la posición del patín a lo largo del riel cuando el sistema requiere posicionar la tobera, tanto al inicio como al final del depósito, de acuerdo con las necesidades del usuario.

Para controlar el desplazamiento de la tobera, se diseñó un sistema de control programable utilizando el microcontrolador ATmega 2560, que se incorpora en la tarjeta Arduino Mega 2560. Teniendo en cuenta el funcionamiento de la tarjeta, fue necesario implementar un circuito Interfaz de alimentación entre la tarjeta y el medio externo.

#### 2.4.2. Programa de control de movimiento de la tobera.

El programa diseñado para el control del movimiento de la tobera se estructuró en cuatro etapas (encendido, parámetros, motor y fin de rutina) compuesta cada una por pequeños módulos llamados desde la función principal. A continuación, se describe cada uno:

**Etapa de encendido:** en esta etapa se controla el relé que permite el paso de la corriente al sistema y también realiza un chequeo de funcionamiento de los periféricos emitiendo alertas o impidiendo el encendido del equipo en caso de encontrar uno de estos averiado. Si el chequeo es superado de manera exitosa procede a evaluar la posición de la tobera, determinando si se encuentra en el punto de partida y de no ser así, procederá a posicionarla en dicho punto antes de cargar la pantalla principal.

**Parámetros de depósito:** permite por medio del teclado el ingreso de los parámetros requeridos por el usuario para realizar el depósito y su visualización en la pantalla TFT. El sistema inicia solicitando la velocidad a la que se moverá la tobera de un extremo al otro del sustrato, el número de capas a depositar, el retardo o tiempo de secado entre capas y la distancia que recorrerá desde el punto de partida hasta el punto donde se regresará (distancia que será depositada con el recubrimiento). Una vez ingresados y confirmados los parámetros del depósito el sistema pasa a la siguiente etapa.

**Etapa motor:** en esta etapa se encuentra el control del paso de la corriente al motor y el encendido del nebulizador. Para ajustar la velocidad se diseñó una función que alimenta un controlador V8825 con 3200 pulsos de duración, ajustable para una vuelta completa del eje del motor, según la resolución configurada en el controlador. La velocidad de giro del motor dependerá de la duración del pulso, cada vuelta del eje del motor representa una vuelta del tornillo sinfín el cual tiene un paso de 1.5 mm; la función se llama tantas veces como sea necesario para cubrir la distancia requerida. Cada vez que el sistema completa un recorrido, el contador descontará una capa hasta llegar a cero capas (lo cual se observa en la pantalla). Finalmente, una función interna corta el suministro de corriente al nebulizador y una alarma sonora indica el fin del depósito.

Debido a que existe un conjunto de componentes mecánicos del sistema que están asociados con la velocidad de la tobera (como se mencionó en la sección 3.1.2), es necesario determinar la correlación entre la velocidad real de la tobera en comparación con la velocidad deseada por el operador. Por lo tanto, se estudió en detalle la relación matemática entre el número de pulsos por revolución (tiempo) a lo largo de todo el eje de desplazamiento y la distancia recorrida por la tobera. El controlador Pololu V8825 está equipado con pines DIR y STEP, que permiten el control de la dirección y la velocidad del motor. Cuando el pin DIR se

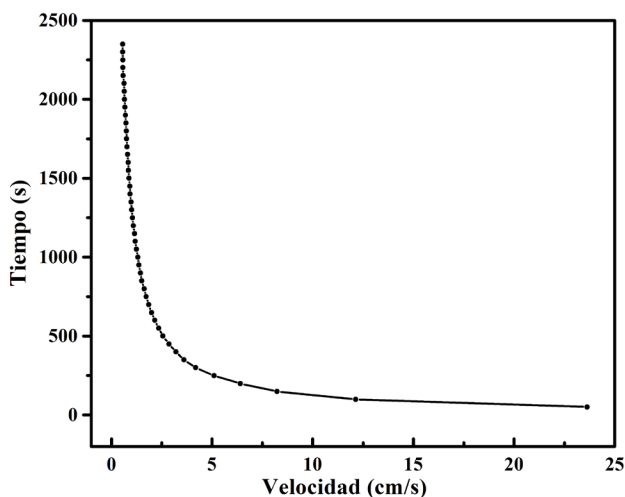
alimenta con uno lógico (5 V), el motor tendrá un movimiento en el sentido de las agujas del reloj, sin embargo, el movimiento del motor será hacia la izquierda si este pin se alimenta con un cero lógico (0 V). El pin STEP es responsable del avance del motor, de modo que este pin controla la fuente de alimentación de cada una de las bobinas, produciendo el movimiento del eje del motor. Cuando el pin STEP detecta un flanco ascendente, el controlador permitirá que el motor avance un paso, de esta manera la velocidad se puede controlar entre cada paso de la rotación del motor generando un tiempo de retardo entre el flanco ascendente y el flanco descendente en el STEP. Para interpretar este retraso entre los pasos del motor en términos de velocidad, se programó una función en el microcontrolador utilizado por Arduino, que recibió como parámetro el tiempo en microsegundos que existirían entre los cambios de flanco. Con esta configuración, el motor se inició midiendo simultáneamente, tanto la distancia recorrida por la tobera, como el tiempo necesario para recorrerla. Los resultados obtenidos se observan en la Figura 2.9 y la relación matemática entre las dos variables experimentales se presenta mediante la ecuación (2.1):

$$t = \frac{1305.6}{v^{1.022}} \quad (2.1)$$

Donde  $t$  representa la duración del pulso (s) y  $v$  es la velocidad experimental introducida por el operador (cm/s). Por lo tanto, el programa ajusta automáticamente la velocidad real con la velocidad experimental empleando esta ecuación potencial, que tuvo un coeficiente de Pearson de 0.9993.



**Figura 2.9.** Curva experimental de ajuste de la velocidad de la tobera.

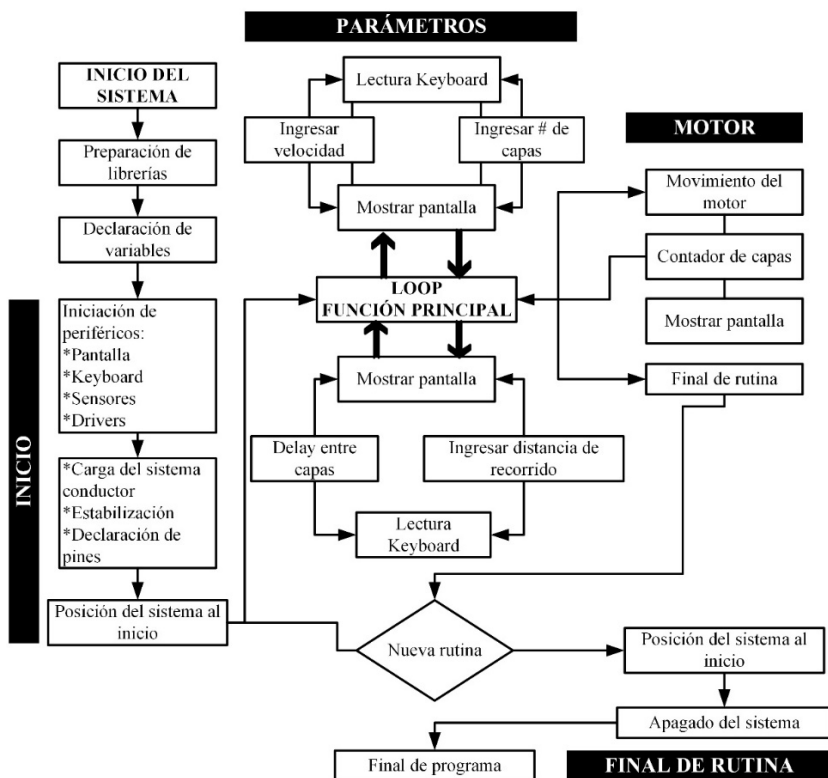


**Fuente:** (Castrillón González, Hicapie Zapata, Cruz Muñoz, Dorantes Rodríguez, & Medina Barreto, 2019).

**Etapa fin de rutina:** Cuando se termina el proceso de depósito, el sistema entra en un modo de espera en el que pide al operador tomar la decisión de apagar el equipo o iniciar un nuevo depósito. Si el operador decide la primera opción, el programa mueve automáticamente la tobera a la posición inicial y apaga por completo el módulo de control, en caso contrario reinicia las variables para que sean ingresados nuevos parámetros (etapa parámetros de depósito).

La Figura 2.10 presenta el diagrama de flujo del programa diseñado para el control de movimiento de la tobera. En el lado izquierdo del diagrama, se muestran las funciones principales de la etapa de inicio del sistema, en la mitad se describe la interfaz de usuario que permite ingresar los parámetros del control los cuales son ejecutados en el módulo del motor, mientras que en la parte inferior se presentan los pasos para finalizar la rutina o iniciar nuevamente el módulo de parámetros de depósito.

**Figura 2.10.** Diagrama de flujo del control de velocidad para la tobera.



**Fuente:** (Castrillón González, Hicapie Zapata, Cruz Muñoz, Dorantes Rodríguez, & Medina Barreto, 2019).

En cuanto a los parámetros de control de temperatura del sustrato (placa calefactora), los de temperatura y flujo del aire de arrastre, no es necesario que estén integrados al sistema programable debido a que son constantes durante el proceso de depósito.

### 2.4.3. Control calentamiento del sustrato y aire de arrastre

Para medir la temperatura requerida del sustrato se utilizó un termopar tipo k, la señal se adquiere a través del microcontrolador de temperatura y un controlador de procesos CN7800, el cual dependiendo de la temperatura programada activa un relé de

estado sólido y enciende la placa calefactora CRHF-121250/230. Este dispositivo se programó en el modo PID (Proportional-Integral-Derivative), para lo cual se realizó un proceso de sintonización y programación automática a una temperatura de 500 °C con el fin de encontrar los parámetros de control PID más estables entre temperatura ambiente y 500 °C.

Se utilizó como gas de arrastre aire comprimido seco y filtrado. Con el fin de facilitar el ascenso de la solución precursora nebulizada a través de la tobera, fue necesario aumentar levemente la temperatura del aire de arrastre por medio de un horno tubular. Esto se realizó mediante el uso de un controlador de procesos MC 5438 (Maximum Electronic Co., 2018) programado en una función rampa sostenida a 200 °C. Sin embargo, el aire cuando llega a la cámara de nebulización lo hace con una temperatura aproximada de 30 °C, siendo suficiente para cumplir con su objetivo.

#### 2.4.4. Generación y control del gas de arrastre

La sección 3 de la Figura 2.1 está compuesta por un compresor eléctrico de aire con capacidad para suministrar entre 1 litro por minuto - 10 litros por minuto. Un medidor de flujo (rotámetro) de acrílico EW-68560-17, está ubicado a la salida del horno tubular para controlar el paso del aire previamente calentado. Este medidor de flujo conecta el aire a un filtro para evitar la contaminación de la solución precursora con el aceite del compresor. El aire caliente va a hacia la cámara de nebulización donde se mezcla con la solución precursora nebulizada y posteriormente suben por la tobera hacia el sustrato.

### 2.5. Implementación del Sistema de Depósito químico de vapor (AACVD) asistido por aerosol

#### 2.5.1. Cálculo de la incertidumbre de la velocidad de movimiento de la tobera

Se determinó de manera experimental que, para obtener depósitos con características físicas similares, las variaciones en la velocidad de la tobera no deben exceder el 10 % de la velocidad programada, y con este fin se realizaron una serie de pruebas experimentales de funcionamiento, para obtener el error de la velocidad en el rango de uso.

Para realizar este estudio se escogieron 5 velocidades diferentes programadas por el usuario, iniciando en la velocidad mínima (0.2 cm/min) y aumentado en pasos de 0.2 cm/min hasta llegar a la velocidad máxima (1.0 cm/min), midiendo a su vez cinco veces en cada valor, tanto la distancia recorrida por la tobera, como el tiempo que gasta en recorrer dicha distancia, con el fin de determinar la incertidumbre expandida de la velocidad experimental de la tobera.

Como la velocidad de la tobera debe ser constante se utilizó la relación matemática correspondiente al movimiento uniforme, como se muestra en la ecuación (2.2).

$$V = \frac{D}{T} \quad (2.2)$$

Donde  $V$  representa la velocidad de la tobera;  $D$  es distancia que recorre y  $T$  el tiempo que tarda en hacer ese recorrido a velocidad constante.

En la Tabla 2.2 se resumen los datos experimentales de distancia (cm) y tiempo (min) que empleó la tobera al moverse con velocidad constante introducida por el usuario, en un rango de 0.200 cm/min hasta 1.000 cm/min cada 0.200 cm/min. Como el recorrido máximo que puede realizar la tobera (de acuerdo con el tornillo sinfín implementado) es de 11.0 cm, se realizaron pruebas de desplazamiento hasta la máxima distancia permitida, con el fin de determinar la homogeneidad del movimiento durante toda la trayectoria. Sin embargo, hasta el momento se están usando sustratos de máximo 5.0 cm de longitud.

**Tabla 2.2.** Datos de distancia (cm) y tiempo (min) tomados de manera experimental para cada una de las velocidades programadas en el equipo.

Dato	Dato 1		Dato 2		Dato 3		Dato 4		Dato 5	
Velocidad teórica $V_r$ (cm/min)	Distancia (cm)	Tiempo (min)	Distancia (cm)	Tiempo (min)	Distancia (cm)	Tiempo (min)	Distancia (cm)	Tiempo (min)	Distancia (cm)	Tiempo (min)
0.200	11.272	53.454	11.301	53.451	11.336	53.457	11.356	53.452	11.373	53.452
0.400	11.200	26.300	11.099	26.299	11.102	26.300	11.078	26.297	11.095	26.294
0.600	11.190	17.317	11.220	17.318	11.230	17.315	11.050	17.316	11.160	17.316
0.800	11.095	13.050	11.099	13.049	11.098	13.049	11.099	13.049	11.099	13.042
1.000	11.042	10.252	11.099	10.258	11.140	10.254	11.144	10.255	11.099	10.258

**Fuente:** (Hincapie, Castrillon, Olarte, Dorantes, & Muñoz, 2019)

A partir de los datos de la Tabla 2.2, aplicando la ecuación (2.2) se calculó la velocidad promedio para cada punto, mientras que el error se calculó con la diferencia entre los valores teóricos y los experimentales, donde estos resultados se presentan en las primeras 3 columnas de la Tabla 2.3. En la cuarta columna de la misma tabla se escribe el valor del error máximo permitido (como se mencionó inicialmente del 10 %). En las dos últimas columnas se escribe el factor de cobertura y la incertidumbre expandida calculados para cada una de las velocidades. Las consideraciones experimentales, los aportes aleatorios que contribuyen en el error de la medición y cada uno de los cálculos realizados se pueden analizar en el artículo titulado *Statistical study of the variable speed of an AACVD device implemented* (Hincapie, Castrillon, Olarte, Dorantes, & Muñoz, 2019). Para realizar la medición del tiempo se empleó un cronómetro digital CASIO modelo Hs-80tw-1df 100 con resolución de 0.001 s y un error máximo permitido del 1 % de la medición. La distancia se midió con un pie de rey marca Mitutoyo, modelo CD-S6"CP, serie 1964, con una resolución de 0.001 cm, y un error máximo permitido de 0.002 cm, según certificado de calibración 00290 emitido por el Laboratorio de Metrología Dimensional de la Universidad Tecnológica de Pereira.

Teniendo el cálculo de los grados efectivos de libertad se puede obtener el respectivo valor de  $k$  en la tabla de distribución  $t$  de Student, con un nivel de confianza del 95 %. Con el valor de  $K$  se puede calcular la incertidumbre expandida, y expresar el error medido como se muestra en la ecuación (2.3).

$$E = E \pm K * u_c \quad (2.3)$$

La Tabla 2.3 presenta un resumen de los resultados obtenidos luego de emplear la ecuación (2.2) para el cálculo de la velocidad a partir de los datos reportados en la Tabla 2.2, considerar las especificaciones de los instrumentos empleados para realizar dichas medidas y calcular cada una de las componentes de la incertidumbre del error.

**Tabla 2.3.** Estimación del error, factor de cobertura e incertidumbre del error de la velocidad de la tobera.

Velocidad teórica (cm/min)	Velocidad Experimental (cm/min)	Error ( $V_t -$ $V_e$ )	Error Máximo Permitido	K	Incertidumbre Expandida (cm/min)
0.200	0.212	-0.012	± 0.020	1.96	± 0.002
0.400	0.423	-0.023	± 0.040	1.96	± 0.005
0.600	0.645	-0.045	± 0.060	1.97	± 0.008
0.800	0.851	-0.051	± 0.080	1.96	± 0.010
1.000	1.069	-0.069	± 0.100	1.96	± 0.024

**Fuente:** (Hincapie, Castrillon, Olarte, Dorantes, & Muñoz, 2019)

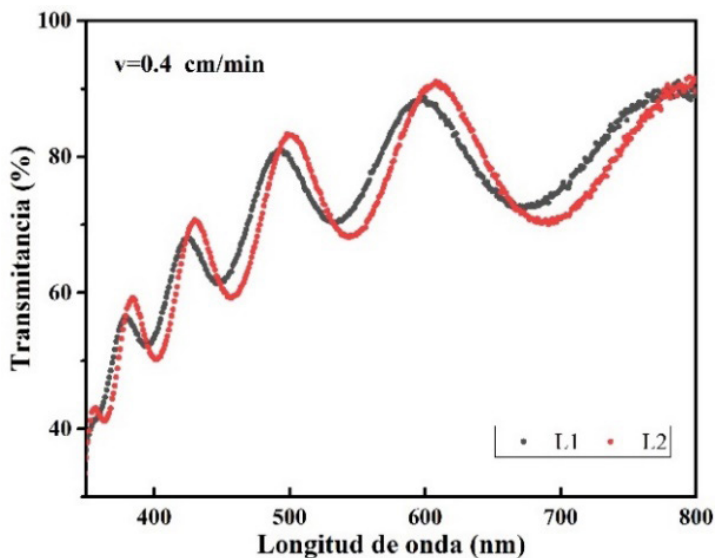
Analizando los resultados presentados en la Tabla 2.3, se concluye que el comportamiento del error absoluto se encuentra dentro de los límites del error máximo permitido (10 %) con un nivel de confianza del 95 %. Además, se observa como este error disminuye a medida que se empleen valores menores de velocidad de la tobera.

Con el fin de observar a través de la caracterización óptica (espectrofotómetro UV-VIS Evolution 220 Thermo Scientific) que el equipo AACVD implementado permite obtener recubrimientos uniformes y repetibles, se presentan a continuación espectros de transmisión de películas delgadas de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) preparados a partir de oxiacetilacetato de titanio como sal precursora, disuelta en metanol con concentración molar 0.05 M. Las condiciones de depósito generales fueron: Sustrato de vidrio, Temperatura del sustrato 450 °C, temperatura del aire de arrastre 40 °C, número de capas 2, flujo del aire de arrastre 3 L/min, 4 L/min y 5 L/min, velocidad de la tobera 1.0 cm/min, 0.6 cm/min y 0.4 cm/min.

Para determinar la uniformidad en el comportamiento óptico de las películas, se presentan espectros tomados en dos lugares diferentes del mismo recubrimiento; en la Figura 2.11 se empleó como velocidad de la tobera 0.4 cm/min y un flujo de aire 4 L/min, mientras que para la Figura 2.12 se usó la velocidad de 0.6 cm/min y flujo de aire 5 L/min. Se puede observar un comportamiento similar de los dos espectros de cada figura (prácticamente se superponen) en el rango medido. Además, con el fin de comprobar la repetibilidad de los recubrimientos depositados bajo las mismas condiciones pero en diferentes momentos, en la Figura 2.13 y en la Figura 2.14, se observan los espectros de las películas depositadas a velocidad de la tobera de 1.0 cm min<sup>-1</sup> con flujo 3 L/min y velocidad tobera de 0.6 cm min<sup>-1</sup> con flujo de 4 L/min respectivamente, los cuales fueron medidos en un punto ubicado a una misma distancia del borde superior de cada sustrato. Se observa que, para cada figura, los espectros presentan un aspecto comparable, corroborando la hipótesis de repetibilidad del proceso bajo las mismas condiciones de depósito, pero producidas en diferente tiempo. Además, comparando las cuatro figuras se observa que las condiciones de depósito (velocidad y flujo de aire) influyen directamente en los patrones de interferencia obtenidos para cada uno de los depósitos. En general, se puede concluir que

el equipo implementado produce recubrimientos cuyo proceso de depósito es repetible en el tiempo bajo las mismas condiciones y uniforme a lo largo de la zona depositada.

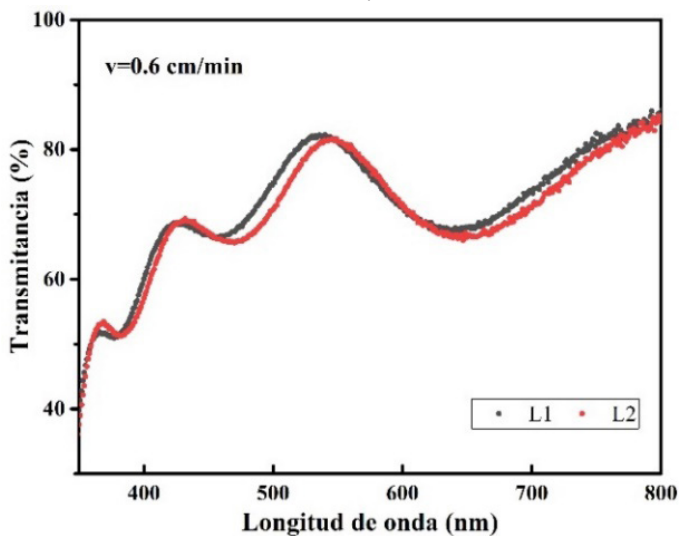
**Figura 2.11.** Espectros de transmitancia en dos lugares diferentes de misma muestra de  $\text{TiO}_2$  depositada con velocidad de 0.4 cm/min y flujo de aire 4 L/min



Fuente: Elaboración propia.

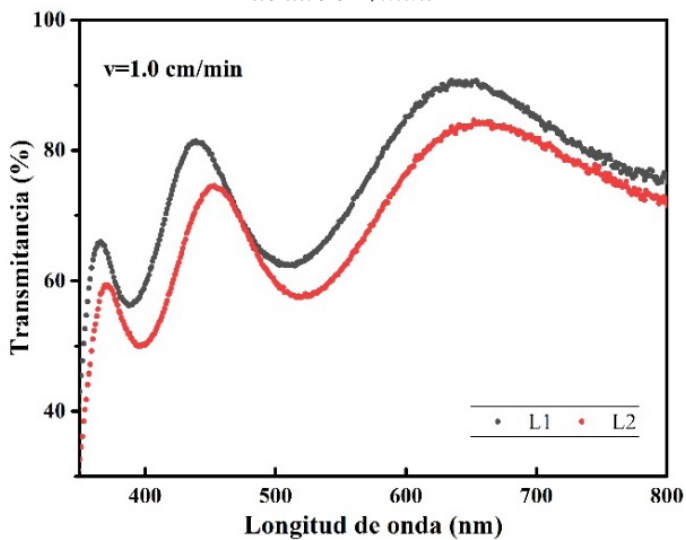


**Figura 2.12.** Espectros de transmitancia en dos lugares diferentes de misma muestra de  $\text{TiO}_2$  depositada con velocidad de 0.6 cm/min y flujo de aire 5 L/min.



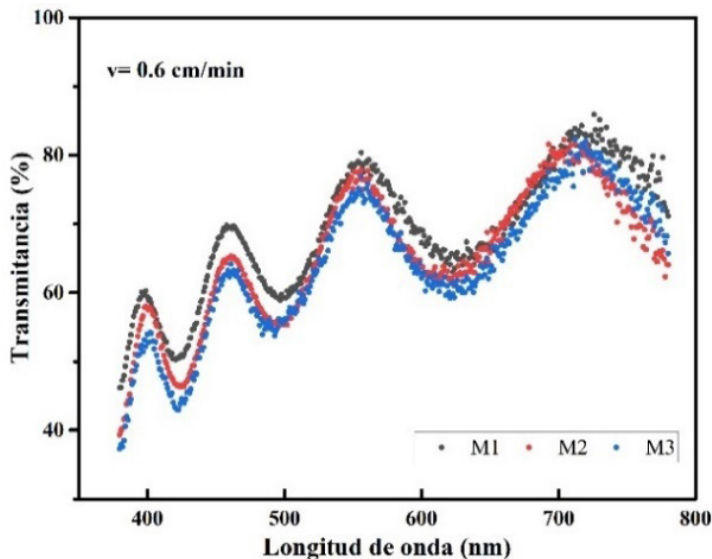
Fuente: Elaboración propia.

**Figura 2.13.** Espectros de transmitancia en dos muestras diferentes, depositadas con los mismos parámetros: velocidad de 1.0 cm/min y flujo de aire 3 L/min.



Fuente: Elaboración propia.

**Figura 2.14.** Espectros de transmitancia de tres muestras diferentes, depositadas con los parámetros: velocidad tobera de 0.6 cm/min con flujo de 4 L/min.



**Fuente:** (Hincapie, Castrillon, Olarte, Dorantes, & Muñoz, 2019).

### 2.5.2. Factores experimentales a tener en cuenta para realizar depósitos uniformes

Como se mencionó anteriormente el nebulizador empleado es un Nebulizador de ultrasonido Sonaer 2.4 MHz, Modelo 241TM (Figura 2.15(a)), el cual requiere un voltaje DC de 24.0 V para trabajar en forma óptima. Este se escogió debido a su estabilidad en frecuencia en el tiempo, lo cual permite tener un tamaño constante de gota nebulizada.

Sin embargo, debido a su continuo uso para realizar los depósitos se presenta en ocasiones disminución en la frecuencia de oscilación causado por suciedad entre el resorte y la placa de oro, calcinación del resorte, filtración de la solución precursora, desgaste de la placa de oro, etc. Por esta razón, es necesario en forma periódica realizar un ensayo que hemos denominado

prueba de eficiencia, con el fin de determinar si está trabajando de forma óptima y garantizar que las propiedades del recubrimiento obtenido se puedan atribuir a las características de la solución precursora y las condiciones de depósito elegidas y no a un mal funcionamiento del nebulizador.

A continuación, se resume las condiciones experimentales que hemos determinado se deben revisar para asegurar que el proceso de nebulización sea estable en el tiempo:

**1. Prueba de eficiencia y aproximación empírica.** Para realizar la prueba se emplea como solución 70 ml de metanol (pureza 99 %), flujo de aire 1 L/min y se realiza durante 30 minutos (tiempo que fue determinado de forma empírica después de realizar ensayos consecutivos). Se determinó el valor empírico de la eficiencia del nebulizador como el flujo de la nube de vapor, que será equivalente a la cantidad de líquido vaporizado por unidad de tiempo. En la ecuación (2.4) se detalla esta definición:

$$Eficiencia = \frac{Solución\ empleada - Solución\ residual}{Tiempo\ de\ la\ prueba} \quad (2.4)$$

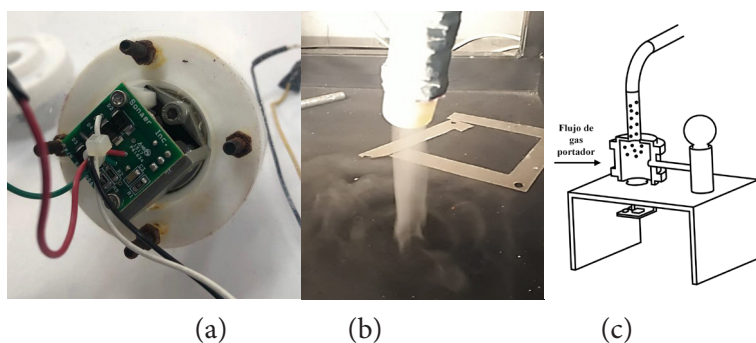
donde *solución empleada* es la cantidad de metanol inicial y *solución residual* es la cantidad de metanol que queda al cabo de los 30 minutos que dura la prueba.

Haciendo el cálculo para una de las pruebas realizadas la cantidad inicial de metanol fue 70 mL, la cantidad residual fue 30 mL y el tiempo de prueba 30 min, por lo tanto, la eficiencia experimental es 1,33 mL/min. Lo que indica que la tasa de nebulización de metanol debe ser aproximadamente de 1,33 mL por minuto, para garantizar que el nebulizador está trabajando de forma óptima para ser empleado con cualquier otra solución. En la Figura 2.15(b) se presenta una fotografía ilustrativa de la nube de vapor de metanol, pero es importante aclarar que, aunque el depósito de películas se realiza hacia arriba, la nube resultado de

la prueba de eficiencia del nebulizador apunta hacia abajo causado por la configuración del mismo ensayo. Además, otra medida empírica y más visual es que la cantidad de líquido restante en general oscila entre 25 mL y 30 mL. Por lo tanto, el valor residual del ejemplo es  $30 \text{ mL} \pm 5 \text{ mL}$ .

Por protección de la vida útil del nebulizador debe quedar siempre, después de cada depósito, alrededor de 30 mL de solución entre la cavidad donde se encuentra el nebulizador y el matraz. Es claro que esta cantidad dependerá del diseño de esta pieza (Figura 2.15(c)).

**Figura 2.15.** (a) Fotografía del nebulizador ubicado en el soporte de teflón, (b) Fotografía nube de vapor de metanol durante prueba de eficiencia del nebulizador, (c) Esquema del soporte del nebulizador y la conexión con el matraz.



**Fuente:** Elaboración propia

**Fuente de voltaje que alimenta el nebulizador.** Como se mencionó anteriormente el nebulizador trabaja con un valor de 24.0 V, pero de acuerdo con la experiencia experimental se determinó que el valor puede oscilar entre  $\pm 0.3 \text{ V}$ . La variación y/o disminución del voltaje altera la eficiencia de trabajo de la membrana que facilita la vaporización del líquido, generando una inconsistencia en la nube de vapor (Figura 2.13(b)), y por tanto en la cantidad de especies atómicas que llegan al substrato (posible causa de no uniformidad de las capas depositadas).

**Producción y calentamiento de aire de arrastre.** Está compuesto por un compresor y horno de calentamiento y de acuerdo con los equipos con los que contamos, se determinó que debe iniciarse este proceso, mínimo 30 minutos antes de realizar, tanto la prueba de nebulización como del proceso de depósito, para garantizar la estabilidad de la nube de nebulización.

### 2.5.3. Precauciones para conservar la eficiencia de nebulización

Se han detectado algunas posibles causas de la disminución de la eficiencia de nebulización, las cuales se mencionan a continuación:

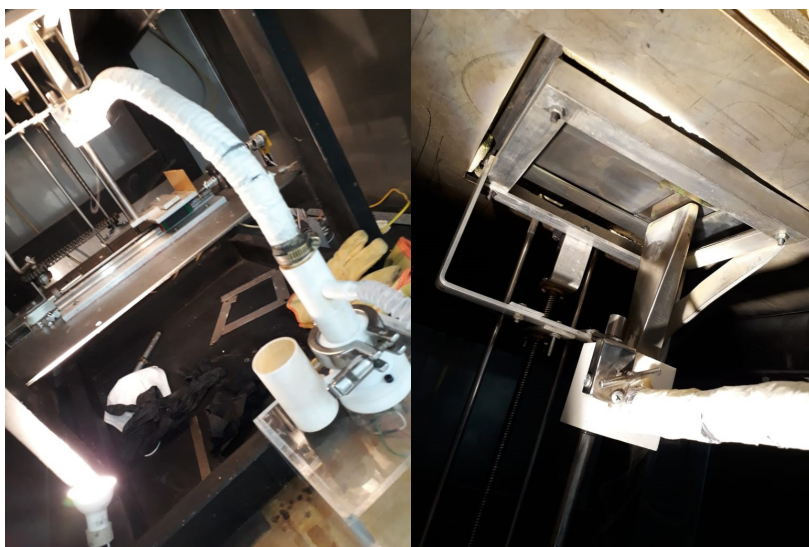
(a) El resorte se empieza adherir a la placa de oro que vibra disminuyendo el ciclo de oscilación del nebulizador. Esto es consecuencia de no mantener la cantidad mínima de solución en la cavidad del nebulizador, lo cual permite que el sistema se caliente.

(b) Desgaste de la placa de oro que se presenta como resultado de las horas de trabajo en contacto directo con las soluciones precursoras que finalmente producen una capa de óxido. Por esta razón, es importante lavar muy bien todo el sistema al finalizar los depósitos, para aumentar el tiempo de vida útil de dicha lámina y evitar la contaminación en el siguiente depósito.

(c) En ocasiones se filtra solución precursora al sistema electrónico del nebulizador (Figura 2.15(a)), debido a que no se ajustan lo suficiente los tornillos que sellan el soporte que contiene el nebulizador con la cámara de nebulización (Figura 2.15(c)). Es importante anotar que en los diferentes soportes se emplea cinta de teflón para sellar las piezas. En general la filtración provoca que se queme el sistema o vaya sufriendo un deterioro paulatino.

En la Figura 2.16 se presentan fotografías generales del equipo AACVD implementado a manera de ilustración para el lector. En la Figura 2.16(a) la base donde está el nebulizador, la manguera por donde llega el aire de arrastre y manguera que lleva tanto la solución precursora como el aire de arrastre hasta la tobera. La Figura 2.16(b) fue tomada desde abajo, se observa la tobera y el área donde se ubica el sustrato para su depósito. La Figura 2.17 muestra la distribución externa de los equipos que controlan la temperatura de la placa calefactora, el control de los parámetros de depósito, el horno que calienta el aire de arrastre y su controlador. El equipo AACVD implementado se encuentra dentro de la campana extractora.

**Figura 2.16.** Fotografías generales del equipo implementado (a) zona de nebulización, (b) tobera y área para ubicar el sustrato a ser depositado.



(a)

(b)

**Fuente:** Elaboración propia

**Figura 2.17.** Distribución externa de los equipos que controlan los diferentes parámetros de depósito. El equipo AACVD implementado se encuentra dentro de la campana extractora.



**Fuente:** Elaboración propia





3

CAPÍTULO  
TRES



### 3. Diseño e implementación del equipo Sol Gel por inmersión

Encontrar tecnologías más sustentables y asequibles que permitan la fabricación, y adaptación de procesos a las necesidades investigativas motiva al impulso de instrumentación con plataformas de código abierto y recursos económicos. Precisamente, los equipos de depósito de películas delgadas actualmente se comercializan a precios considerablemente altos que requieren, no sólo una alta inversión por parte de cualquier laboratorio, sino también mantenimiento técnico especializado.

Métodos de fabricación de películas delgadas como CVD o Sol-gel, que no dependen de sistemas complejos (como sistemas de alto vacío), posibilitan una automatización haciendo uso de herramientas que modelen, simulen y evalúen el diseño de los sistemas. Con el fin de desarrollar un sistema de depósito vertical (basado en el método dip-coating) se hizo uso de software asistido por computador para diseñar un prototipo funcional, considerando desde los parámetros, componentes y criterios de diseño necesarios.

### 3.1. Descripción general del equipo

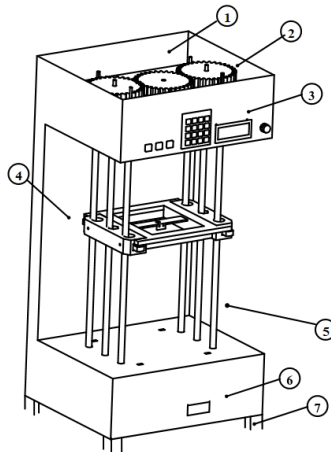
Un equipo de recubrimiento por inmersión se basa en cuatro etapas, que sirven como enlace entre el material a depositar y la microestructura de la película que se forma después del proceso. La inmersión y extracción a velocidad constante del sustrato recubierto por una solución coloidal (denominada gel) permite que, al ser retirado de forma estable, arrastre consigo una capa líquida que mediante reacciones de condensación y secado a la atmósfera produzca un recubrimiento. Un sistema Dip Coating debe contener espacio suficiente para realizar inmersiones controladas, donde, tanto la estructura de soporte del equipo, como los elementos electrónicos que lo conformen, sean del material más adecuado, con la intención de proteger al usuario, a los mismos componentes y al entorno de laboratorio (Pérez & Kroeger, 2017). En la mayoría de los casos, su estructura se encuentra libre de espacios de alto vacío, por lo que los gases que se producen independientes de la aplicación química son dispersados de forma natural al ambiente desde la zona de inmersión del equipo, ya que no se cuenta con sistemas de escape (Velásquez, Urquijo, & Gutiérrez, 2014). Así, la operación principal del equipo se describe con el siguiente conjunto de parámetros:

- Velocidad de inmersión/extracción
- Tiempo de inmersión
- Número de capas
- Longitud de inmersión

Los autores y las literaturas revisadas (Pérez & Kroeger, 2017)- (Ramírez, 2015), proporcionaron de antemano los fundamentos mecánicos y electrónicos requeridos, así como una serie de datos técnicos relacionados con la construcción del equipo automatizado, obteniendo criterios iniciales como: rango de velocidad para el depósito (en unidades de cm/min), parámetros de operación generales e incluso ideas sobre qué tipo de material se debería emplear (de la categoría de los aceros).

La estrategia de diseño que se empleó para la construcción del sistema de depósitos basado en Sol-gel, incluyen el proceso de control mediante algoritmos de programación y los esquemas de los componentes. En la Figura 3.1, se presenta el equipo Sol-gel diseñado junto con una descripción de sus componentes (la construcción del equipo que se observa en el esquema de detallará a lo largo de este capítulo).

**Figura 3.1.** Esquema del equipo dip coating (Sol-gel) diseñado y que trabaja en instalaciones de la Universidad Tecnológica de Pereira, compuesta por: 1) Estructura de acero, 2) Tren de engranajes, 3) Panel de control electrónico, 4) Plataforma de depósito, 5) Varilla y tornillos guías, 6) Nivel de guía y 7) Pies niveladores.



**Fuente:** Elaboración propia

### 3.2. Definición de criterios y parámetros para el diseño del equipo Sol gel

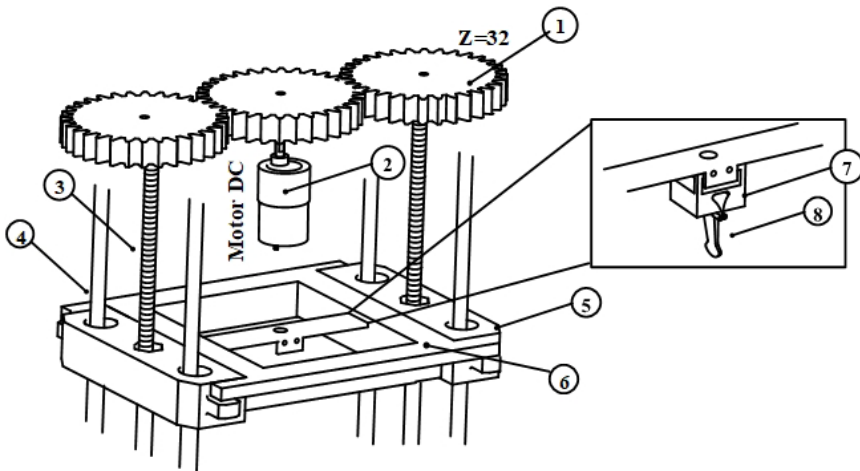
De acuerdo con los principios de diseño de maquinaria (Norma ISO 12100) (AENOR, 2012), la fabricación o instalación de equipos depende de ciertos criterios y parámetros que influyen en su funcionamiento. En ese sentido, unas características adecuadas de diseño en la etapa de desarrollo conceptual reducen potencialmente accidentes por manipulación.

### 3.2.1. Definición de funcionamiento del equipo dip coating .

#### - Sistema de movimiento basado en CNC 3D Printer.

Un tornillo de avance, resulta ser un elemento adecuado para aplicaciones de movimiento lineal debido a su rigidez y simplicidad. En principio, el proceso de inmersión (dip coating/ Sol-gel) se propone como la elevación y descenso de una plataforma o pinza en suspensión (que sostiene un sustrato) y que se mueve verticalmente por medio de un sistema de guías verticales accionadas por un actuador, como se observa en la Figura 3.2. En este caso, una tuerca inmóvil que se mueva a lo largo de la rosca de un tornillo termina generando un movimiento lineal, cuya baja velocidad se encuentra por debajo del punto crítico, evitando posibles fallas (Lyshevski, 2018).

**Figura 3.2.** Representación del sistema de movimiento del equipo dip coater basado en impresora 3D, compuesto por: 1) Engranajes de Nylon, 2) Motor DC, 3) Tornillos de avance, 4) Varillas de guía, 5) Porta rodamientos, 6) Plataforma de sujeción, 7) Soporte de sujeción y 8) Clip de papel.



Fuente: Elaboración propia.

Debido a que la tuerca sostendrá la carga compuesta por la plataforma, rodamientos lineales y el sustrato a depositar; el sistema de movimiento que emplea el tornillo de avance debe tener en consideración el torque necesario para mover la cargas. El torque considerando las fuerzas externas (Crowder, 2019) se puede conocer a partir de la cantidad de pulgadas por revolución, la eficiencia requerida en el movimiento y el peso de la carga (dado por la ecuación (3.1)). El par motor mínimo (ecuación (3.2)), que proporciona información relevante para seleccionar adecuadamente el actuador del sistema se calcula conforme se muestra a continuación,

$$p_c = m_c * \mu_d \quad (3.1)$$

$$P = \frac{p_c * IPR}{2 * \pi * \varepsilon} \quad (3.2)$$

Donde para la obtención del peso,  $m_c$  es la masa de la carga y  $\mu_d$  es el coeficiente de fricción dinámico; mientras que para el torque  $P$ ,  $p_c$  es peso,  $IPR$  es el número de pulgadas por revolución y  $\varepsilon$  representa la eficiencia necesaria del sistema.

### 3.2.2. Criterios de diseño mecánico

#### - Materiales de construcción y sus propiedades.

Los parámetros de diseño declaran los valores esperados de trabajo y a su vez generan un diseño más óptimo del equipo. Las especificaciones que se deben considerar para el armazón de un prototipo que va a estar en constante contacto con vapores inorgánicos y soluciones posiblemente abrasivas incluyen: resistencia a la corrosión, resistencia a temperaturas extremas, ductilidad y dureza. Idealmente, una estructura metálica de acero inoxidable daría el soporte necesario para el equipo, pues presenta mayor resistencia a la corrosión. El sistema estructural metálico diseñado se constituye de láminas de acero inoxidable AISI 304,

el resto de los elementos mecánicos como los tornillos de avance están hechos de acero genérico y los rodamientos son de marca comercial.

El espacio destinado a la ubicación del sistema de movimiento, empezando por la posición del motor DC tiene una distancia entre centros con respecto a los ejes de desplazamientos de 112 mm, paralelos a estos ejes se encuentran posicionados ejes lineales que aseguran la traslación vertical de la plataforma. Los planos de la estructura se pueden encontrar en los anexos del libro.

#### - Factores geométricos y mecánicos.

El diseño de la máquina debe ser tal, que los componentes mecánicos y electrónicos sean accesibles para su mantenimiento, además, de asegurar que la forma de la maquinaria no sea una fuente de peligro desde su posición de control para el operador.

El componente principal del acople electromecánico es el actuador lineal, ya que este acciona y da movimiento a la plataforma de depósito. En nuestro caso, se propone para el sistema de transmisión de movimiento un tren de engranajes simples acoplados a tornillos de avance, los cuales son accionados por la conexión de un motor DC con un sistema de entradas y salidas (digitales y analógicas).

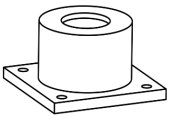
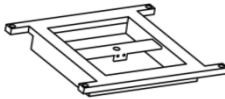
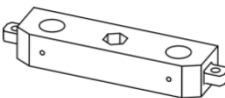
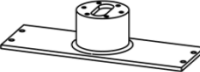
Se utilizaron tornillos de avance de media pulgada ( $\frac{1}{2}$ " ) con su respectiva tuerca y rodamientos lineales, los cuales son ajustados a porta rodamientos diseñados mediante SolidWorks 2013 y fabricados en impresora 3D. Debido a que el prototipo tiene como expectativa trabajar sobre su propio soporte y no ubicado sobre una mesa de trabajo, la altura del equipo es tal, que el operador pueda alcanzar el panel de control sin implicar una posición física complicada y en base a esto, el sistema de movimiento se diseña para tener una longitud de desplazamiento aproximada de 1 m.

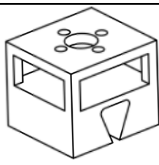


## - Componentes mecánicos (descripción y esquemas)

Para asegurar los tamaños de cada elemento (con el fin de acoplarlos en un ensamblaje final) se dibuja el bosquejo de los porta rodamientos, chumaceras y plataforma para ser impresos en material PLA (ácido poliláctico) y ABS (acrilonitrilo butadieno estireno). En la Tabla 3.1, se hace una descripción de los componentes, sus dimensiones y el material que se empleó para su construcción.

**Tabla 3.1.** Descripción de componentes, material y dimensiones.

Componente	y Descripción	Material	Esquema
Chumaceras pedestal [2.9 cm x 5.0 cm x 5.0 cm]	de Soporte para eje roscado, de forma que asegure su movimiento giratorio. Es modificado con el fin de reducir su peso en el ensamblaje.	PLA	
Plataforma depósito [2.6 cm x 20.0 cm x 23.0 cm]	de Esta pieza representa la unión entre los porta rodamientos de ambos tornillos de avance y tiene como función sostener el sustrato o probeta preparado para el proceso de depósito de películas delgadas.	PLA	
Porta rodamientos [3.8 cm x 21.7 cm x 3.8 cm]	Sostiene los rodamientos lineales de las guías y las tuercas de los tornillos. Se encuentra sujeto a la plataforma de depósito mediante tornillos tipo Bristol.	ABS	
Soporte para motor [3.2 cm x 21.7 cm x 3.8 cm]	Sostiene el motor DC a la estructura, de forma que se encuentre rígido y estable para la transmisión de movimiento.	ABS	

Sistema de sujeción (ubicado en la plataforma de depósito) [2.5 cm x 15.0 cm x 5.0 cm]	Con dimensiones de 2.5 cm x 2.7 cm x 2.7 cm (largo, ancho y profundidad), este componente consta de una muesca específica	
para introducir una pinza paralela a los ejes de movimiento. Su función consiste en sostener el sustrato durante el proceso de recubrimiento y fabricación de la película delgada.		

**Fuente:** Elaboración propia

## - Diseño de engranajes para transmisión de movimiento

Para la transmisión de movimiento desde el motor hacia los ejes, se emplean engranajes cilíndricos rectos, donde las ruedas dentadas requeridas se engranan y el movimiento se transmite desde el piñón conductor hasta las ruedas conducidas. Como se utilizará una transmisión de fuerza y velocidad unitaria, además de una distancia entre centros correspondiente a 112 cm, el diámetro principal y el número de dientes de los engranajes es igual para todas las ruedas. Considerando dos engranajes del sistema, se calculan las ruedas del sistema de transmisión (dadas por las ecuaciones (3.3)-(3.6)) (Budynas, Murrieta Murrieta , & Nisbett, 2012).

$$i = 1 = \frac{dp}{Dp}; Dp = dp \quad (3.3)$$

$$L = \frac{Dp + dp}{2} = 112; Dp = dp = 112 \quad (3.4)$$

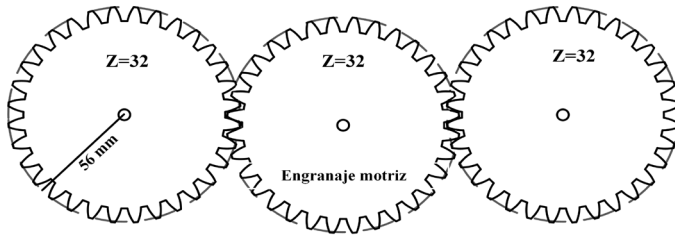
$$m = \frac{dp}{zr} = \frac{Dp}{zr}; Dp = dp = m * zr \quad (3.5)$$

$$zr = 32 \text{ dientes} \quad (3.6)$$

Donde  $i$  es la relación de velocidad,  $d_p$  y  $D_p$  son los diámetros primitivos de las ruedas,  $L$  es la distancia entre centros,  $m$  el paso diametral y  $z_r$  el número de dientes.

Las otras características que detallan el engranaje recto como el paso y la altura de los dientes se tienen en cuenta para su diseño 3D en SolidWorks 2016. Las tres ruedas que componen el tren de engranajes son impresos en PLA, precisamente por ser un material más liviano para la transmisión. El diseño del sistema de transmisión de movimiento se observa en la Figura 3.3.

**Figura 3.3.** *Tren de engranajes simples diseñados en relación unitaria: el engranaje motriz se encuentra acoplado al motor.*



**Fuente:** Elaboración propia.

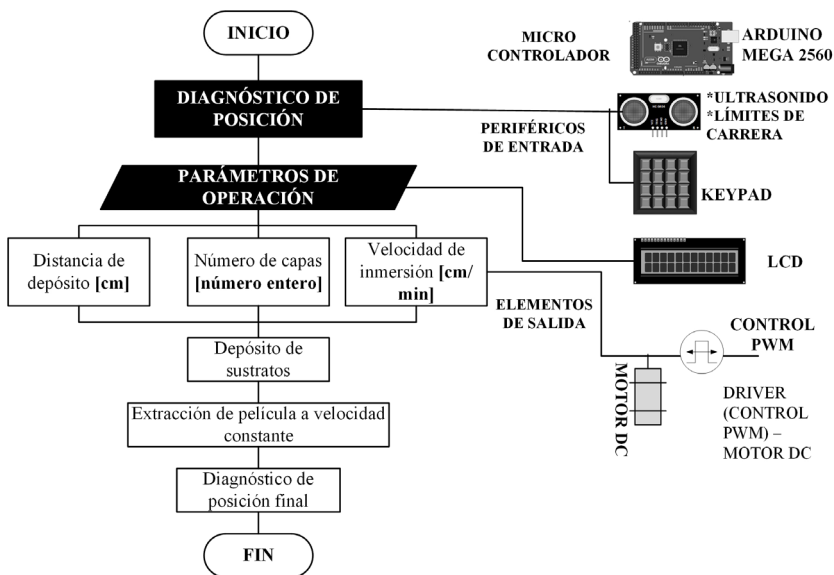
### 3.2.3. Criterios de diseño electrónico, sistema de control y elección de componentes

En el diseño de sistemas electrónicos, generalmente se seleccionan componentes en base a requisitos como rendimientos, costo y mantenimiento. La funcionalidad del equipo depende en gran medida de la disminución de fallas de componentes desde la etapa de diseño, lo que de manera proporcional minimizaría la cantidad de mantenimiento que pueda requerir cualquier equipo.

El rendimiento del método dip coating en aplicaciones prácticas depende no sólo de las soluciones que se emplean para fabricar recubrimientos, o de los parámetros del equipo, como las velocidades, el número de capas y distancia de depósito, sino

también del modo de operación, ya sea un depósito automático o un depósito manual de emergencia. Con una selección adecuada en los criterios de diseño, las condiciones operativas pueden facilitar el uso y producir un equipo menos propenso a fallas y con menores costos de obra. El diagrama de flujo que se observa en la Figura 3.4, representa el algoritmo que describe el código de programación y los componentes elegidos. A este diseño también se añaden componentes adaptables a la plataforma de código abierto, como sensores de posición y distancia, componentes para entrada de parámetros y la respectiva alimentación.

**Figura 3.4.** Diagrama de flujo que la composición del sistema electrónico del equipo.

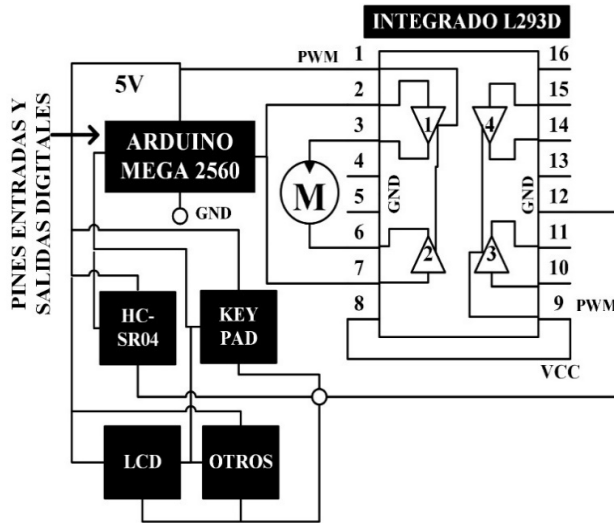


**Fuente:** Elaboración propia.

El motor DC, resulta ser útil para aplicaciones donde se requiere mayor control sobre la velocidad, ya que puede ajustarse mediante cambios en el inductor y en su sentido de rotación. Para controlar la velocidad del actuador desde un Arduino (microcontrolador de código libre) es necesario alimentar el motor desde una fuente externa, además de emplear un

driver, cuya función será la de suministrar la corriente que el microcontrolador no le puede proveer. Este driver, normalmente son circuitos integrados que usan el sistema de puente en H (sistema compuesto de transistores) y que permiten el control de velocidad a través de un manejo simple de PWM (Pulse width modulation), y cuya respuesta resulta en la salidas digitales del microcontrolador (pines del Arduino), como se observa en la Figura 3.5.

**Figura 3.5.** Configuración general del circuito.



Fuente: Elaboración propia.

Para escoger el motor DC con base a sus especificaciones es necesario conocer el torque requerido para dar movimiento a los tornillos de avance usando la ecuación (3.2). Si la longitud  $L$  del tornillo de avance es 1 m, con un paso de 1.75 mm/rev y la carga total es de 1.2 kg (peso que incluye la plataforma de depósito, los porta rodamientos, rodamientos y tornillería), entonces el torque requerido para conducir la carga a lo largo del tornillo despreciando fricciones que se puedan producir es de,

$$T = 0.951 \text{ N.m}$$

El torque nominal reflejado en la hoja técnica del motor DC marca Pololu 131:1 es de  $1.768 \pm 0.3$  N.m, lo cual implica que esta característica de fábrica del motor es suficiente para transferir movimiento a los tornillos de avance y al mismo tiempo movilizar la plataforma durante el proceso de depósito inmersión/extracción Sol-gel.

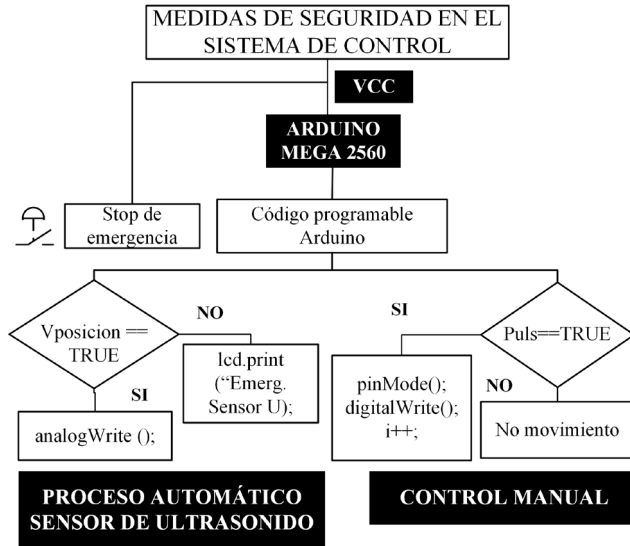
#### - Medidas de seguridad al sistema de control

Un diseño con fallas en el sistema de control del equipo puede generar comportamientos peligrosos e inesperados y que eventualmente pueden atender contra el operador o contra el entorno en el que se encuentra (AENOR, 2012). Desde el planteamiento de los planos mecánicos hasta el proceso de selección de componentes, se debe considerar no sólo la ubicación de los dispositivos de control, sino también implementar condiciones de operación específicos y que estén destinados a actuar en casos de emergencia.

Una de estas condiciones es blindar al código programable con funciones de seguridad que evalúen el equipo durante su funcionamiento. Otra opción es usar dispositivos de control como paradas de emergencia puestos de acuerdo con la zona más peligrosa del circuito del equipo (por ejemplo, en la zona donde se encuentra la fuente de alimentación) y controles manuales diseñados y ubicados para que el operador pueda interactuar de forma segura con el equipo (lejos de la zona de mayor peligro).

Por estas razones, se implementa en el código funciones que evalúan el proceso de depósito e incluye, un control manual para fomentar el paso estable de corriente desde la alimentación, para lo cual se utiliza un relé y un convertidor DC/DC acoplado a la tarjeta Arduino. Las medidas de seguridad tomadas en cuenta para el diseño del equipo se detallan en la Figura 3.6.

**Figura 3.6.** Diagrama general del algoritmo del sistema.



Fuente: Elaboración propia.

### 3.3. Instrumentación del equipo de depósito

Cuando se tiene un modelo que representa un sistema dinámico (sean sistemas mecánicos y/o electrónicos), la teoría de control se usa para determinar cómo el sistema responde ante los diferentes tipos de excitaciones, logrando que los sistemas funcionen de forma adecuada y precisa. Para el control electrónico del equipo, se pueden implementar diferentes teorías de control que involucra el uso desde circuitos y componentes electrónicos hasta señales digitales que pueden evaluar el cumplimiento de variables determinadas a lo largo de un proceso. En sistemas que no poseen mayor complejidad (por ejemplo, una única carga dinámica), no es tan crucial implementar sistemas de control que midan la evolución temporal de un sistema y su funcionamiento.

### 3.3.1. Control PWM para proceso inmersión/extracción

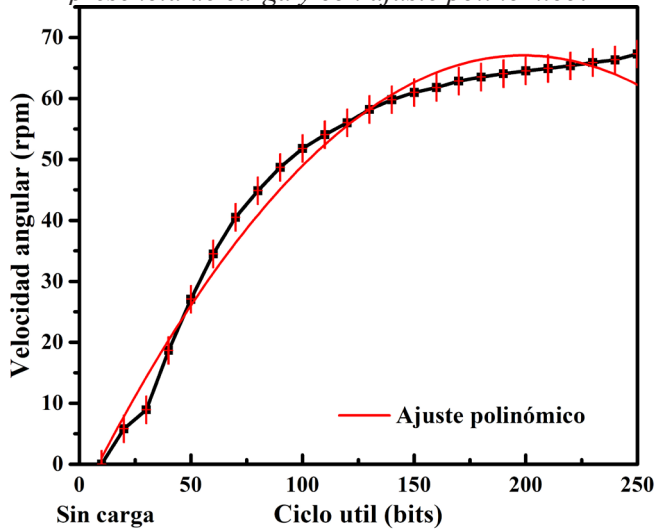
#### - Curvas características del actuador con o sin carga

Para controlar la potencia que se suministra a los dispositivos eléctricos, como motores de corriente alterna (CA) y motores de corriente continua (CC), se puede emplear una modulación que transforme la amplitud de una señal en un ancho de pulso o duración de la señal, conocido como una modulación por ancho de pulso (PWM) (Ogata, 2010). En el control de velocidad de un motor, este se acciona con una serie de pulsos mediante la variación del ciclo de trabajo (esto implica jugar con el tiempo en el que una señal se encuentra en estado activo, de forma que permita manipular la potencia de una señal).

La potencia aplicada al motor se controla variando el ancho de estos pulsos y variando la tensión de corriente continua aplicada a los terminales de los motores. Una primera caracterización del motor, modulando mediante programación la temporización de estos pulsos, es decir, a través de la variación de bits en el PWM (0-256) y la medición de revoluciones por minuto entregado por el eje motriz, dan la curva propia del motor. Usando un Tacómetro Mastech DT2234C con resolución de 0,1 rpm, se realizaron 5 medidas de rpm por cada cambio de bits sobre el eje motriz sin ninguna carga inducida, y así la curva característica del motor que representa el promedio obtenido de las medidas, la tendencia que describe la ecuación y la incertidumbre expandida se graficaron como se observa en la Figura 3.7.



**Figura 3.7.** Curva característica del motor Pololu 131:1 sin presencia de carga y con ajuste polinómico.



Fuente: Elaboración propia.

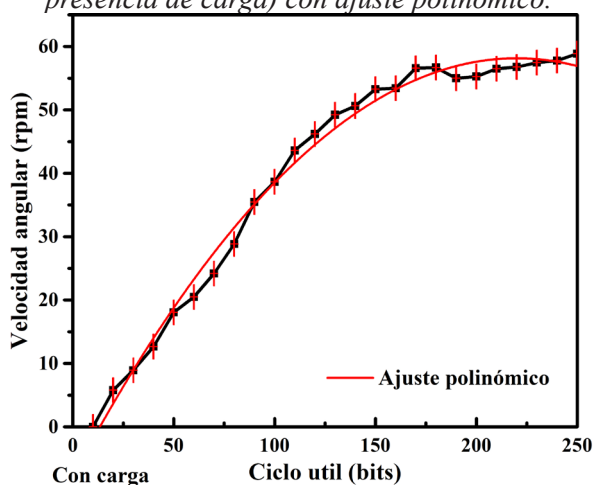
Se puede observar que, para el motor sin cargas inducidas, la velocidad varía conforme se modifica el ciclo de trabajo PWM. En el modo PWM más simple, el temporizador cuenta de forma iterativa desde 0 hasta el bit configurado. La salida se activa cuando el temporizador está en 0 y se apaga cuando el temporizador coincide con el registro de comparación de salida. Entre más sea el valor en el registro de comparación de salida, mayor será el ciclo útil de trabajo, y por ende la velocidad angular generada y transmitida al tren de engranajes. La aproximación polinomial de segundo orden (ver ecuación (3.7)), describe la relación matemática entre las variables obteniendo la curva característica del motor sin carga.

$$rpm = -6.13 + 0.60 * bits - 0.001 * bits^2 \quad (3.7)$$

$$R = 0.98$$

En la programación del sistema es importante considerar el comportamiento del motor en presencia de su carga real (el tren de transmisión y la plataforma de depósito). Para ello, la velocidad angular del tren de engranajes fue medida en presencia de la carga fija del sistema, a lo largo de una distancia determinada y mediante la variación del ciclo de trabajo PWM. Se realizaron, al igual que la caracterización propia del motor, cinco medidas de velocidad angular con un Tacómetro Mastech DT2234C. La gráfica correspondiente se observa en la Figura 3.8.

**Figura 3.8.** Curva característica del sistema de movimiento (en presencia de carga) con ajuste polinómico.



Fuente: Elaboración propia.

El comportamiento del motor en presencia de la carga constante tiende a ser semejante al del motor sin carga inducida, por otro lado, las fluctuaciones en la curva indican la transmisión de movimiento y fuerza que provee el tren de engranajes. Mediante cálculos se determinó la incertidumbre  $i_v$  del equipo respecto a la velocidad lineal que presenta como parámetro de operación (que depende del radio del engranaje y la medición de rpm). La incertidumbre indirecta, se determina en base a una aproximación en series de Taylor, que representa la relación entre una magnitud deseada y los valores de otras magnitudes  $x_i$  de los cuales depende

para conocerse su valor (detallados en una función matemática como se observa en la ecuación (3.8)). Donde la expresión de la incertidumbre combinada se resume en una sumatoria de derivadas parciales con respecto a las magnitudes independientes de la función.

$$i_v = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x} (\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n) \right)^2 * i_i^2} \quad (3.8)$$

Se tiene entonces que, el sistema de movimiento del equipo depende enteramente de la transmisión de movimiento conformado por los engranajes (ruedas/piñones girando a determinadas revoluciones por minuto - rpm). Más específicamente, su movimiento se puede transformar en velocidad angular en términos de las revoluciones entregadas por dicho objeto giratorio. La velocidad angular y su correlación con la velocidad lineal se muestra en la ecuación (3.9) y en la ecuación (3.10).

$$\omega = \frac{2\pi(\text{rpm})}{60} \quad (3.9)$$

$$v \left[ \frac{m}{s} \right] = r\omega = \frac{2\pi r(\text{rpm})}{60} \quad (3.10)$$

Donde  $2\pi$  implica el desplazamiento angular a lo largo de un camino circular,  $1/60$  el factor de conversión para pasar de radianes/segundo a revoluciones por minuto (rpm) y  $r$  es el radio del engranaje involucrado. En particular para la velocidad lineal, la incertidumbre indirecta se plantea de acuerdo con la ecuación (3.11),

$$i_v = \sqrt{\left( \frac{\partial v}{\partial r} \right)^2 i_r^2 + \left( \frac{\partial v}{\partial \text{rpm}} \right)^2 i_{\text{rpm}}^2} \quad (3.11)$$

Donde  $\partial v/\partial r$  y  $\partial v/\partial rpm$  representan las derivadas parciales de la función velocidad (ecuación (3.10)); mientras que  $i_r$  y  $i_{rpm}$  son las incertidumbres asociadas a los equipo de medición: i) Tacómetro Mastech DT2234C (resolución 0.1 rpm) y ii) Calibrador vernier digital Mitutoyo 500-491 (resolución 0.01 mm). Al realizar el cálculo para cada una de las velocidades mencionadas se obtiene una incertidumbre combinada promedio descrita por los siguientes valores:

$$i_v \left[ \frac{m}{s} \right] = \pm 3.0 \times 10^{-3}$$
$$i_v \left[ \frac{cm}{s} \right] = \pm 0.25$$

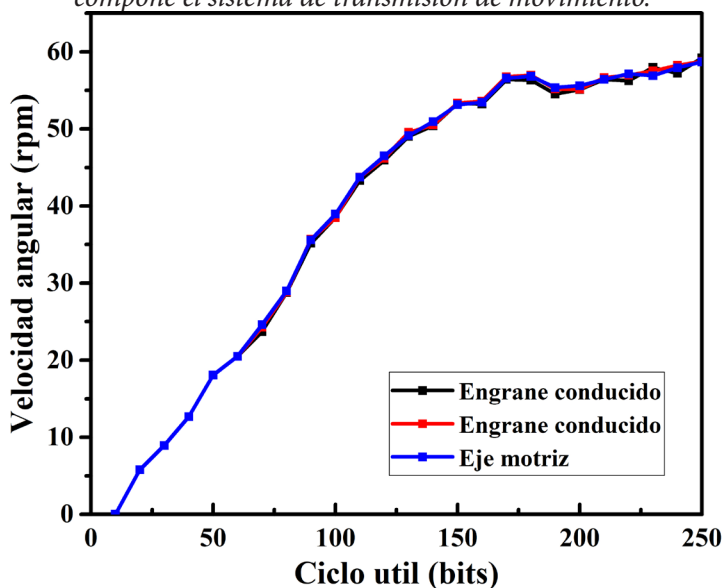
Se puede comprobar que la velocidad angular transmitida por el par motor recae de igual forma para los engranajes conducidos, lo que confirma, la trasmisión unitaria de fuerza y velocidad que se diseñó. La transmisión de movimiento se evaluó mediante la representación gráfica de las curvas características para cada engranaje, obtenidas a través de la medición de la velocidad angular. La reproducibilidad en transmisión que se observa en la Figura 3.9, es una aproximación sobre la curva característica general del sistema, cuya ecuación se utilizó en la programación del equipo.

La ecuación (3.12), describe el comportamiento del motor, relación incluida al código del sistema, donde al ingresar los parámetros del proceso de depósito, se configura la velocidad y distancia que se necesita para fabricar el recubrimiento:

$$rpm = -7.79 + 0.59 * bits - 0.001 * bits^2 \quad (3.12)$$

$$R = 0.99$$

**Figura 3.9.** Comparación de velocidad angular en cada engranaje que compone el sistema de transmisión de movimiento.



Fuente: Elaboración propia.

### 3.4. Fabricación y ensamble del equipo sol gel por inmersión

#### 3.4.1. Construcción mecánica del equipo

La estructura en acero inoxidable se cortó en plasma y fue soldada (con soldadura de arco eléctrico) en tres secciones, de forma que se garantizará el mayor acceso posible al contenido de la máquina (para mantenimiento y manipulación interna). En total, la chapa metálica fue dividida en tres partes empleadas como: (a) tapa superior del equipo (que provee acceso al sistema de transmisión), (b) tapa trasera (donde se encuentra el circuito separado debidamente etiquetado) y (c) la parte inferior del equipo (espacio designado a las chumaceras que contienen los rodamientos acoplados a los tornillos de avance). Se usó tornillería milimétrica Bristol de acero inoxidable y rodamientos lineales y de bola marca SKF.

Con el fin de equilibrar la traslación de la plataforma, se agregaron ejes guías a cada extremo junto con sus respectivos rodamientos lineales. Se tiene como resultado, un sistema de movimiento compuesto de seis ejes (cuatro guías y dos ejes roscados), cada eje roscado se acopló a un tren de engranajes simple con relación de fuerza y velocidad unitaria. La longitud de las guías fue de 1 m, teniendo en cuenta el espacio ocupado por la plataforma móvil que contiene la pinza de sujeción, además de que el proceso de depósito cuenta con un rango de inicio de 5 cm con respecto al sensor de ultrasonido, lo que da un espacio de depósito máximo de 30 cm. Con base en esta área, se configuran tres modos de depósito de acuerdo con el volumen que se necesite depositar, ya sea en tanques contenedores de 50 mL, 250 mL y 600 mL. Uno de los beneficios de tener un espacio tan amplio y de usar plataformas de código abierto se resume en la posibilidad de escalar la técnica para depositar sustratos de mayor área (con miras a aplicaciones industriales). La plataforma de movimiento impresa en PLA presenta dimensiones 4 cm x 29 cm x 26 cm (largo, ancho y profundidad), a esta unidad se le fijan porta rodamientos y rodamientos correspondientes a los ejes guías.

El tren de engranajes diseñado en SolidWorks fue inyectado en Nylon, termoplástico caracterizado por tener buena resistencia al desgaste. Cada engranaje es acoplado a soportes de acero inoxidable 316, con la idea de que se fijen a los tornillos de avance y al motor DC.

#### 3.4.2. Implementación de código de programación en Arduino

El código desarrollo en entorno libre contiene funciones dedicadas a la configuración de los parámetros que se usan en el proceso mediante elementos periféricos de entrada y la posterior visualización de los datos durante el depósito. Estas funcionalidades corresponden al rol establecido en cada parte del código y que se correlaciona con el diagrama de flujo. El enfoque permite clasificar las funciones según su rol, en consecuencia,

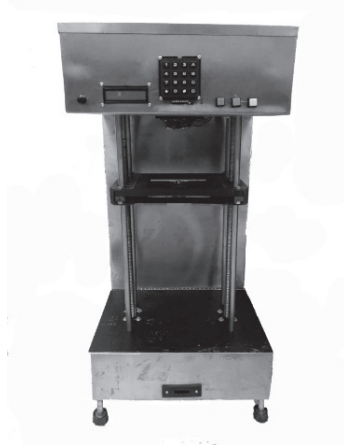
se encuentra una sección encargada de la adquisición y manipulación de datos, que resulta finalmente en una salida. Esta salida se puede interpretar como el accionamiento del motor de corriente continua, encargado de la transmisión de movimiento a la plataforma diseñada. La distancia de depósito que se da entre la estructura y la plataforma es controlado mediante la adquisición de datos por parte del sensor de ultrasonido (basado en el tiempo de medición del pulso emitido), límites de carrera y el cálculo PWM que se realiza dentro del código para determinar la velocidad de depósito, para finalmente ser adecuado a los rangos de distancia de depósito determinados dentro de la programación del microcontrolador.

Estas señales adquiridas por parte del sensor se registran en la memoria del microcontrolador, las cuales son usadas para reevaluar constantemente la posición de la plataforma y la velocidad durante el depósito. La velocidad del motor se controla modificando el voltaje dado al motor empleando el comando analogWrite del microcontrolador Arduino (Arduino©, 2016), que conduce el motor a través de la generación de pulsos en el ciclo de trabajo representado en una escala de 0-255 bits.

#### 3.4.3. Equipo dip coater ensamblado

El equipo para depósito de películas delgadas basado en el método dip coating (que se observa en la Figura 3.10), presenta dimensiones finales de 1.20 m x 0.35 m x 0.33 m (largo, ancho y profundidad), la unidad incluyendo todos los componentes ensamblados posee un peso total de 20 kg, lo que facilita su traslado en caso de ser necesario. El ensamblaje mecánico-electrónico dio paso para la realización de pruebas, como curvas características e incertidumbre de los parámetros de operación, lo que permite obtener los criterios de operación del equipo construido.

**Figura 3.10.** *Equipo de depósito Sol-gel construido en instalaciones de la Universidad Tecnológica de Pereira.*



**Fuente:** Elaboración propia.

Como resultado del cálculo de la curva característica y de la medición de transmisión de velocidad a lo largo del sistema de movimiento, se plasma en la Tabla 3.2, los rangos de trabajo del equipo de depósito: velocidad y distancia de depósito, además del rango en el número de capas o inmersiones.

**Tabla 3.2.** Descripción de parámetros de funcionamiento del equipo.

	<b>Velocidad lineal (cm/s)</b>	<b>Número de capas</b>	<b>Distancia de depósito (cm)</b>
<b>Rangos de trabajo del equipo de depósito</b>	1.5±0.25	1 - 3	6 (beaker de 50 mL)
	2.0±0.25		9 (beaker de 250
	2.5±0.25		mL)
	3.0±0.25		13 (beaker de 600
	3.5±0.25		mL)
			Distancia máxima de depósito: 30 cm

**Fuente:** Elaboración propia



El equipo de depósito desarrollado está relacionado con la tecnología de revestimientos multicapa en sustratos con el fin de elaborar películas delgadas y suple la necesidad del laboratorio, ante la carencia de equipos de esta categoría. A partir de unos criterios iniciales planteados por la revisión bibliográfica realizada, se ha conseguido construir un prototipo funcional que cumple con los requerimientos necesarios básicos para la implementación de los ensayos de tecnología pelicular para los que está destinado el equipo.

A partir de las pruebas de caracterización del actuador se observó que el instrumento de medida (tacómetro digital calibrado por el Laboratorio de Metrología de la UTP) tomó valores experimentales similares a la curva característica genérica de un motor DC, además de presentar una línea de tendencia similar en cada uno de los estados (sin carga y con carga); partiendo de estas medidas se pudo establecer la incertidumbre asociada al parámetro principal de funcionamiento, es decir, el valor de incertidumbre de medida para la velocidad de inmersión y extracción, cuyo valor reside en  $[\pm 0.25 \text{ cm/s}]$ .

De igual forma, este ensayo permitió comprobar el tipo de transmisión de movimiento elegida, donde en efecto se encuentra una relación unitaria de fuerza y velocidad (1:1, evaluado a lo largo del tren de engranajes simple). Esto implica que la velocidad entregada por el motor va a ser la misma en transferencia con el husillo o eje roscado de movimiento. Facilita también el que la carga del mecanismo es constante, por lo que el torque generado no cambiará o superará el rango máximo de torque permitido por el motor.

#### 3.4.4. Precauciones y posibles problemas de funcionamiento

Conforme a la fabricación del equipo, y basados en los lineamientos de la Guía Técnica Colombiana GTC 305:2019 (Instituto Icontec, 2019), se determinaron los factores más

importante que pueden influir en el funcionamiento del equipo, de esta forma se puede establecer un intervalo de mantenimiento general. Entre los problemas más usuales que se pueden generar, están los siguientes:

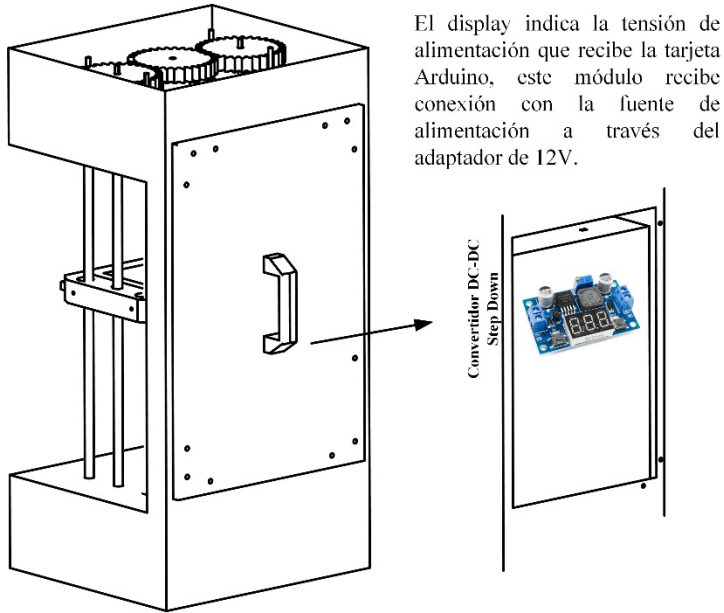
(a) Componentes mecánicos no ubicados o acoplados de forma correcta: Puede suceder que los engranajes del sistema de transmisión de movimiento se desacoplen, para solucionar esto es necesario usar un nivel de gota, para ajustar los engranajes al nivel del motor.

(b) El sistema no da inicio: Destape el equipo (parte superior, tapa metálica), cerciórese de que todos los cables pertenecientes al circuito del sistema se encuentran en su lugar y posición, en caso de que no sea así, por favor mediante soldadura fije el cable al pin que le corresponde.

(c) No enciende: Remueva la tapa trasera del equipo, allí se encontrará el circuito encargado de la etapa de encendido y potencia. Verifique que el display de color rojo entregue un valor de tensión aproximado entre 7,0V y 8,0V (ver Figura 3.11). En caso de que el valor sea correcto, desconecte y conecte el equipo nuevamente, pulse el botón de encendido durante 10 s.

(d) No ingresa ningún valor de trabajo: Es necesario verificar la conexión directa del teclado encargado de ingresar los parámetros y con ayuda del diagrama de distribución de pines, cerciórese de que los cables se encuentran en su lugar. Sí es necesario cambie cables, realice soldadura y conecte de nuevo.

**Figura 3.11.** Ubicación de panel y convertidos DC-DC.



El display indica la tensión de alimentación que recibe la tarjeta Arduino, este módulo recibe conexión con la fuente de alimentación a través del adaptador de 12V.

**Fuente:** Elaboración propia



**4**

**CAPÍTULO  
CUATRO**



## **4. Algunas aplicaciones de las técnicas implementadas para la obtención de recubrimientos para la captación de la energía solar y en tribología**

Con el desarrollo de las dos técnicas de depósito, tanto AACVD como Sol-gel, se abren un gran número de posibles aplicaciones no solamente en el campo de la física experimental, sino también en el campo de la ingeniería.

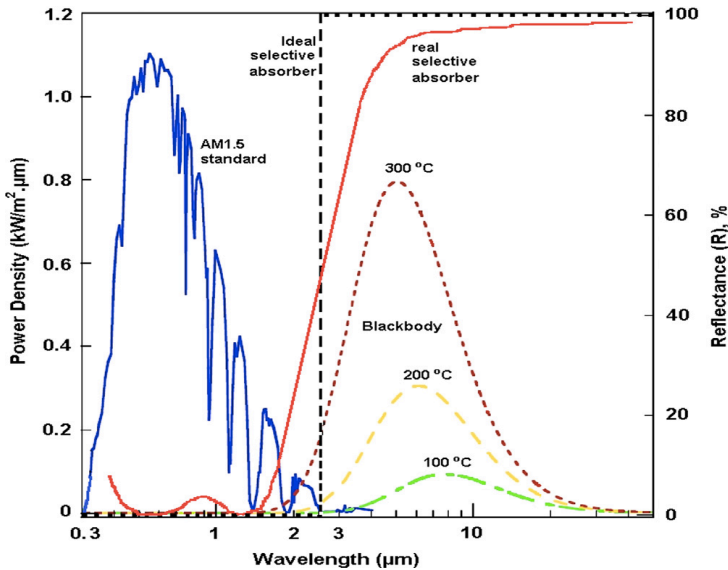
En el Grupo de Investigación en Propiedades Magnéticas y Magneto-ópticas de Nuevos Materiales (GIMM) de la Universidad Tecnológica de Pereira (UTP) se han venido dando una serie de colaboraciones con otros grupos de investigación, tanto en Colombia como con México, para entrar en el desarrollo de aplicaciones en campos de la tecnología relacionados con la captación de la energía solar, tanto en su parte térmica como eléctrica, así como en otras aplicaciones en Ing. Mecánica, como la tribología y en el desarrollo de películas para la construcción de sensores con mejores propiedades magnéticas y magneto-ópticas.

Si bien son aplicaciones muy diversas, esto habla acerca del enorme potencial que tienen ambas técnicas para incursionar en muy diversos campos de aplicación, donde el desarrollo de superficies y de películas delgadas con propiedades ópticas, térmicas, mecánicas y magneto-ópticas específicas es de gran importancia.

Por ejemplo, en el caso de la captación de la energía solar, tanto para sus aplicaciones en la generación de energía eléctrica, como de energía térmica, la necesidad de contar con superficies de captación a través de películas delgadas de tipo selectivo es fundamental para el desarrollo de estos dispositivos, que no solamente puedan ser ópticamente selectivas a las diversas longitudes de onda del espectro solar, es decir, que estas propiedades cambien su comportamiento de acuerdo con el tipo de longitud de onda incidente. Tal es el caso de las superficies de captación de la energía solar para el calentamiento de fluidos, denominadas también aplicaciones térmicas de la energía solar de baja, media y de alta temperatura, donde una de las tecnologías de captación más desarrolladas y más disponibles comercialmente, se llama calentador solar con cubierta de vidrio, en la cual la superficie absorbidora de la irradiación solar (constituida por un conjunto de tubos aletados, que pueden ser de cobre o de aluminio) tienen un recubrimiento a base de películas delgadas que son espectralmente selectivas a la irradiación solar, es decir, que tienen alta absorptividad para longitudes de onda corta ( $0 < \lambda < 2.5 \mu\text{m}$ ) y también son altamente reflectivas para longitudes de onda largas ( $\lambda > 2500 \mu\text{m}$ ), como se muestra en la Figura 4.1. Si bien no existen superficies absorbedoras perfectas o ideales, la realidad nos muestra que existen actualmente recubrimientos aplicados en forma de monopelículas delgadas o en forma de tándem de diversas películas, que son capaces de tener un comportamiento selectivo muy efectivo y que se acerca al comportamiento ideal.



**Figura 4.1.** Espectro de reflectancia de un absorbente solar selectivo ideal (línea negra) y otro real (línea roja), para una masa de aire (AM) de 1.5 y los espectros de emisión de cuerpo negro a diferentes temperaturas

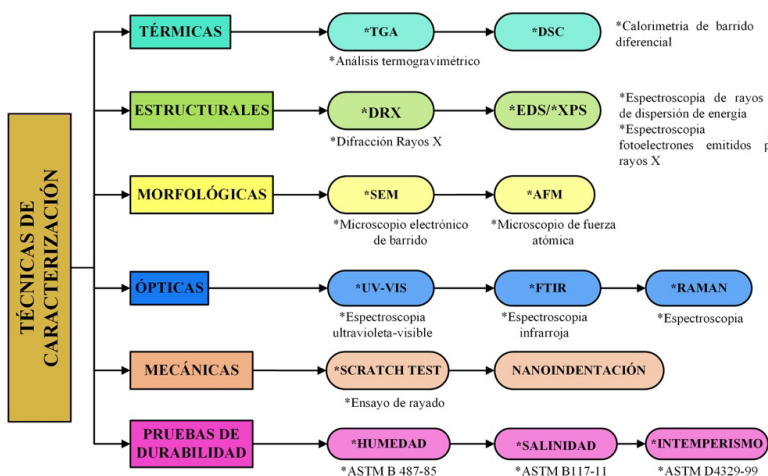


**Fuente:** (adaptado de ISO 9845-1: 1992 y (Katumba , y otros, 2008)).

Sin embargo, estos recubrimientos son muy diversos y aplicados con técnicas de depósito diferentes y algunas de alta complejidad tecnológica, pero que logran alcanzar el objetivo óptico. No obstante, desde el punto de vista de las aplicaciones industriales y comerciales, no es suficiente con tener propiedades ópticas de alta selectividad sino que estas mismas, además de otras propiedades como las mecánicas y térmicas, deben de mantenerse inalterables durante el tiempo de operación de las superficies absorbedoras dentro de un calentador solar, es decir, que deben mostrar la mayor durabilidad posible ante el intemperismo natural, como pueden ser la radiación ultravioleta, la humedad, la salinidad, las atmósferas corrosivas, etc. Por lo mismo, la superficies selectivas deben de ser analizadas mediante

diversas técnicas de caracterización, tanto macroscópicas como microscópicas, como se muestra en la Figura 4.2, a través de las cuales es posible medir experimentalmente propiedades ópticas, mecánicas, térmicas y estructurales, las cuales aportan información para lograr tener películas y superficies selectivas de calidad y de manera muy importante, de durabilidad. En este sentido, vale la pena comentar que de poco o nada sirve tener una película de elevada selectividad, si al someterlas a pruebas de intemperismo acelerado las mismas se degradan a gran velocidad.

**Figura 4.2.** *Técnicas de caracterización aplicadas a recubrimientos solares selectivos de calentadores solares planos.*



**Fuente:** M. Trejos et al., modificada (Trejos Moncada, Cruz Muñoz, Miki Yoshida, & Dorantes Rodriguez., 2014).

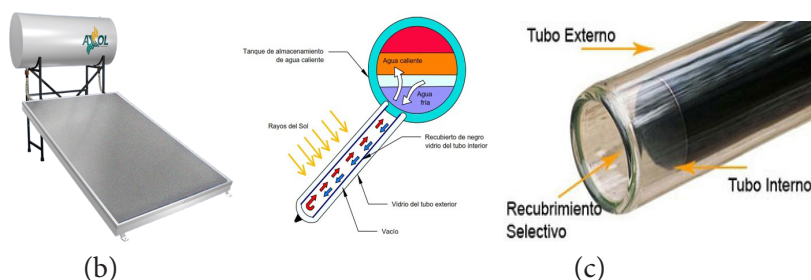
Después de más de 50 años de desarrollo de estas superficies selectivas en la captación de la energía solar, han sido desarrolladas y en muchos casos, patentadas, diversas superficies absorbedoras que han sido fabricadas tanto en laboratorios de investigación públicos, como de empresas privadas, pero que aún después de tantas décadas de investigación y desarrollo, no han terminado de crear la mejor superficie selectiva. Si bien las aplicaciones de

baja temperatura han tenido un gran avance, para aplicaciones de media y sobre todo de alta temperatura todavía hay retos muy importantes a vencer, además de que la tremenda comercialización que existe en el desarrollo de estas tecnologías, impone criterios de tipo económico, como los costos de fabricación y sobre todo de la producción masiva de tales superficies, que en muchas casos son dos aspectos que definen que tecnologías se imponen comercialmente y cuáles no, como es el caso de las dos tecnologías de calentamiento solar de baja temperatura de mayor éxito comercial, el calentador solar plano con cubierta de vidrio y el calentador solar de tubo evacuado (Figura 4.3).

Idealmente, también estas superficies pueden ser fabricadas a bajo costo, además de mantener una estabilidad de sus propiedades en el largo plazo bajo estrés térmico y ambiental, asociado a las condiciones de operación a las que puedan estar expuestas a lo largo de su tiempo de vida. Así, por ejemplo, la Figura 4.4 muestra seis tipos representativos de absorbedores solares selectivos, los cuales son: a) absorbentes intrínsecos, Figura 4.4(a), que son materiales homogéneos que poseen cierta selectividad espectral inherente, inducida por la dispersión dieléctrica de acuerdo con la longitud de onda incidente. En general, son estructuralmente estables y fáciles de fabricar, pero ofrecen una selectividad espectral moderada (Bermel, Lee, Celanovic, Joannopoulos, & Soljagic, 2012). Por otra parte, las estructuras tipo tándem semiconductor – metal, como se muestra en la Figura 4.4(b), donde las capas de semiconductores absorben la radiación de onda corta y las capas metálicas suprimen la emisión térmica en el rango del infrarrojo. El tipo de materiales semiconductores que son los más adecuados para este enfoque incluyen Si, Ge y PbS. En este tándem, los recubrimientos antirreflejantes (AR) generalmente se depositan en la parte superior para reducir la pérdida de reflectancia originada por el alto índice de refracción de los materiales semiconductores (Bermel, Lee, Celanovic, Joannopoulos, & Soljagic, 2012). La Figura 4.4(c) ilustra cómo los absorbentes multicapa consisten

en capas alternas de metal y dieléctrico. Las capas de metal depositadas reducen con efectividad la reflectancia en la región IR, y las capas dieléctricas aumentan la absorción en la región visible.

**Figura 4.3.** (a) Calentador solar plano con cubierta de vidrio y placa altamente selectiva, (b) y (c) calentador solar de tubo evacuado con película interna selectiva.



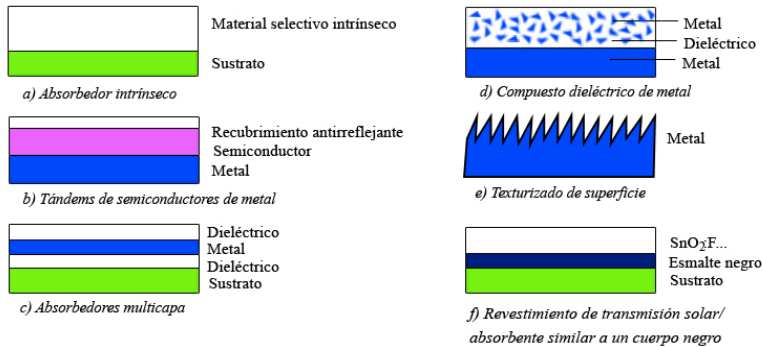
**Fuente:** (Alternative Energy Tutorials, 2019) (Cisneros-Ramírez & Recalde-Moreno, 2016)

Los compuestos dieléctricos de metal, o cermets, que se muestran en la Figura 4.4(d), consisten en partículas metálicas finas en una matriz dieléctrica o cerámica. Los cermet muestran buena selectividad a altas temperaturas y han sido comercializados con éxito. En cambio, los absorbedores basados en texturas superficiales e ilustradas en la Figura 4.4(e) atrapan y absorben eficazmente la radiación de onda corta mientras reflejan la radiación térmica IR de longitud de onda larga. La microestructura de la superficie, como la orientación y la altura media de las texturas, pueden controlar de cierta manera el grado de selectividad. Finalmente, la fabricación de nanoestructuras con escala características del orden de la longitud de onda incidente, conocidas como cristales fotónicos (PhC por sus siglas en inglés), son en la actualidad una realidad. Estos diseños basados en estructuras PhC, ilustrados esquemáticamente en la Figura 4.4(f), permiten obtener un control sobre la selectividad espectral y angular de los dispositivos

de manera muy eficiente, en comparación con todos los anteriores candidatos, permitiendo obtener superficies de selectividad casi ideal (Bermel, Lee, Celanovic, Joannopoulos, & Soljagic, 2012).

Entonces el desarrollo de absorbedores selectivos pasa necesariamente por la selección de materiales que tengan la selectividad necesaria, dependiendo de la aplicación que se les quiera dar, para luego poder aplicarlos o depositarlos en forma de películas delgadas, de la manera más fácil o adecuada y eficiente posible, dependiendo de su naturaleza (por ejemplo, lograr depositar un alto porcentaje del material utilizado y no solamente una fracción) y que puedan ser compatibles también, con el tipo de sustrato, ya que las superficies más comunes utilizadas en calentadores solares son cobre, aluminio, cristal templado, PVC y acero inoxidable.

**Figura 4.4.** *Diseño esquemático de seis tipos de absorbedores solares de tipo selectivo: a) absorbedor intrínseco, b) tándem semiconductor-metal, c) absorbedor multicapa, d) cermet (compuesto metal-dieléctrico, e) superficie texturizada y f) diseños basados en cristales fotónicos (PhC).*



**Fuente:** (Kennedy, 2002).

Por ejemplo, en la Tabla 4.1 se muestran ejemplos reales de tipos de materiales absorbedores solares selectivos, como los arreglos mostrados en la Figura 4.4, donde se pueden ver los valores promedio de absorptividad para longitudes de onda corta y

de emisividad térmica para longitudes de onda larga, así como el valor límite de temperatura donde las películas son térmicamente estables (es decir, que no se descomponen o se evaporan), su nombre comercial, la técnica de depósito utilizada, y en algunos casos el tipo de sustrato utilizado. De hecho, gracias a estas tecnologías, la fabricación y manufactura de calentadores solares de baja y de media temperatura se ha desarrollado a gran velocidad, ofreciendo los fabricantes una gran variedad de tecnologías para aplicaciones diversas, como calentamiento de agua y de aceite, calentamiento de aire, producción de vapor, etc., pero donde indudablemente los calentadores solares de más alta eficiencia térmica son aquellos que utilizan superficies absorbedoras de alta selectividad. Sin embargo, no necesariamente se pueda establecer con contundencia que estas superficies absorbedoras tengan también una larga durabilidad, ya que las técnicas de envejecimiento acelerado que podrían permitir hacer un pronóstico acertado de la degradación física de los materiales selectivos y poder establecer un periodo de vida útil, aún están en desarrollo.

Pero siguiendo con el desarrollo de algunas de las técnicas de depósito, apuntamos que los semiconductores con intervalos de banda de aproximadamente  $\sim 0.5$  eV ( $2.5 \mu\text{m}$ ) a  $1.26$  eV ( $1.0 \mu\text{m}$ ) absorben la radiación de longitud de onda corta, y el metal subyacente proporciona una baja emisión para dar la selectividad espectral deseada a los tándems de semiconductores. Los semiconductores de interés incluyen Si ( $1.1$  eV), Ge ( $0.7$  eV) y PbS ( $0.4$  eV) (Ienei, Isac, Cazan, & Duta, 2010). Se necesitan películas semiconductoras delgadas de alta porosidad o recubrimientos antirreflejantes porque los semiconductores útiles tienen altos índices de refracción, lo que resulta en una gran reflectancia produciendo pérdidas. Los diseños basados en Si producidos por depósito químico de vapor (CVD) y también por aerosol (AACVD) son bien conocidas y son adecuadas para aplicaciones de baja y de media temperatura (Bermel, Lee, Celanovic, Joannopoulos, & Soljagic, 2012).

También los recubrimientos compuestos por metal-dieléctrico o los tándems absorbedores-reflectores tienen un recubrimiento altamente absorbente en la región solar y que es transparente en el IR, depositado sobre un sustrato metálico altamente reflectante de IR. El compuesto metal-dieléctrico altamente absorbente, o cermet, consiste en partículas metálicas finas en una matriz dieléctrica o cerámica, o un óxido poroso impregnado con metal. Estas películas son transparentes en la región IR térmica, mientras que absorben fuertemente en la región solar debido a las transiciones entre bandas en el metal y la resonancia de partículas pequeñas.

**Tabla 4.1.** Diversos tipos de materiales empleados como absorbedores solares selectivos para aplicaciones comerciales de baja y de media temperatura.

Material	Sustrato	Fabrication	Absortance $\alpha$	Emitance $\epsilon$ (100°C)	Stability (°C) Vacuum	Commercial product
TSSS	Al	Paint	0.92	< 0.15	<135	Solarisselect
PbS	Al	Evaporation pyrolysis	0.93-0.99	0.21-0.10	200	
NiCrO <sub>x</sub>	SS	Sputtering	0.8	0.14	< 200	
	Cu/Polyamide		0.92-0.93	0.06	< 200	
Colored SS	SS	Chemical conv.	0.62-0.96	0.03-0.10	< 200	SEL, INCO
Black nikel	Steel Ni Coated	Electrodeposition	0.88-0.96	0.03-0.10	< 200	Maxorb
NiS-ZnS	Steel Cu					
Ni-Sn		Electrodeposition/sol-gel	0.92-0.98	0.08-0.25	300	Black Krystal
Graphitic films	Cu	Mf-pulsed	0.92	0.025	250	
a-C:H/Cr	Al	PVD/PECVD	0.876	0.061	250	
a-C:H						
Ge in silicon	Cu or SS	Paint	0.91	0.7	300	
Si binder			0.83	0.7		
PbS			0.96	0.7		

Construcción e implementación de equipos de depósito químico usando las técnicas:  
Depósito Químico de Vapor Asistido por Aerosol (AACVD) y Sol –Gel por inmersión

Ag dielectric	Al	Biomimetic Sol-gel			300	
copper BICu-Cu <sub>2</sub> O:Cu		n				
Black chrome Cr-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni-Cu Cu steel	Electrodeposition	0.97	0.09	400 350	MTI Chrome Coat Energie Solaire
Mo/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					425	
TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Cu	ARE	0.92	0.06	400	Thermo max
CuFeMnO <sub>2</sub> /silica	Glass, Si	Sol-gel	0.6	0.29-0.39		
Cr, Fe, Mo, SS, Ta, Ti, W silicides	Bulk Cu Sputtered Cu	DC reactive sputtering	0.76-0.82 0.81-0.86	0.02-0.3	400 250	
Cr, Fe, Mo, SS, Ta, Ti, W carbides	Bulk Cu Sputtered Cu	DC reactive sputtering	0.76-0.81 0.84-0.9	0.02 0.035-0.06	400 250	
Ni-NiO <sub>x</sub>	Al	Reactive sputtering	0.96	0.10	300	Sunstrip
Ni pigmented Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	Anodization	0.85-0.97	0.08-0.21	300-400	Tekno Term Energi Showa

**Fuente:** (Bermel, Lee, Celanovic, Joannopoulos, & Soljagic, 2012)

Cuando se deposita en un espejo altamente reflectante, el tándem forma una superficie selectiva con alta absorción solar y baja emisión térmica. La alta absorción puede ser intrínseca y/o mejorada geométricamente, o ambas. La capa de cermet absorbente compuesta de materiales inherentemente de alta temperatura puede tener un contenido de metal uniforme o graduado. El concepto dieléctrico de metal ofrece un alto grado de flexibilidad, y la selectividad solar se puede optimizar mediante la elección adecuada de los componentes, del espesor del recubrimiento, la concentración de partículas, el tamaño, la forma



y la orientación. Así, la absorción solar se puede aumentar con una elección adecuada de sustratos y capas de AR, que también pueden proporcionar protección (por ejemplo, contra la degradación oxidativa térmica). Entonces, una variedad de técnicas de depósito, tales como galvanoplastia, anodización, pigmentación inorgánica de aluminio anodizado, CVD, AACVD y co-depósito de metales y materiales aislantes por depósito físico de vapor (PVD por sus siglas en inglés), pueden producir los recubrimientos compuestos (Bermel, Lee, Celanovic, Joannopoulos, & Soljagic, 2012).

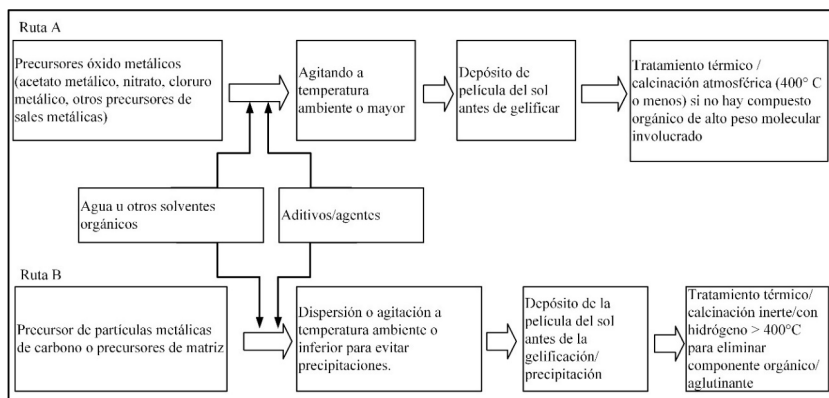
Sin embargo, la búsqueda de recubrimientos altamente selectivos ha llevado a los investigadores a buscar todas las técnicas de depósito posibles, pero que sean de bajo costo y amigables con el medio ambiente para sintetizar altos recubrimientos de absorción solar selectiva y para poder combinar materiales diversos que puedan no solamente alcanzar valores altos de selectividad, sino también las mejores propiedades mecánicas posibles, como adherencia y dureza, además de la más alta durabilidad. Por lo tanto, otra técnica de depósito de películas que ha sido empleada ha sido a través del proceso Sol-gel. Con esta técnica, como ya se ha presentado, las propiedades ópticas y la durabilidad del recubrimiento se pueden controlar fácilmente mediante el ajuste de parámetros de diseño relevantes, como la temperatura de calentamiento o las concentraciones de precursores en el proceso de síntesis y también el espesor y la porosidad de la película. Por lo que este método es usado para la fabricación de óxidos metálicos, especialmente de silicio y titanio. El proceso implica la conversión de monómeros en una solución coloidal (Sol) que actúa como precursor de una red integrada (gel) de partículas discretas o polímeros reticulados (Amri, Jiang, Pryor, Yin, & Djordjevic, 2014).

La reflectividad del sustrato también juega un papel fundamental en la selectividad de los recubrimientos. Por ejemplo, los sustratos de cobre y de aluminio normalmente se seleccionan porque presentan buenas propiedades reflectantes en la región del

espectro infrarrojo (y, por lo tanto, baja emisividad térmica), alta conductividad térmica, y muy buena resistencia a la corrosión. El grosor de la película también influye en la selectividad de la irradiación solar, ya que el espesor óptimo debe ser un compromiso entre la baja emisión térmica y la alta absorción solar.

Entonces de acuerdo con lo anterior, la estrategia general para implementar métodos Sol-gel para la síntesis de películas absorbente-reflector en estructuras tipo tándem adecuadas para materiales, se muestran en la Figura 4.5. Para absorbedores selectivos que se preparan sin utilizar un material fácil de emplear en la solución de precursores (una fase de sol), la ruta A se propone como ruta general. En esta ruta, por lo general se aplican tratamientos térmicos con calentamiento a presión atmosférica. Si una película mojada sobre un sustrato contiene compuestos orgánicos de alto peso molecular se requiere calentamiento por encima de 400 °C, para garantizar que no quede ningún compuesto orgánico sin evaporar. Mientras que para el material absorbente que es preparado utilizando materiales fácilmente sedimentables en solución de precursores (partículas / sistema de suspensión sol), la ruta B es la más adecuada. Un tratamiento especial es necesario para evitar la precipitación rápida de precursores de sol mientras está inerte y se requiere un tratamiento térmico de hidrógeno a alta temperatura (>400 °C) para favorecer la formación de partículas de metal/carbono en la matriz compuesta. Como resultado de estos esfuerzos realizados desde hace ya más de dos décadas, se presenta en la Tabla 4.2, un resumen de diversas superficies solares selectivas y las propiedades de absorción y de emisión de diversos materiales depositados por el método sol-gel, donde podemos apreciar que los resultados alcanzados son muy prometedores, utilizando sustratos de aluminio, acero inoxidable y vidrio, y resaltando la nula utilización del cobre como sustrato, a pesar de sus excelentes propiedades térmicas.

**Figura 4.5.** Estrategia general para sintetizar óxido de metal / espinelas (ruta A) y partículas de metal / carbono en absorbentes solares selectivos de matriz no orgánica (ruta B)



**Fuente:** (Amri, Jiang , Pryor, Yin, & Djordjevic, 2014).

Pero no es solamente el aprovechamiento de la energía solar térmica donde estas técnicas de depósito han tenido una gran importancia, ya que también en la tecnología solar-fotovoltaica (SFV) se han registrado avances y aplicaciones de gran importancia, donde las técnicas de fabricación y/o de depósito de películas delgadas es fundamental. Por ejemplo, el Glenn Research Center (GRC) de la NASA trabaja intensamente en el depósito y fabricación de paneles solares ultraligeros y de celdas de película delgada de alta eficiencia para obtener la potencia eléctrica necesaria para sus naves espaciales, satélites y estaciones espaciales. La capacidad de depositar películas delgadas sobre sustratos livianos y flexibles de polímeros ha conducido a lograr una mayor flexibilidad de diseño, reducción en los costos de lanzamiento y ganar espacio y masa adicionales para otras cargas útiles (Hepp, y otros, 2006). Depositar capas absorbentes de alta calidad sobre sustratos poliméricos constituye un gran desafío porque los polímeros, como sustratos, no resisten las altas temperaturas de depósito que generalmente se usan para hacer crecer las películas, que por lo general son del orden de los 450 °C, aunque en este caso, tuvieron que ser menores a los 400 °C,

para garantizar que el sustrato de polímero no sufriera daños térmicos, ni mecánicos, ni degradación de su estructura. Debido a esta restricción de temperatura, por ejemplo, se ha empleado el disulfuro de cobre e indio ( $\text{CuInS}_2$ ), el cual se depositó utilizando una fuente única de precursores (SSP) con bajas temperaturas de descomposición ( $< 250\text{ }^\circ\text{C}$ ) que se sintetizaron internamente (Figura 4.6).

**Tabla 4.2.** Resumen de valores de absorptancia ( $\alpha$ ) y de emitancia ( $\epsilon$ ) de varios materiales empleados para fabricar absorbedores solares selectivos (SSA) depositados por sol-gel.

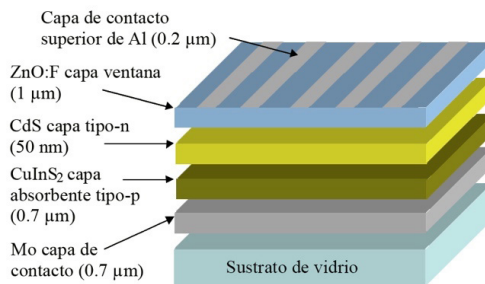
<b>Sol-gels SSA materials and substrates</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\epsilon</math></b>
<b>Metal oxide-based absorber</b>		
Bare CuO on aluminum	0.93	0.11 (80°C)
CuO-SiO <sub>2</sub> on stainless steel	0.92	0.2
Black cobalt on galvanized iron	0.91	0.12 (100°C)
Cobalt oxide on stainless steel	0.93	0.14 (100°C)
CoFeO on stainless steel	0.94	0.20 (100°C)
Cobalt oxide on stainless steel	0.77	0.2
Cobalt oxide-copper on stainless steel	0.9	0.10 (80°C)
Black cobalt on stainless steel	0.88	0.12
Black cobalt-tin oxide on stainless steel	0.72	0.04 (100°C)
Cobalt oxide-copper oxide on stainless steel	0.84	0.28
Ruthenium oxide on the ASTM grade 2titanium	0.74	0.12
Nickel oxide-alumina on aluminum	0.92	0.03
<b>Cermet based absorber</b>		
Nickel-alumina cermet on aluminum	0.97	0.05
Carbon-silica on glass	0.94	0.15
Carbon-NiO on aluminum	0.84	0.04
Carbon-ZnO on aluminum	0.71	0.06

Ni nanochain-alumina on stainless steel	>0.9	< 0.1
MWCNTs in NIO on aluminum	0.84	0.2 (100°C)
<b>Spinel based absorber</b>		
CuCoMnO <sub>x</sub>	0.9	0.05
CuCoMnO <sub>x</sub> -SiO <sub>x</sub> on aluminum	0.91	0.04
CuMn oxide-SiO <sub>2</sub> on aluminum	0.95	0.06 (100°C)
Cu <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> O <sub>z</sub> on aluminum	0.83	-

**Fuente:** (Amri, Jiang , Pryor, Yin, & Djordjevic, 2014).

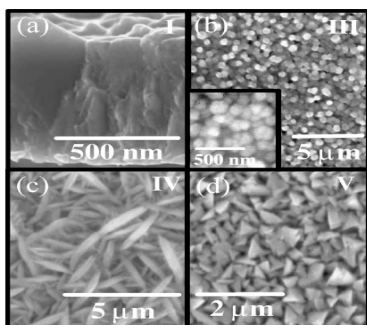
Las películas se depositaron utilizando la técnica AACVD para explotar la parte de la química de descomposición más simple, resultante de la presencia de todos los elementos esenciales en los SSP. Además, la técnica de AACVD es un proceso simple y económico que tiene la ventaja de lograr una gran área de depósito uniforme (Figura 4.7). Así, los dispositivos SFV fabricados por esta técnica mostraron un incremento en sus eficiencias superiores al 1.0 %.

**Figura 4.6.** Esquema típico de la arquitectura de celdas solares FV de CuInS<sub>2</sub> de película delgada del GRC de la NASA.



**Fuente:** (Hepp, y otros, 2006).

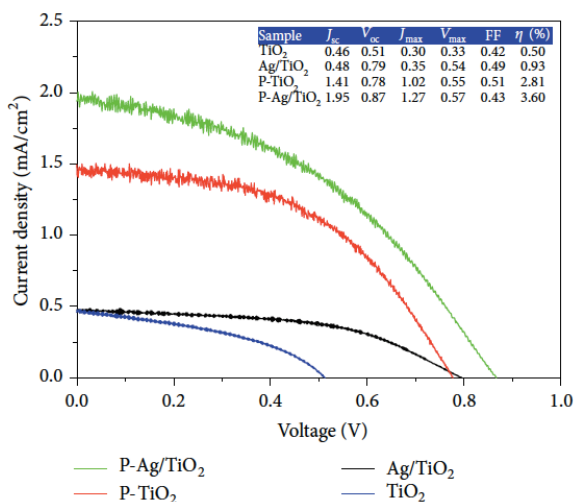
**Figura 4.7.** Micrografías SEM de películas delgadas crecidas por AACVD de  $\text{CuInS}_2$ ; (a) imagen transversal de la película I, (b) vista plana de la película III (recuadro a mayor aumento), (c) y (d) vista plana de las películas IV y V.



**Fuente:** (Hepp, y otros, 2006).

De igual manera, SuPei Li et al (SuPei, NayMing, Hong Ngee , & Mazhar, 2014), presentan un método simple y conveniente para la preparación de películas delgadas de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  soportadas en óxido de indio y estaño, que se logró mediante la deposición por ultrasonido de  $\text{Ag}^+$  sobre películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  depositadas por AACVD. El postratamiento de las películas se realizó por inmersión en  $\text{HCl}$ . La película compuesta preparada se caracterizó por difracción de rayos X, espectroscopía de absorción ultravioleta-visible, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo. Las mediciones fotoelectroquímicas y la caracterización J-V (densidad de corriente vs voltaje) mostraron un aumento de aproximadamente cinco veces en la densidad de generación de la fotocorriente y una mejora de aproximadamente siete veces en la eficiencia de conversión de células solares sensibilizadoras de colorantes (DSSC), que se logró después de la modificación de la película de  $\text{TiO}_2$  con postratamiento con  $\text{HCl}$  y depósito de partículas de  $\text{Ag}$ . La densidad de fotocorriente mejorada de  $933.30 \text{ A}/\text{cm}^2$ , con alta estabilidad, así como un rendimiento de 3.63 % en la eficiencia de conversión de potencia solar a eléctrica de las celdas (Figura 4.8), indica que el sintetizado de la película delgada es un candidato potencial para aplicaciones de SFV.

**Figura 4.8.** Curvas de Densidad de corriente-voltaje ( $J$ - $V$ ) de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ , mostrando como el postratamiento de las mismas películas,  $\text{P-TiO}_2$  y  $\text{P-Ag}/\text{TiO}_2$ , mejora su rendimiento energético ( $\eta$ )



Fuente: (SuPei, NayMing, Hong Ngee , & Mazhar, 2014).

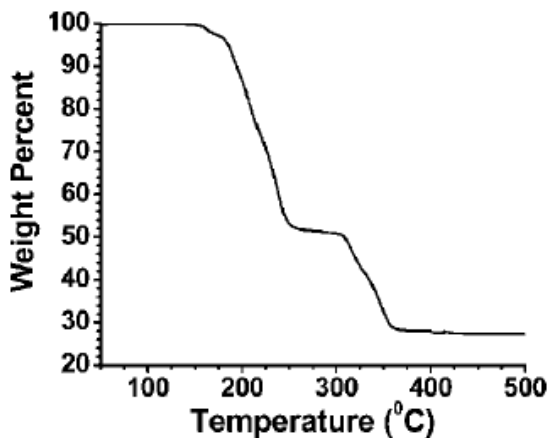
Pero las aportaciones que tiene la técnica AACVD van más allá del campo de la conversión térmica y eléctrica de la energía solar, para incursionar, por ejemplo, en otro campo de gran importancia como la Tribología, que es la ciencia que estudia la fricción, el desgaste y la lubricación que tienen lugar durante el contacto entre superficies sólidas en movimiento, como puede ser para reducir la fricción mecánica y por lo tanto el calentamiento en superficies metálicas de acero inoxidable que están en contacto entre sí. En este sentido, tradicionalmente, el disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ), que es un compuesto químico inorgánico, se ha utilizado durante décadas como material lubricante sólido, con aplicación particular en entornos de alto vacío y también encuentra una amplia aplicación en rodamiento o deslizamientos de contacto lento y aplicaciones de precisión. En comparación con los lubricantes fluidos, se prefiere  $\text{MoS}_2$  en aplicaciones con vacío debido a su baja presión de desgasificación y a la falta de migración

(Figura 4.9), ya que el análisis termogravimétrico (TGA) muestra que el proceso de volatilidad del  $\text{MoS}_2$  inicia a partir de los 200 °C y la película mantiene un 55 % de su masa hasta una temperatura de 250 °C. El  $\text{MoS}_2$ , que tiene una estructura cristalina modulada que consiste en capas S-Mo-S intercaladas, se cree que funcionan como un lubricante intrínseco sólido, ya que las fuerzas débiles de Van der Waals entre las capas de  $\text{MoS}_2$  permiten la lubricación mediante el proceso de deslizamiento mutuo entre las capas metálicas (McCain, He, Sanati, Wang, & Marks, 2008).

Así, un ejemplo de aplicación de este lubricante, lo presentan Matthew N. McCain et al. (McCain, He, Sanati, Wang, & Marks, 2008), quienes han depositado sobre una capa inicial cristalina de sulfuro de hierro (FeS) películas delgadas con nanopartículas de  $\text{MoS}_2$  sobre sustratos de acero al carbono 52100 mediante la técnica AACVD, utilizando el precursor organometálico tetrakis (dietil-ditiocarbamato) molibdeno (IV). El análisis de las películas indica el crecimiento de una capa inicial de FeS altamente cristalina que exhibe una orientación preferente paralela al sustrato, seguido del crecimiento de nanopartículas de  $\text{MoS}_2$ . De esta manera, los coeficientes de fricción para las muestras de acero al carbono recubiertas con  $\text{MoS}_2$  alcanzan valores de 0.10 cuando se prueban en aire a 100 °C (Figura 4.10). Aquí es importante considerar que normalmente los valores típicos de este tipo de coeficientes de fricción son del orden de 0.15 a 0.2, para superficies de acero al carbón friccionando con el mismo material (Franco García, 2011). Por lo tanto, como resultado de este trabajo, se obtuvieron coeficientes bajos de fricción que surgen del rendimiento combinado de la capa de FeS y del pulido de las películas de nanopartículas de  $\text{MoS}_2$ . Estas aplicaciones muestran el gran potencial que tiene el empleo de las técnica AACVD y sol-gel sobre problemas actuales de gran importancia en la ingeniería, que están lejos de ser problemas cerrados y que siguen teniendo un avance en investigación y desarrollo actual que permiten rebasar las actuales aplicaciones tecnológicas y sus límites de desarrollo.

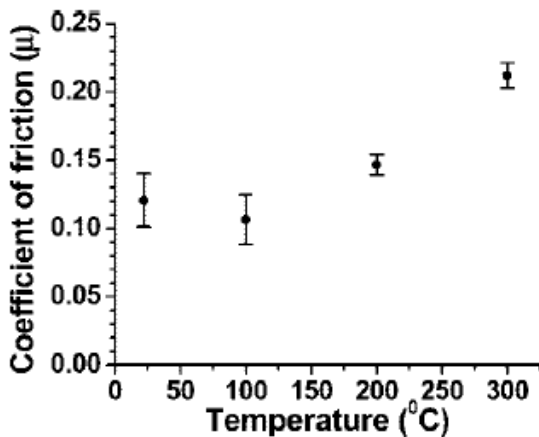


**Figura 4.9.** *Análisis termogravimétrico (TGA) a 1.0 atm de presión, de la volatilidad del  $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ . La pérdida de peso fue registrada a una velocidad de rampa de  $2.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y un flujo de  $\text{N}_2$  de  $50\text{ mL}/\text{min}$ .*



Fuente: (McCain, He, Sanati, Wang, & Marks, 2008).

**Figura 4.10.** *Gráfico del coeficiente de fricción ( $\mu$ ) versus temperatura, en pruebas de scratch de alta temperatura de una película  $\text{MoS}_2$  depositada sobre acero al carbono 52100 y obtenida por AACVD*



Fuente: (McCain, He, Sanati, Wang, & Marks, 2008).

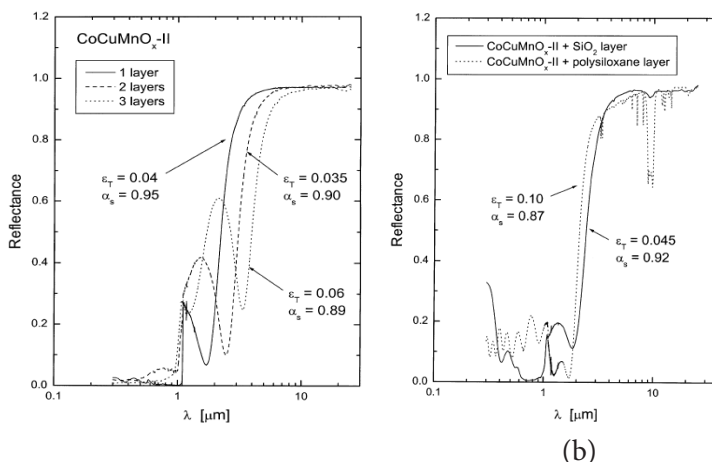
#### 4.1. Aplicaciones de la técnica Sol-gel desarrolladas en el GIMM

Muchos de los pigmentos utilizados en recubrimientos de alta absorptividad solar se basan en la existencia de varios óxidos de metales de transición, como Mn, Co, Fe y Cr. Explicar por qué de sus altos niveles de absorción en todo el espectro solar se debe a la existencia de numerosas transiciones electrónicas de espín permitidas entre orbitales D parcialmente llenos, por ejemplo, el pigmento denominado Ferro 3060, que tiene una estructura de espinela ( $\text{CuFeMn}_2\text{O}_4$ ). Por lo tanto, es importante desarrollar recubrimientos multicomponentes basados en óxidos de Cu, Co y Mn utilizando una ruta de síntesis Sol-gel. Esta química posibilita el preparar materiales en varias formas: monolitos, polvos, fibras y películas delgadas. Como los precursores se mezclan en el comienzo de la síntesis, es decir, en solución, las temperaturas de procesamiento son más bajas en comparación con la síntesis equivalente en estado sólido. Por otra parte, con el método Sol-gel se pueden hacer películas de múltiples componentes con una estructura compleja (Vincea, y otros, 2003).

J. Vince et al., (Vincea, y otros, 2003), por ejemplo, presentan resultados sobre la preparación y las propiedades ópticas de absorbancia y emisión térmica de películas de espinela  $\text{CoCuMnO}_x$ , con una selectividad espectral mejorada y una mejor resistencia a la abrasión con respecto a otras películas investigadas previamente. Según su artículo, se hicieron dos tipos diferentes de películas: unas dopadas con Ti (hasta 30 %)  $\text{CoCuMnO}_x$  basado en Co-acetato, Mn-acetato y Cu-cloruro (síntesis I: Ti:  $\text{CoCuMnO}_x$ -I) y películas  $\text{CoCuMnO}_x$  sin dopar basadas en Co-acetato, Mn-acetato y Cu-nitrato (síntesis II:  $\text{CoCuMnO}_x$ -II). Aunque también indican que fue posible aumentar el espesor de las películas por deposición de múltiples capas. La resistencia a la abrasión de las películas selectivas negras se mejoró usando resina de poli siloxano y óxido de silicio de alta densidad ( $\text{SiO}_x$ ), como recubrimientos protectores. Sus mejores resultados se obtuvieron para películas de  $\text{CoCuMnO}_x$ -II, con una protección

de óxido de silicio de alta densidad, para las cuales se obtuvo  $\alpha = 0.92$  y  $\epsilon = 0.045$ , logrando una selectividad promedio de 20.44 (Figura 4.11).

**Figura 4.11.** Espectros de reflectancia vs longitud de onda obtenidos para la muestra de  $\text{CoCuMnO}_x\text{-II}$  en función (a) del número de capas depositadas y (b) en función de la capa de protección de resistencia a la abrasión (capa de óxido de silicio  $\text{SiO}_2$ ) y usando resina de polisiloxano



Fuente: (Vincea, y otros, 2003).

En otro trabajo, N. El Mahallawy et al., (Mahallawy, Shoeib, & Ali, 2014), observó que, al aplicar la capa de espinela sobre un sustrato de aluminio, se obtuvo un valor de selectividad ( $\alpha/\epsilon$ ) máximo de 31, mientras que para un sustrato de cobre se obtuvo un valor máximo de selectividad de 81.8, resultados muy alentadores para absorbedores solares.

Con estos antecedentes, y con la idea de probar la efectividad del equipo, en el GIMM se procedió a reproducir de manera experimental algunos de los resultados presentados anteriormente, utilizando el equipo de inmersión sol-gel desarrollado. Se optó por un recubrimiento multicapa como se muestra en la Figura

4.12. Así, se prepararon películas de  $\text{SiO}_2$  mediante una síntesis sol-gel con catalizador ácido y un recubrimiento por inmersión-extracción.

Durante el desarrollo experimental de la capa antirreflejante se adicionó a diferentes muestras una concentración en peso de PVA (polivinil alcohol) y un catalizador base (NaOH). La variación en la síntesis permitió observar la influencia de la relación molar y la adición de resinas o polímeros con propiedades adherentes. Las soluciones fueron mezcladas usando  $\text{SiC}_8\text{H}_2\text{OO}_4$  (tetraetilortosilicato-TEOS 98 %, Sigma-Aldrich),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (etanol 99.9 %, Merck), agua y HCl en diferentes relaciones molares. Se utilizó un agitador magnético a 40 °C durante 3 horas. El pH de cada Sol se controló mediante gotas de HCl y tiras de medición de pH marca Merck. Posteriormente, diferentes muestras fueron sometidas a envejecimiento y otras fueron usadas justo después del momento de la síntesis.

**Figura 4.12.** Esquema de un recubrimiento multicapa depositado sobre un sustrato de vidrio.



**Fuente:** Elaboración propia

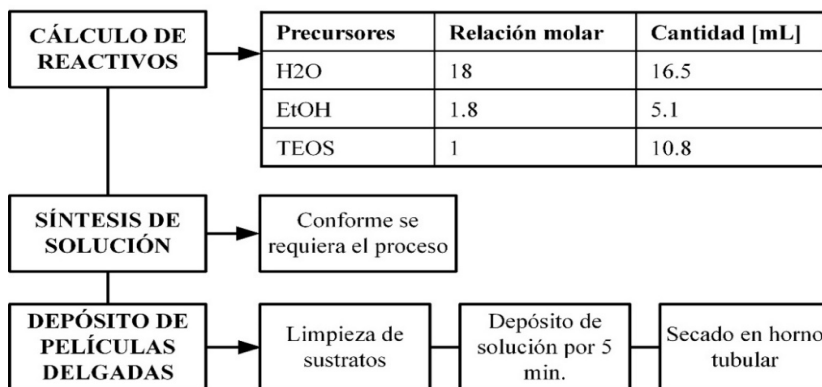
Para las muestras de  $\text{SiO}_2$ , se observó que a menor cantidad de EtOH presente en la síntesis, y por la influencia de las condiciones ambientales (humedad relativa >60 %), el Sol gelificaba con alta rapidez no permitiendo realizar depósito de películas delgadas.

Se observa entonces en la sección 4.1.1, la influencia de la relación molar y catalizadores en la formación de capas antirreflejantes de SiO<sub>2</sub> a través del método Sol-gel. Así mismo, se preparan y depositan absorbedores solares mediante la combinación de iones metálicos preparados también por la técnica Sol-gel (sección 4.1.2.).

#### 4.1.1. Desarrollo de capas antirreflejantes de SiO<sub>2</sub> mediante Sol-gel y la influencia de la variación de reactivos y catalizadores

Para determinar la cantidad de reactivos que se necesitan para la síntesis, se toma cada relación molar de los compuestos, calculando con base en su peso molecular, densidad, peso o volumen necesario, densidad y pureza, las cantidades necesarias para el desarrollo experimental de SiO<sub>2</sub>, como se observa en la Figura 4.13 (Zhang, y otros, 2017).

**Figura 4.13.** Descripción del procedimiento para el desarrollo experimental de SiO<sub>2</sub>.



**Fuente:** Elaboración propia.

Se determina la cantidad en volumen de los precursores de la siguiente manera:

(a) Ajuste de relación molar de acuerdo con la cantidad deseada: se calcula en base a la proporción en peso de las especies atómicas la relación molar entre los diferentes reactivos,

$$10 \text{ g TEOS}^P \times \frac{1 \text{ mol TEOS}}{208.329 \text{ g}} = 0.048 \text{ mol TEOS}$$

$$0.048 \text{ mol TEOS} \times \frac{1.8 \text{ mol EtOH}}{1 \text{ mol TEOS}} \times \frac{46.07 \text{ g EtOH}}{1 \text{ mol EtOH}} = 3.98 \text{ g EtOH}$$

$$0.048 \text{ mol TEOS} \times \frac{18 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol TEOS}} \times \frac{18.1 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 15.6 \text{ g H}_2\text{O}$$

(b) Cantidad volumétrica de cada reactivo: Conociendo el valor correspondiente en masa de cada componente se procede a calcular haciendo uso de la densidad y la pureza el volumen correspondiente de cada insumo. De esta forma para el caso del TEOS tendríamos que:

**Para TEOS con P=99,0 % y d=0.933 g/ml**

$$10 \text{ g TEOS}^P \times \frac{100 \text{ g TEOS}^I}{99 \text{ g TEOS}^P} \times \frac{1 \text{ ml TEOS}^I}{0.933 \text{ g TEOS}^I} = 10.8 \text{ ml TEOS}$$

Para el etanol y el agua destilada se tendría respectivamente:

**Para EtOH con P=99,0 % y d=0.792 g/ml**

$$3.98 \text{ g EtOH}^P \times \frac{100 \text{ g EtOH}^I}{99 \text{ g EtOH}^P} \times \frac{1 \text{ ml EtOH}^I}{0.792 \text{ g EtOH}^I} = 5.1 \text{ ml EtOH}$$

**Para H<sub>2</sub>O (Destilada) con P=80 % y d=1.0 g/ml**

$$15.6 \text{ g H}_2\text{O}(D)^P \times \frac{100 \text{ g H}_2\text{O}(D)^I}{95 \text{ g H}_2\text{O}(D)^P} \times \frac{1 \text{ ml H}_2\text{O}(D)^I}{0.998 \text{ g H}_2\text{O}(D)^I} = 16.5 \text{ ml H}_2\text{O}(D)$$

Los valores anteriores corresponden a la cantidad de cada reactivo en gramos, cuando se usan de referencia 10 gramos de TEOS, y así mismo se calcula la cantidad volumétrica de cada uno. Los depósitos de SiO<sub>2</sub> siguieron el mismo procedimiento: i) limpieza previa de los sustratos en baño ultrasónico con acetona y metanol durante 20 minutos, ii) depósito del recubrimiento con una inmersión de 5 minutos a velocidad constante y iii) secado a 50 °C durante 24 horas en horno tubular. Las variaciones

experimentales, con la adición de polímeros y el cambio de catalizadores se puede observar detalladamente en la Figura 4.14.

**Figura 4.14.** Fotografías de soluciones de  $\text{SiO}_2$ : (a) Soluciones  $\text{SiO}_2$  en diferentes relaciones molares y (b) Película delgada de PVA- $\text{SiO}_2$ .



(a)

(b)

**Fuente:** Elaboración propia

#### - Desarrollo de $\text{SiO}_2$ con adición de polímero polivinil alcohol (PVA)

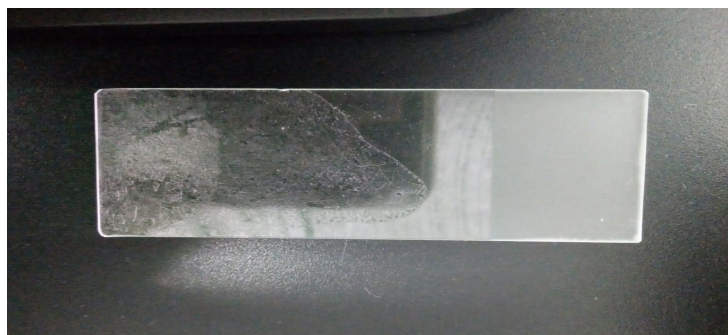
El polivinil alcohol es un polímero capaz de mejorar las propiedades mecánicas de cualquier material, la adición de  $\text{SiO}_2$  puede producir películas híbridas con diferentes aplicaciones. Se prepara inicialmente una solución de agua desionizada (28.5 g) con 5 %wt PVA. Se deja reposar durante 30 min antes de comenzar a agitar durante dos horas a una temperatura de 90 °C. Una vez completa la disolución se deja reposar a temperatura ambiente.

El sol se preparó a partir de la mezcla de TEOS (tetraortosilicato) y agua en las relaciones molares mencionadas en la Figura 4.13, el pH se mantuvo estable debido al uso de un catalizador ácido como el HCl en relación molar 0.01. La mezcla se agitó durante una hora a 60 °C, antes de verter la mezcla previa de PVA con agua (que actuó de forma instantánea al aumentar la viscosidad del sol). La Figura 4.14(b) muestra un recubrimiento PVA/ $\text{SiO}_2$  después de un proceso de secado.

### - Desarrollo de SiO<sub>2</sub> con catalizador ácido-base

Al igual que en la preparación anterior (Figura 4.13), se partió de una mezcla de TEOS, EtOH y H<sub>2</sub>O agitadas durante 30 min a temperatura ambiente, el pH de la solución se controló agregando gotas de HCl de acuerdo con su relación molar, para finalmente agitar a temperatura ambiente, durante un periodo de 24 horas. Después, 0.2 g de NaOH como catalizador base fueron añadidos obteniendo un Sol de un color blanquecino y con una viscosidad considerable para depositar. El secado de los recubrimientos se realizó en horno tubular a 60 °C durante una hora (Figura 4.15).

**Figura 4.15.** Foto del recubrimiento obtenido de SiO<sub>2</sub>.



**Fuente:** Elaboración propia.

Durante la experimentación se observó la manera en que puede variar la viscosidad de la solución, y ver que tan drástico puede pasar una mezcla del estado líquido al sólido. Las películas de SiO<sub>2</sub> que se hicieron, aunque cumplían su función de recubrir toda la superficie del sustrato, tienden a ser frágiles y con poca adherencia.

Esto a futuro podría representar un problema, ya que las capas antirreflejantes están expuestas al ambiente (bajo condiciones de sol y lluvia). De igual forma en la caracterización óptica se observa que la reflectividad es baja (menor al 10 %), sin embargo, no es



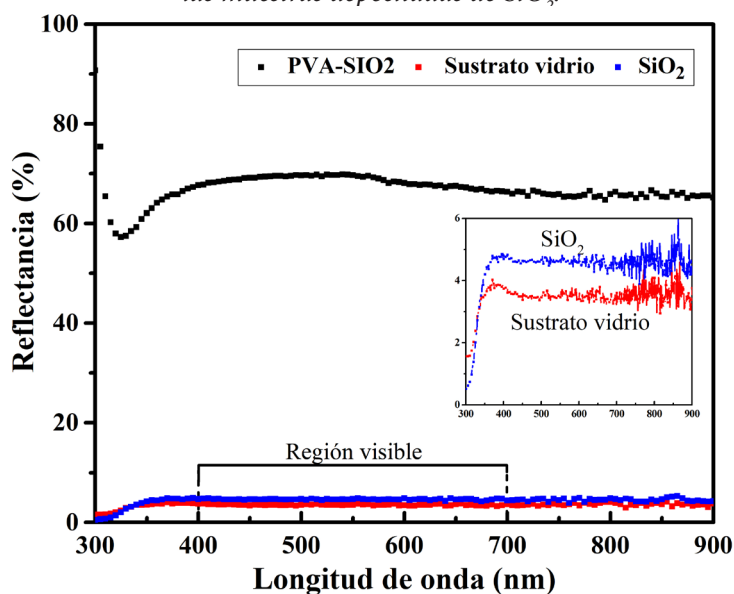
menor que la del mismo sustrato, razón por la cual debe mejorarse la síntesis para modificar adecuadamente las propiedades ópticas necesarias de una capa antirreflejante.

#### - Caracterización óptica y térmica de recubrimientos de SiO<sub>2</sub>

La caracterización óptica de las muestras se realizó a través de las mediciones hechas, en modo reflectancia, de un espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 220 UV-VIS, en un rango de longitud de onda de 300 nm hasta 900 nm. Debido a su aplicación como recubrimientos antirreflejantes, idealmente el comportamiento de las capas debería tender a la disminución de la reflectancia de la superficie que se depositó, en comparación a la reflectancia ofrecida por vidrio portaobjetos. En la Figura 4.16, se observan los resultados de la reflectancia de todas las muestras comparadas con la del sustrato.

Como se observa, los recubrimientos sintetizados mediante el método Sol-gel presentan una reflectancia porcentual entre 5 %-65 %. En comparación con la reflectancia del vidrio portaobjetos, es claro que el recubrimiento de SiO<sub>2</sub> aumento su reflectancia en un 1 % (como se puede observar en la gráfica embebida de la Figura 4.16), mientras que el recubrimiento híbrido que contiene PVA aumento drásticamente hasta un 65 %. Aunque las películas depositadas no han cumplido con su propósito por completo, el aumento en la reflectancia también puede ser causado por la adherencia al sustrato, por las condiciones de limpieza de este o inclusive, de la influencia de su textura (no presenta suficiente rugosidad).

**Figura 4.16.** Espectros de reflectancia para el portaobjeto (sustrato) y las muestras depositadas de  $\text{SiO}_2$ .

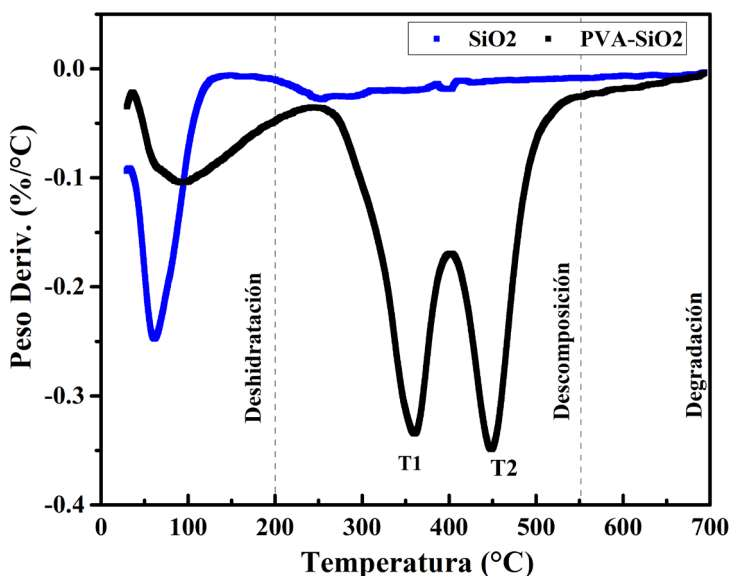


Fuente: Elaboración propia.

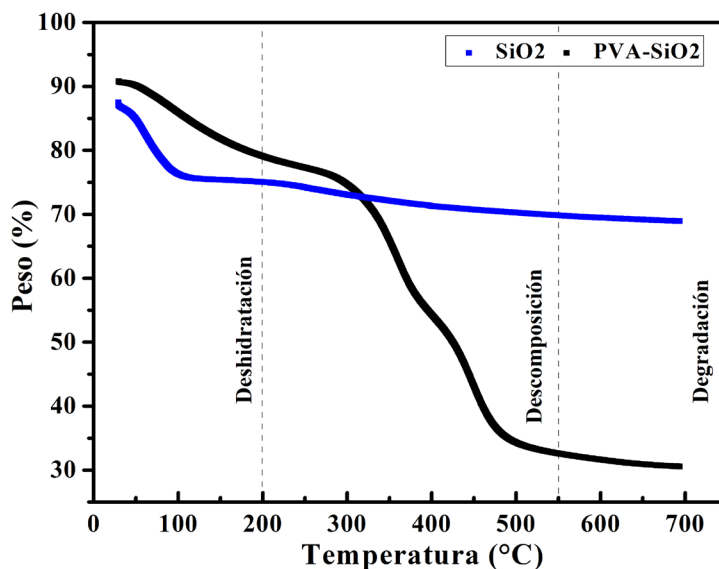
La caracterización térmica de todas las muestras se llevó a cabo usando un analizador térmico DSC-TGA simultáneo (TA instruments SDT 650). Las muestras se colocaron en una bandeja de alúmina de 90 ml y se calentaron a 700 °C, a una tasa de calentamiento de 10 °C/min en presencia de nitrógeno. Se presenta en la Figura 4.17, la comparación entre dos muestras: la primera, con un depósito de PVA-SiO<sub>2</sub> sobre vidrio y, por otro lado, un depósito sobre el mismo tipo de sustrato, pero en este caso recubierto con SiO<sub>2</sub> en estado viscoso. Se observa que, tanto para el PVA como para el SiO<sub>2</sub>, existe una primera etapa de deshidratación (evaporación de solventes) que va hasta los 250 °C. A partir de esa temperatura, el PVA-SiO<sub>2</sub> presenta una pérdida del 40 % de masa, posiblemente atribuida al polímero PVA, ya que para la muestra de SiO<sub>2</sub> no se presenta una disminución tan drástica en la misma fase de descomposición. También se encuentran dos picos invertidos entre 350 °C y 450 °C, que

corresponden a las temperaturas de degradación que posee el PVA, causado por la descomposición de su sistema polimérico. Como consecuencia, se verifica que la síntesis de  $\text{SiO}_2$  no presenta un proceso tan complejo de descomposición y degradación de este, considerándolo más estable que la mezcla entre el mismo  $\text{SiO}_2$  y un polímero como PVA (Polivinil Alcohol). En conclusión, se determina que, aunque el PVA como polímero le puede otorgar propiedades mecánicas de adherencia a cualquier tipo de recubrimiento híbrido, infortunadamente presenta pobres propiedades ópticas que, en este caso, no lo hacen ideal para aplicaciones de capas antirreflejantes.

**Figura 4.17.** Análisis térmico de mezclas de  $\text{SiO}_2$ : (a) curvas TGA de muestras de PVA y  $\text{SiO}_2$ , (b) curvas DTG sobre las mismas muestras.



(a)



(b)

Fuente: Elaboración propia.

#### 4.1.2. Recubrimiento de XCoMn (con X= Ni, Ag y Cu) sobre diferentes tipos de sustratos. Variación de las condiciones experimentales durante la síntesis y tratamiento térmico

Para la fabricación de los absorbedores solares, cuya función es la de convertir la radiación del sol en energía solar térmica calentando agua, se tomó como referencia el trabajo de M. He and R. Chen (He & Chen, 2015), donde se utilizan desde reactivos metálicos hasta diferentes agentes que mejoran las propiedades de la película. Las primeras pruebas de esta síntesis son para determinar la mejor ruta de fabricación del gel y la adherencia del recubrimiento al sustrato.

## - Preparación Sol-gel de XCoMn (X= Ni, Ag y Cu)

La relación molar usada para XCoMn fue de 0.03:0.01:0.03, con el fin de usar una proporción que no consumiera demasiados insumos. Para la síntesis CuCoMn se usaron los reactivos Cu  $(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Nitrato de Cobre (ii) trihidrato 99 %, Merck), Co  $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Nitrato de Cobalto (ii) Hexahidratado 99 %, Merck) y Mn  $(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Nitrato de Manganeso (ii) tetrahidratado 99 %, Merck). Para la variación AgCoMn se modificó el nitrato de cobre por Ag  $(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Nitrato de Plata (ii) monohidratado 99 %, Merck), mientras que para la síntesis NiCoMn se mantuvieron las proporciones de cobalto y manganeso, adicionando Ni  $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Nitrato de Níquel (ii) hexahidrato 99 %, Alfa Aesar). La cantidad en masa de los precursores se calcula de la siguiente manera:

(a) Ajuste de relación molar de acuerdo con la cantidad deseada para iones metálicos: se calcula la masa correspondiente de cada especie atómicas con base a su relación molar, en particular, se considera una proporción 1/100 con respecto a la relación molar original de las especies atómicas (He & Chen, 2015),

$$\begin{aligned} \text{Co}(\text{NO}_3)_2 |_{99\% \left(\frac{m}{M}\right)} &= 100 \text{ mL Sln. Etanol} \times \frac{0.01 \text{ mol Co}}{1 \text{ L Sln. Etanol}} \times \frac{291.04 \text{ g Co}}{1 \text{ mol Co}} \times \frac{100 \text{ g Co}^I}{99 \text{ g Co}^P} \\ &= 0.293 \text{ g Co} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 |_{99\% \left(\frac{m}{M}\right)} &= 100 \text{ mL Sln. Etanol} \times \frac{0.03 \text{ mol Mn}}{1 \text{ L Sln. Etanol}} \times \frac{251.01 \text{ g Mn}}{1 \text{ mol Mn}} \times \frac{100 \text{ g Mn}^I}{99 \text{ g Mn}^P} \\ &= 0.761 \text{ g Mn} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 |_{99\% \left(\frac{m}{M}\right)} &= 100 \text{ mL Sln. Etanol} \times \frac{0.03 \text{ mol Cu}}{1 \text{ L Sln. Etanol}} \times \frac{187.56 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} \times \frac{100 \text{ g Cu}^I}{99 \text{ g Cu}^P} \\ &= 0.557 \text{ g Cu} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ag}(\text{NO}_3)_2 |_{99\% \left(\frac{m}{M}\right)} &= 100 \text{ mL Sln. Etanol} \times \frac{0.03 \text{ mol Ag}}{1 \text{ L Sln. Etanol}} \times \frac{169.87 \text{ g Ag}}{1 \text{ mol Ag}} \times \frac{100 \text{ g Ag}^I}{99 \text{ g Ag}^P} \\ &= 0.514 \text{ g Ag} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 |_{99\% \left(\frac{m}{M}\right)} &= 100 \text{ mL Sln. Etanol} \times \frac{0.03 \text{ mol Ni}}{1 \text{ L Sln. Etanol}} \times \frac{182.70 \text{ g Ni}}{1 \text{ mol Ni}} \times \frac{100 \text{ g Ni}^I}{99 \text{ g Ni}^P} \\ &= 0.553 \text{ g Ni} \end{aligned}$$

(b) Cantidad en masa de agentes de depósito: Para el diseño experimental que se planteó se usó la misma concentración total de metales por litro de solución y proporciones de los demás agentes agregados. Tenemos que,

**Agentes quelantes: Ácido cítrico en molaridad 1.2 mol/L**

$$AC|_{\left(\frac{m}{\bar{m}}\right)} = \frac{3.6 \text{ mol } AC}{L} \times 0.1 \text{ L Sln. Etanol} \times \frac{210.14 \text{ g } AC}{1 \text{ mol } AC} = 75.650 \text{ g } AC$$

**Agente esterificante: Etilenglicol en molaridad 1.1 mol/L**

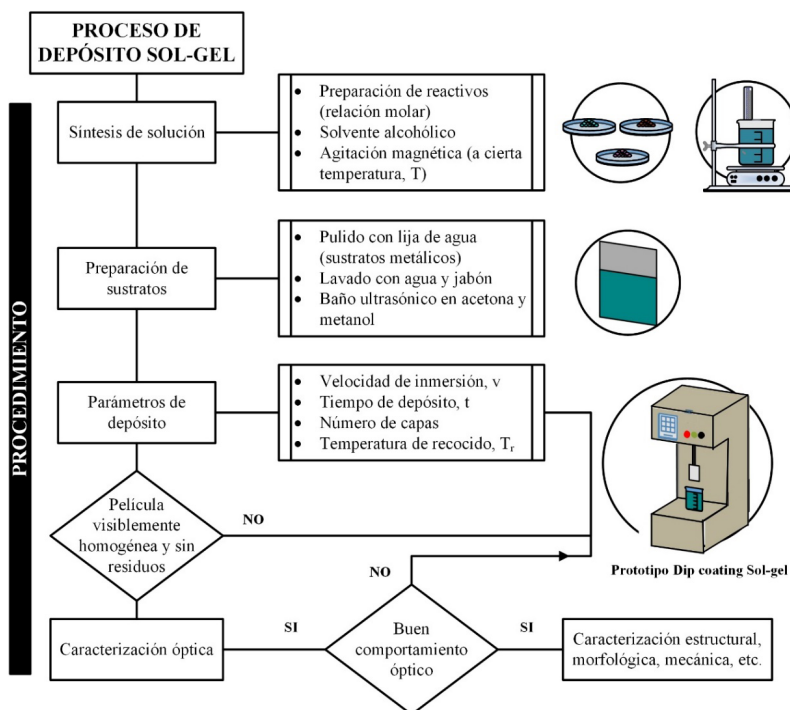
$$EG|_{\left(\frac{m}{\bar{m}}\right)} = \frac{3.3 \text{ mol } EG}{L} \times 0.1 \text{ L Sln. Etanol} \times \frac{62.07 \text{ g } EG}{1 \text{ mol } EG} \times \frac{1 \text{ mL } EG}{1.11 \text{ g } EG} = 18.45 \text{ mL } EG$$

**Otros agentes orgánicos: Hidroxipropilcelulosa (1 %wt)**

$$HPC|_{\left(\frac{m}{\bar{m}}\right)} = \frac{1 \text{ g } HPC}{100 \text{ g}} \times 100 \text{ mL Sln. Etanol} \times \frac{0.789 \text{ g}}{1 \text{ mL Sln. Etanol}} = 0.789 \text{ g } HPC$$

Las especies metálicas se disolvieron primero en etanol, controlando la concentración total de los iones metálicos que componen la solución. El ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ , 100 % Merck) fue agregado como agente quelante, cuya función era la de separar los iones metálicos. Después de una hora agitando, se agregó Etilenglicol (Carlo Erba, 100 %) para que reaccionara como polímero ante los complejos del ácido cítrico. Finalmente, la solución fue agitada por otra hora hasta agregar Hidroxipropilcelulosa, que funciona como otro agente orgánico en la solución. El proceso de preparación, síntesis y depósito para los dos grupos de muestras que se estudiarán en esta sección se muestra en la Figura 4.18.

**Figura 4.18.** Esquema del proceso experimental para obtener las películas delgadas de CuCoMn y de SiO<sub>2</sub> por Sol-gel.



**Fuente:** Elaboración propia

Se depositaron primero películas delgadas de CuCoMn en relación molar Cu: Co: Mn 1:3:3 (denominado grupo A), bajo condiciones fijas de velocidad de depósito, tiempo, temperatura y número de capas, mientras que el grupo B, es fruto de la comparación en depósito entre los iones metálicos Ni, Ag y Cu (denominado grupo B). Los resultados obtenidos se usaron para analizar las propiedades de todos los recubrimientos utilizando espectroscopía UV-Vis, FTIR y análisis termogravimétrico (TGA). La Tabla 4.3 presenta los parámetros de depósito que se emplearon para los depósitos realizados con el equipo Sol-gel, tanto para las muestras de A como las del grupo B.

**Tabla 4.3.** Parámetros de depósito usados para el depósito de películas delgadas Sol-gel sobre sustratos de aluminio.

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Velocidad de depósito (cm/min)	5.0
Tiempo de depósito (min)	5.0
Número de capas	2
Temperatura de recocido (°C)	550

**Fuente:** Elaboración propia

- **Caracterización óptica y térmica de los recubrimientos.**  
Desarrollo de medidas de reflectancia, transmitancia y cálculo de absorbancia empleando un espectrofotómetro UV-VIS.

Se hace la caracterización óptica para dos grupos de muestras: A) que son películas de CuCoMn depositadas sobre vidrio en relación molar 1:3:3 (solución en condiciones de sobresaturación), depositadas a 0.93 horas de agitación (demostrado experimentalmente como el punto exacto para recubrir superficies) y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas: 550 °C, 600 °C y 650 °C. Las películas presentaron un crecimiento anormal de material y una carbonización completa alrededor del sustrato. Los recubrimientos que poseían exceso de material fueron sometidos a una limpieza en acetona (durante 5 minutos en baño ultrasónico). Y el grupo de muestras B) que contiene películas de CuCoMn, NiCoMn y AgCoMn depositadas sobre sustratos lijados de aluminio (usando lijas de agua desde tamaño de grano 600 hasta 2000) en condiciones iguales de molaridad (0.03:0.01:0.03), con un proceso de depósito descrito por la Figura 4.18. Los recubrimientos fueron tratados térmicamente a 550 °C a una tasa de calentamiento de 1°C/min, cuyo proceso de recocido finalmente tuvo una duración de 13 horas, sin presencia de atmósfera inerte. El comportamiento óptico de estas películas se observa mediante las mediciones hechas en

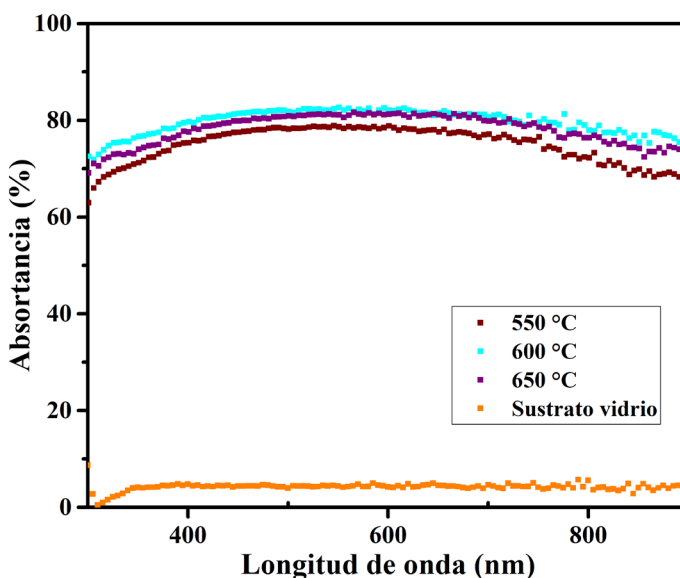


el espectrofotómetro *Thermo Scientific Evolution 220 UV-VIS* en términos de: reflectancia, transmitancia y posteriormente el cálculo de la absorbancia, que para ambos grupos de muestras se calcula conforme la siguiente ecuación (4.1):

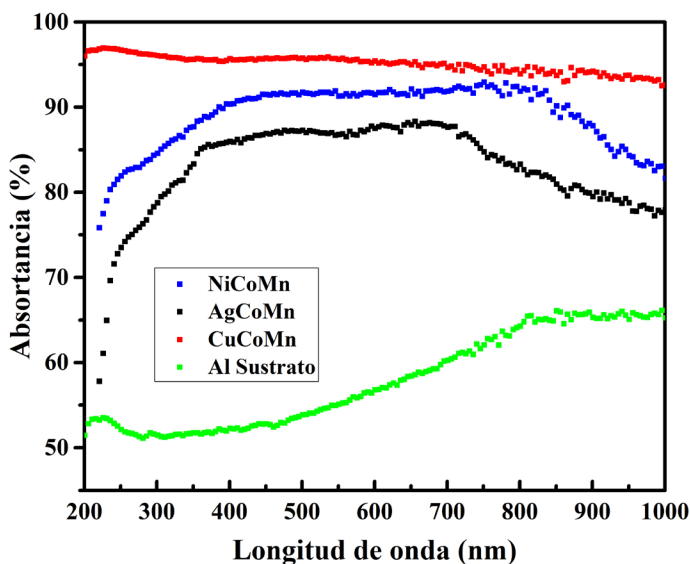
$$\rho + \tau + \alpha = 1 \quad (4.1)$$

Donde  $\rho$  es la reflectancia,  $\tau$  es la transmitancia y  $\alpha$  es la absorbancia. Con la medición óptica de las muestras dadas por el espectrofotómetro se obtiene el valor de la absorbancia de forma indirecta. La Figura 4.19, muestra el comportamiento óptico de los grupos de muestras depositados por la técnica Sol-gel.

**Figura 4.19.** Espectros de absorbancia vs longitud de onda, (a) de películas de CuCoMn sobre vidrio recocidas a 600 °C (con exceso de material), (b) películas de CuCoMn sobre vidrio recocidas a 550 °C 600 °C y 650 °C limpiadas en acetona (remoción de exceso de material).



(a)



(b)

Fuente: Elaboración propia.

Para determinar si una superficie cumple como absorbedor debe poseer como mínimo un coeficiente de absorción mayor al 90 %. Para el grupo A (Figura 4.19(a)), se observa una absorción promedio entre 60 % y 80 %, una cantidad mucho mayor que la comparada con la absorción que presenta el vidrio (línea continua naranja, con valor cercano a 4 %). Esto implica que el material depositado es una buena opción para obtener absorbedores solares, a pesar de la eliminación de material debido a la limpieza con acetona (como consecuencia del material de la solución sobresaturada que no se eliminó durante el recocido). El grupo B (Figura 4.19(b)), por el contrario, que representa una comparación de la influencia de la sustitución de ciertos iones metálicos dentro de la solución, muestra en la región visible un coeficiente de absorción por encima de 80 %. Las aleaciones de NiCoMn, AgCoMn y CuCoMn resultaron ser mejores en absorción que el sustrato pulido de aluminio (que tiene un coeficiente alrededor de 60 %); la proporción usada para esta síntesis dio como resultado recubrimientos sin exceso de material,

facilitando su manipulación y caracterización. Se puede observar que sigue siendo el recubrimiento de CuCoMn en relación molar 0.03:0.01:0.03 el que presenta mejor comportamiento óptico en comparación con las variaciones hechas con Ni y Ag; esto a futuro marca una ruta de trabajo para el mejoramiento de los absorbedores solares.

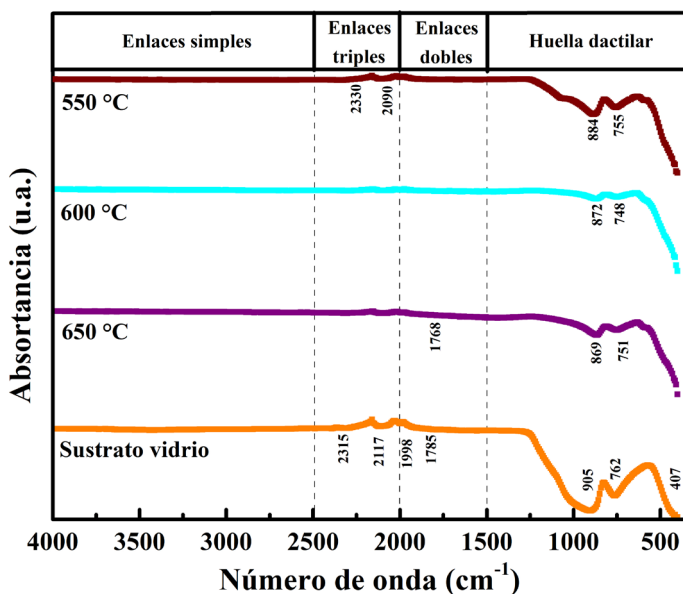
**- Medidas de espectroscopia FTIR para determinar los grupos funcionales pertenecientes a las muestras.**

Las películas delgadas de los grupos A y B fueron sometidas a espectroscopia FTIR para determinar los grupos funcionales, es decir, la posible composición que pueda tener cada superficie y ver la variación de cada recubrimiento conforme a la temperatura de tratamiento térmico. Se realiza también una respectiva comparación con los grupos funcionales del sustrato, en este caso, el vidrio de tipo portaobjetos y un sustrato de aluminio pulido. La Figura 4.20 presenta los resultados de esta caracterización, llevada a cabo usando un FTIR Agilent Cary 630. En el grupo A (Figura 4.20(a)), los espectros IR obtenidos para las tres muestras de CuCoMn, muestran diferentes cambios en las bandas de los grupos funcionales, sin embargo, no es un cambio constante para todas las muestras, aunque se sostengan las bandas atribuidas al Si (por ser depositadas en vidrio portaobjetos y que se encuentran en el rango entre 800  $\text{cm}^{-1}$  y 900  $\text{cm}^{-1}$ ). El recubrimiento tratado térmicamente a 600 °C muestra una pérdida de la mayoría de los grupos funcionales en comparación con las películas sometidas a 550 °C y 650 °C; una forma de verificar correctamente la composición es usando técnicas de caracterización como DRX o EDX. Se observan también las bandas funcionales del vidrio atribuidas a grupos OH o moléculas de H<sub>2</sub>O libres (1785  $\text{cm}^{-1}$  y 1998  $\text{cm}^{-1}$ ) y bandas de absorción atribuidas al Si (como se mencionó anteriormente).

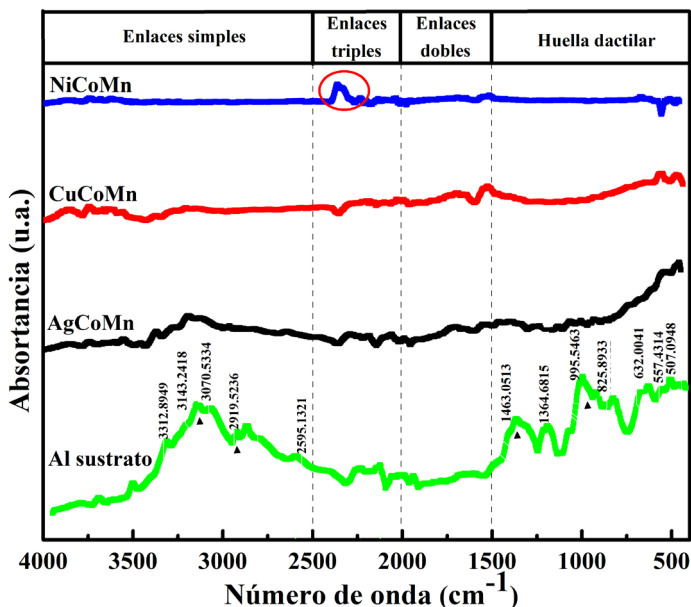
Los espectros FTIR del sustrato de aluminio y los recubrimientos depositados después de la calcinación se ilustran

en la Figura 4.20(b). Cuatro bandas semi intensas dentro del espectro del sustrato se encuentran centradas en  $995\text{ cm}^{-1}$ ,  $1463\text{ cm}^{-1}$ ,  $2919\text{ cm}^{-1}$  y  $3070\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son atribuidas respectivamente a: vibraciones de la banda de Al-O, flexiones y grupos C-H, además del pico correspondiente a la banda OH (composición genérica del sustrato) (Pletincx, y otros, 2017). A medida que las muestras del grupo B son tratadas térmicamente, las características pertenecientes al sustrato de aluminio desaparecen rápidamente, dejando leves sombras que indican la ausencia de la superficie del sustrato y la aparición de material diferente. Por otro lado, se observa un pico de intensidad leve dentro del recubrimiento NiCoMn, característica centrada en  $2350\text{ cm}^{-1}$  (encuadre rojo), esta banda ya reportada se relaciona a níquel parcialmente oxidado (Umoren, Li, & Wang, 2010).

**Figura 4.20.** Espectros FTIR para las muestras: (a) del grupo A que contienen películas de CuCoMn recocidas a  $550\text{ °C}$ ,  $600\text{ °C}$  y  $650\text{ °C}$  y (b) del grupo B que contiene los espectros de los recubrimientos de NiCoMn, CuCoMn y AgCoMn.



(a)



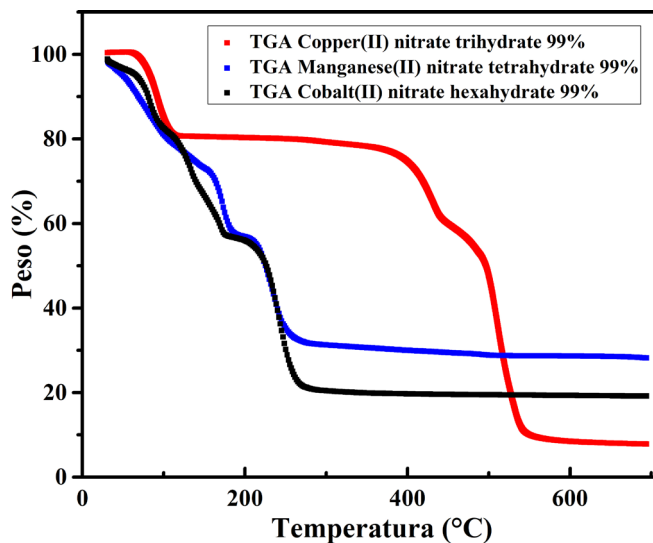
(b)

Fuente: Elaboración propia.

- Análisis termogravimétrico de reactivos metálicos para absorbedores solares

Se estudiaron térmicamente los reactivos pertenecientes a la mezcla CuCoMn (debido a que posee las mejores propiedades ópticas), para esto se utilizó el mismo analizador térmico que en la sección 4.1.1 y bajo las mismas condiciones de trabajo que en la medición de las muestras de SiO<sub>2</sub>. Las curvas termogravimétricas (Figura 4.21) para el nitrato de manganeso, el nitrato de cobalto y el nitrato de cobre muestran una descomposición entre dos o más etapas (observable en la curva DTG- línea punteada).

**Figura 4.21.** Análisis térmico de reactivos metálicos: curva TGA (líneas continuas) para  $Mn(NO_2)_3$ ,  $Co(NO_2)_3$  y  $CuCl_2$ .



Fuente: Elaboración propia.

Para Co y Mn la deshidratación comienza desde los 40 °C que se alarga hasta los 100 °C (presencia de varios picos), mientras que para el Cu se observa una única fase de deshidratación a la misma temperatura. Los picos observados desde 150 °C hasta 250 °C corresponden a la descomposición de los grupos nitrato del Manganeso y del Cobalto, y es a partir de 270°C que ambos reactivos alcanzan fases estables como materiales. Por otro lado, la descomposición del grupo nitrato (para el cobre), registra un proceso más largo que inicia desde 150 °C hasta 460 °C para poder hallar estabilidad y llegar a la fase de degradación.

Este análisis también se puede utilizar para conocer la temperatura de estabilidad del material, el cual se puede relacionar con la mejor temperatura de tratamiento térmico o recocido de un material. En este caso, se establece que a partir de 450 °C se pueden manejar los tres reactivos para la fabricación de la síntesis del CuCoMn mediante Sol-gel.

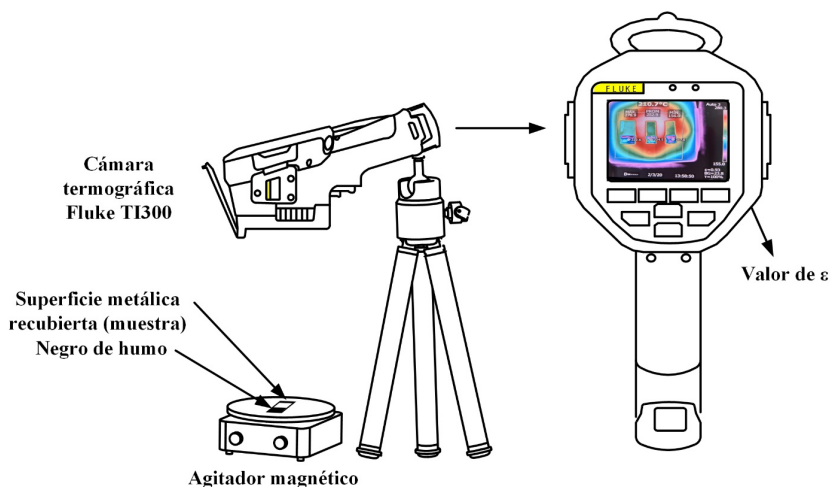
## - Pruebas de emitancia sobre diferentes recubrimientos basado en norma ASTM

La emisividad (antes conocida como emitancia), describe la relación entre la temperatura de un cuerpo (o superficie) y la radiación térmica que este emite. La emisividad direccional espectral es, por lo tanto, la relación de la intensidad de la radiación de una superficie a una longitud de onda  $\lambda$  en determinada dirección, con respecto a la intensidad de la energía radiada por un cuerpo negro a la misma temperatura y longitud de onda (Bickel, 2015). La emisividad puede variar entre los valores de 0 a 1, donde éste último corresponde a la emisividad de un cuerpo negro (ya que este puede absorber e irradiar toda la energía).

A la hora de hablar de absorbedores solares, es necesario mencionar que estos recubrimientos no sólo poseen un alto coeficiente de absorción, sino que también son superficies selectivas. Se conoce como selectividad a la relación entre la absorptividad y la emisividad en función de la longitud de onda; donde para aplicaciones solares, las superficies empleadas deben poseer baja emitancia y alta absorptancia de la radiación solar. La norma ASTM E 1933 – 99a (ASTM E1933-14(2018), 2018), detalla el procedimiento para medir la emisividad sin contacto de una superficie usando cámaras de imágenes infrarrojas. El proceso experimental mencionado por la norma consiste en la comparación entre la emisividad conocida de un cuerpo negro y la emisividad desconocida de una muestra (preferiblemente una superficie plana y metálica), donde ambos objetos deben encontrarse en equilibrio térmico. Para la medición se utilizó una cámara termográfica Fluke TI300, trípode, placa calefactora, una lámina de acero inoxidable (para asegurar una distribución de calor uniforme sobre la muestra y el patrón), y, por último, un cuerpo negro, que para este caso se empleó la emisividad del “negro de humo” (que en pruebas anteriores se demostró que tiene una emisividad conocida de 0.95).

Para compensar la posible fluctuación de la temperatura causado por la medición al ambiente, el espacio donde se encuentran las superficies a medir son cubiertas con paredes pintadas en negro, esto con el fin de asegurar también el equilibrio térmico. El montaje experimental se puede observar en la Figura 4.22.

**Figura 4.22.** Montaje experimental para medir emisividad con base en la norma ASTM E 1993-99a.



**Fuente:** Elaboración propia

En base al diseño experimental llevado a cabo, se tomaron medidas de emisividad para los compuestos NiCoMn y AgCoMn. Los resultados de dichas medidas se presentan en la Tabla 4.4.



**Tabla 4.4.** *Emisividad de las muestras NiCoMn y AgCoMn.*

<b>(a)</b>		<b>(b)</b>	
<b>NiCoMn</b>		<b>AgCoMn</b>	
<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Control de tiempo</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Control de tiempo</b>
162.7	11:18 am	184.6	10:02 am
149.3	11:33 am	219.8	10:14 am
141.4	11:39 am	228.0	10:21 am
139.0	11:46 am	230.5	10:35 am
<b>Emisividad = <math>\epsilon = 0.28</math></b>		<b>Emisividad = <math>\epsilon = 0.99</math></b>	
<b>Temperatura de equilibrio térmico=</b>		<b>Temperatura de equilibrio térmico=</b>	
139 °C – 140 °C		230.1 °C -231.7 °C	

**Fuente:** Elaboración propia

Se puede observar que el compuesto de NiCoMn presenta la mejor emisividad posible al obtener un valor de 0.28, mientras que, el recubrimiento de AgCoMn presenta una emisividad cercana a 1 (casi comportándose como un cuerpo negro). Ambos resultados, siguen siendo muy altos para considerar esa película delgada como superficie selectiva, ya que, en aplicaciones solares, la emisividad debe estar en máximo de 0.05 (capacidad de emitir aproximada de 5 %). Cabe denotar que durante el tratamiento térmico se formaron recubrimientos brillantes que claramente afectaron la medida hecha por la cámara termográfica (teniendo en cuenta que la emisividad también se puede ver afectada por otras características de la superficie como la oxidación que posee). Estos resultados nos indican que se debe seguir trabajando en la optimización de las propiedades de los recubrimientos fabricados.

#### 4.2. Aplicaciones de la técnica AACVD desarrolladas en el GIMM para la fabricación de absorbedores solares selectivos

El desarrollo de tecnología propia para fabricar películas delgadas y desarrollar e implementar técnicas propias de

caracterización, ha sido un objetivo del Grupo de Investigación en Propiedades Magnéticas y Magneto-ópticas de Nuevos Materiales (GIMM), como un punto importante de partida para poder trabajar en aplicaciones diversas de interés científico y tecnológico.

Como ya se ha presentado en los capítulos anteriores, se han implementado experimentalmente dos importantes técnicas de depósito de películas delgadas, AACVD y sol-gel, con las cuales se han preparado películas delgadas para aplicaciones en el desarrollo de absorbedores selectivos para la fabricación de calentadores solares planos de baja y de media temperatura (Figura 4.3).

Como se ha presentado en la Figura 4.1, se tienen las bases teóricas y también experimentales de lo que debe ser un recubrimiento selectivo ideal, con alta absorptividad para longitudes de onda corta y de alta reflectividad (o de baja emisividad) para longitudes de onda larga provenientes del conjunto película-sustrato. Pero también en este aspecto, el papel que juega el material de la superficie del absorbedor (el sustrato) es de gran importancia, ya que debido a las elevadas propiedades de transporte térmico (conductividad térmica) que deben tener, normalmente se utilizan metales (láminas y tubos), como cobre y aluminio para baja temperatura y acero inoxidable para la media temperatura, aunque también se utiliza el vidrio templado en baja temperatura, como se destaca en la Figura 4.3.

En este aspecto, vale la pena destacar que, en Colombia, disponer comercialmente de láminas y tubos de cobre es difícil y está muy limitado su comercio, por lo que este material no es aconsejable emplearlo para estas aplicaciones. Por lo anterior, es más recomendable utilizar aluminio, acero inoxidable y vidrio templado, de los cuales existe una amplia disponibilidad comercial en todo el país. Por lo tanto, en esta sección y en la siguiente, se mostrarán los diversos tipos de recubrimientos que se han estado ensayando en el GIMM para poder obtener superficies selectivas, haciendo especial énfasis en los materiales empleados y de las

condiciones experimentales de los depósitos, pero también en la preparación física y mecánica de los sustratos para alcanzar los mejores resultados posibles.

#### 4.2.1. Recubrimientos a base de Aluminio y Níquel

En la actualidad, el depósito electroquímico y el sputtering son las técnicas más utilizadas para preparar recubrimientos basados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Li, Jianxi, & Lihui, 2012), por tal motivo existen muy pocos reportes de la fabricación de este tipo de recubrimientos por Spray Pirolisis y AACVD.

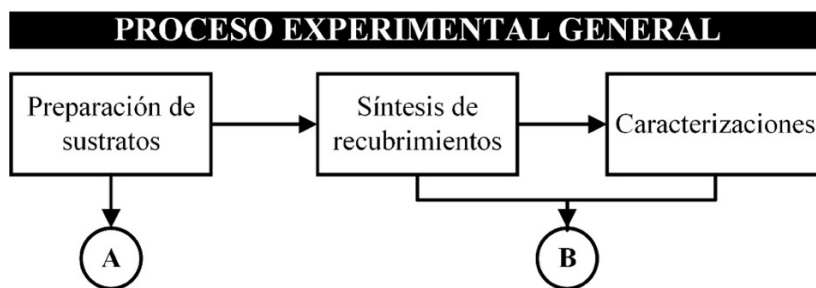
Teniendo en cuenta lo anterior, es importante considerar que existen recubrimientos a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tales como  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  (Cao, McEnaney, Chen, & Ren, 2014)- (Craighead & Buhrman, 2008),  $\text{NiAlO}_x\text{Al}_2\text{O}_3$  (Bagheri Khatibani & Rozati, 2016), que poseen buenas propiedades ópticas y estabilidad térmica, permitiendo alcanzar valores de absorptividad en el rango de 0.8 – 0.9 y emisividades en el rango 0.06 – 0.10, por lo cual son utilizadas como superficies para fabricar absorbedores solares. En la Tabla 4.1 y Tabla 4.2 se muestran algunos resultados de las propiedades ópticas y térmicas para algunos recubrimientos reportados a base de estos materiales. Por lo tanto, en el GIMM se optó por depositar estos materiales sobre sustratos de cobre, aluminio y vidrio utilizando el equipo AACVD construido. Es necesario aclarar que la idea de utilizar cobre como sustrato, es solamente por tener un elemento de comparación, ya que en otros trabajos se reporta el uso de este tipo de sustrato.

#### - Metodología en la síntesis y caracterización de recubrimientos empleando el equipo AACVD

En la Figura 4.23 se presenta un esquema general del proceso experimental que se empleó para realizar los depósitos a base de aluminio y níquel sobre sustratos metálicos, empleando el equipo AACVD construido; se puede observar que está subdividido en

tres partes denominadas (A) preparación de sustratos, y (B) (en dos partes) síntesis de recubrimientos y caracterizaciones.

**Figura 4.23.** Esquema general del proceso experimental empleado en el depósito de recubrimientos.

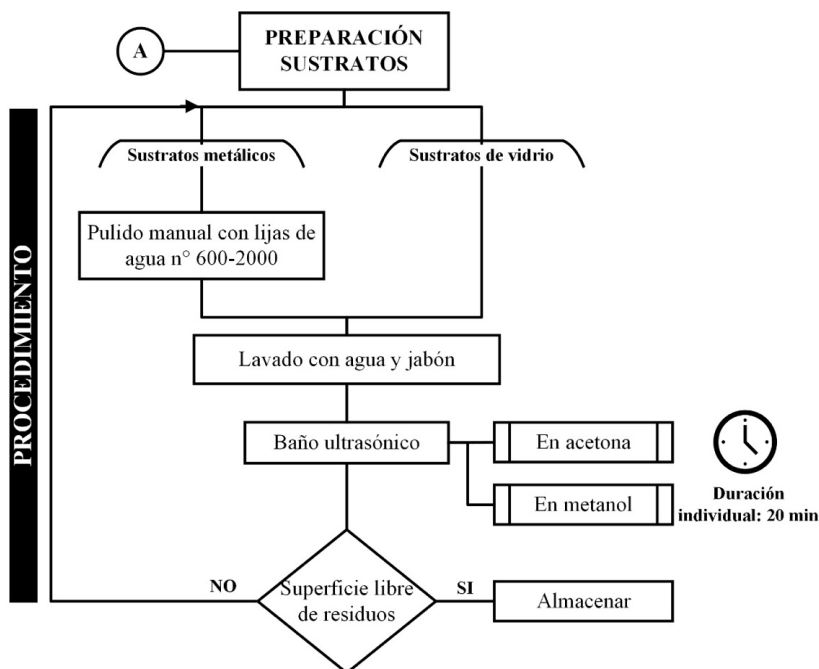


**Fuente:** Elaboración propia.

(A) La preparación previa de los sustratos metálicos que en este caso fueron láminas de aluminio y cobre con dimensiones de 7.5 cm x 3.0 cm es necesaria para garantizar la adherencia del recubrimiento y disminuir la emitancia térmica que produce el mismo sustrato. En la Figura 4.24 se detalla, por medio de un diagrama de flujo, el proceso de preparación de los sustratos; la primera etapa consiste en un pulido manual con lijas de agua de uso cotidiano, desde el número 600 hasta el 2000. Este proceso se realiza sobre una superficie lisa en baño continuo de agua y rotación perpendicular cada que se cambia de número de lija. Si el sustrato es vidrio se omite este primer paso. A continuación, se debe realizar un lavado con agua y jabón (neutro y baja en grasa) para retirar grasa y residuos superficiales. Posteriormente, con el fin de realizar una limpieza profunda los sustratos se sumergen en acetona y metanol durante 20 minutos para cada solvente y se someten a ondas de sonido de alta frecuencia empleando un equipo de ultrasonido, que permite retirar los residuos de carbón que quedan en las hendiduras del pulido y otros contaminantes fuertemente adheridos a la superficie. Una vez culminado este

proceso se secan y se inspecciona la superficie para determinar que se encuentra libre de manchas y residuos. Debido a la alta humedad de nuestra región, este proceso se realiza previo a cada depósito.

**Figura 4.24.** Diagrama de flujo del proceso de preparación de los sustratos.

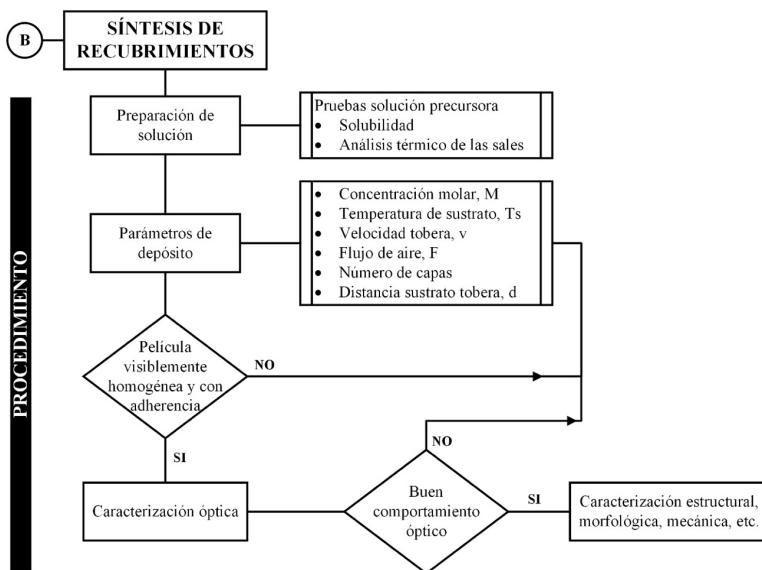


**Fuente:** Elaboración propia.

(B) En la Figura 4.25 se resume el proceso experimental que se sigue para realizar la síntesis de los recubrimientos y su caracterización. Una vez se determina cuáles van a ser las sales precursoras para emplear, se deben realizar pruebas de solubilidad y análisis térmico con el fin de determinar la concentración molar de la solución precursora y el rango de temperatura en el cual son estables las sales empleadas, lo que determina el rango de temperatura del sustrato para realizar los depósitos. Además de los anteriores parámetros, se debe determinar la velocidad de la

tobera, el flujo del aire de arrastre, la distancia tobera-sustrato y el número de capas. Estos parámetros se modifican de acuerdo con los resultados que se obtienen al finalizar el depósito, revisando si la superficie depositada tiene una distribución homogénea del recubrimiento y si éste se encuentra adherido a la superficie. Como se mencionó en el capítulo 2, en algunos casos si la temperatura del sustrato fue muy alta, se presenta formación de polvo o la película se delamina fácilmente. Una vez se realiza la evaluación de manera visible con un microscopio óptico, se van optimizando los parámetros de depósito. Finalmente, si supera esta supervisión se realiza la caracterización óptica, dado que en el laboratorio se cuenta con un espectrofotómetro UV-VIS Evolution 220 (Thermo Scientific) con esfera integradora, que permite tomar espectros de reflectancia (o transmitancia dependiendo del sustrato). Se toman espectros en diferentes lugares de la muestra y se comparan con el fin de determinar si los espectros son muy parecidos, y así se evalúa la homogeneidad del recubrimiento de una manera más confiable. Además, se calcula de manera indirecta la absorbancia del recubrimiento en función de la longitud de onda para los recubrimientos depositados sobre sustratos metálicos. Posteriormente, se realiza la caracterización estructural, morfológica, mecánica, de durabilidad, etc.

**Figura 4.25.** Diagrama de flujo del proceso empleado para la síntesis y caracterización de los recubrimientos.



Fuente: Elaboración propia.

Para los recubrimientos que se analizaron y se presentan a continuación se emplearon como sales precursoras, Cloruro de Aluminio Hexa hidratado (Aldrich) con pureza del 99 % y Acetato de Níquel (II) Tetra hidratado (Aldrich) con pureza del 98 %. La molaridad de la solución fue 0.25 M disuelta en 80 mL de etanol (Etanol etílico con pureza del 99.9 %) y se varió la concentración de 70 % a 10 % de acetato de níquel y el cloruro de aluminio fue el balance. Con el fin de preparar dicha solución, primero se requiere conocer la cantidad de gramos de las sales precursoras, para lo cual se procedió de la siguiente manera:

(a) Cálculo de la cantidad de litros de acuerdo con la concentración en peso para cada sal precursora de acuerdo la cantidad de litros a preparar de la solución (en este caso 80 ml): se utiliza una regla de tres simple, tal que:

$$\text{si } \left( \begin{array}{l} 80 \text{ ml} \rightarrow \\ x \rightarrow \end{array} \begin{array}{l} 100\% \\ 70\% \text{ o } 30\% \end{array} \right) = \text{cantidad de litros}$$

De acuerdo con el ejemplo que se está desarrollando se tiene que,

$$\left( \frac{80 \text{ ml} * 70 \% \text{ Ni}}{100 \%} \right) = 56 \text{ ml Ni}; \left( \frac{80 \text{ ml} * 30 \% \text{ Al}}{100 \%} \right) = 24 \text{ ml Al}$$

(b) Masa de cada sal precursora: Conociendo la cantidad de litros de cada componente se procede a calcular la masa que se deberá emplear en la solución para cada sal.

$$\text{Masa del precursor A} = PM(\text{precursor A}) * CM * V_s$$

Donde:

PM: Peso molecular precursor A

CM: Concentración molar del precursor A

$V_s$ : Volumen del solvente (depende de la cantidad de solución que se desee preparar)

De esta forma para el caso del acetato de níquel se tiene:

$$248,84 \text{ g/mol} * 0.25 \text{ M} * 0.056 \text{ L} = \mathbf{3,48376 \text{ g Ni}}$$

Redondeando a solo 4 cifras decimales se obtiene: 3.4838 g Ni

Para el cloruro de aluminio se tiene:

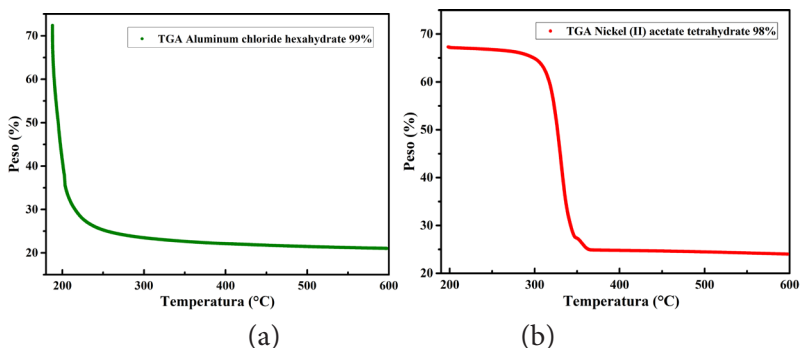
$$241,43 \text{ g/mol} * 0.25 \text{ M} * 0.024 \text{ L} = \mathbf{1,4485 \text{ g Al}}$$



Posteriormente, se pesa cada material utilizando una balanza de precisión y en un recipiente con tapa (preferiblemente de vidrio transparente) se depositan los materiales precursores y se incorpora el solvente. La mayoría de los precursores no se disuelven fácilmente con agitaciones mecánicas, por lo que se hace necesario someter la solución a baño ultrasónico por alrededor de 15 a 20 minutos.

El análisis termogravimétrico de los polvos precursores, Cloruro de Aluminio Hexa hidratado y acetato de Níquel (II) Tetra hidratado, se presentan en la Figura 4.26. Se puede observar que se estabilizan en peso y se descomponen en óxidos a una temperatura alrededor de 400 °C, razón por la cual se decidió emplear este valor como temperatura del sustrato (Ts).

**Figura 4.26.** Análisis Termogravimétrico de las sales precursoras: (a) Cloruro de aluminio Hexa hidratado y (b) acetato de níquel (II) tetra hidratado.



(a) (b)  
Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 4.5 se presentan los parámetros de depósito que se emplearon para los depósitos realizados con el equipo AACVD implementado. Estos fueron obtenidos después de realizar varios depósitos, optimizando el valor de la velocidad de la tobera y flujo de aire, hasta obtener recubrimientos homogéneos.

**Tabla 4.5.** Parámetros de depósito empleados para el depósito de recubrimientos sobre sustratos metálicos.

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Molaridad solución precursora	0.25
Temperatura del sustrato (°C)	400
Velocidad tobera (cm/min)	0.3
Flujo de aire (L/min)	6
Distancia tobera-sustrato (mm)	1
Temperatura aire de arrastre (°C)	35
Capas o secuencias	4
Tiempo entre capas (s)	0

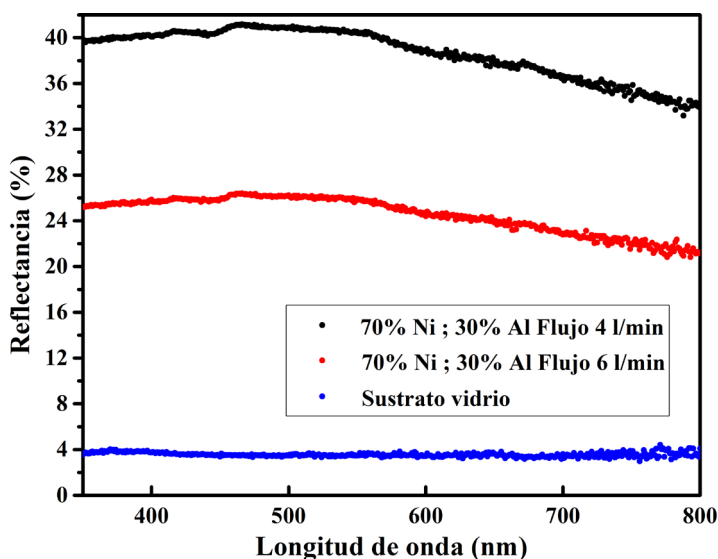
**Fuente:** Elaboración propia

Antes de realizar el depósito, a los sustratos, una vez limpios, se les toma un espectro de reflectancia en diferentes puntos de su superficie. Se determinó que es necesario hacer este proceso porque sustratos obtenidos de diferentes láminas de aluminio presentaron diferencias en la reflectancia, y este comportamiento lo atribuimos al proceso de lijado, de la composición química de la lámina de origen y/o a la posible oxidación de la superficie (que no se detecta a simple vista) durante el secado. Este comportamiento se puede observar si se comparan los espectros de reflectancia de los sustratos de las Figura 4.27 y Figura 4.28.

En la Figura 4.27 se presenta la comparación de dos espectros de reflectancia para la muestra con 70 % de acetato de níquel (teórico) variando el flujo de aire (4 L/min y 6 L/min) y dejando

los demás parámetros constantes. Se puede observar que para el flujo de 6 L/min se reduce considerablemente el porcentaje de reflectancia, lo que favorece la absorción del recubrimiento para su empleo como capa absorbente de radiación solar. Se observó que para esta solución el flujo de 6 L/min produjo una nube de gotitas constante en el tiempo, mientras que para 4 L/min se notó intermitencia en la nube, por este comportamiento se puede atribuir posiblemente a la densidad de la solución. Por esta razón, los recubrimientos que se presentan a continuación se realizaron con un flujo de 6 L/min (Tabla 4.5).

**Figura 4.27.** Comparación espectros de reflectancia del recubrimiento con 70 % acetato de níquel sobre aluminio pulido al variar el flujo del aire de arrastre.



Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 4.28(a) se muestran los espectros de reflectancia de los recubrimientos al variar la concentración teórica entre 70 % y 10 % para el acetato de níquel. Se observa una tendencia a disminuir la reflectancia en comparación con el sustrato (color negro) a medida que aumenta la concentración de níquel,

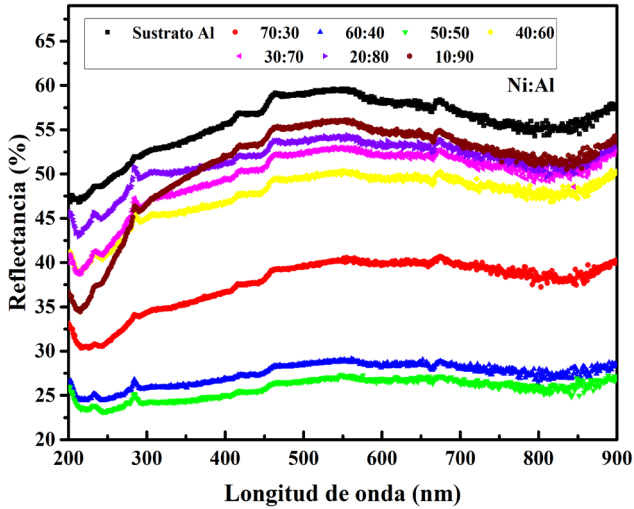
alcanzando el menor espectro de reflectancia para la concentración 50 %, seguida de 60 %, posteriormente se observa que empieza a aumentar. En la Figura 4.28(b) se presenta el comportamiento de la reflectancia promedio en el rango visible observándose de manera más clara dicho comportamiento. Concluyendo que los recubrimientos con menor reflectancia y que pueden ser utilizados como posibles absorbedores selectivos corresponden a las concentraciones de 50 % y 60 % acetato de níquel.

Además, se realizaron medidas de emisividad térmica en diferentes puntos de la superficie empleando una cámara termográfica, al calentar la muestra entre 40 °C – 200 °C. En la Figura 4.29(a) se presenta el comportamiento obtenido, observándose valores decrecientes al aumentar la temperatura, esto se puede atribuir a la presencia de oxígeno en la superficie. Se determina que el recubrimiento que tiene menor pérdida térmica durante el calentamiento es el que corresponde a 50 % acetato de níquel (emisividad promedio de 0.15), aunque todavía es un valor alto comparado con los reportados en la literatura (0.06 y 0.10). También se realizó el cálculo de absorptancia ( a partir de los datos de la Figura 4.28(b), obteniendo que la máxima absorptancia es de 75 % para el recubrimiento preparado con 50 % de acetato de níquel (Figura 4.29(b)).

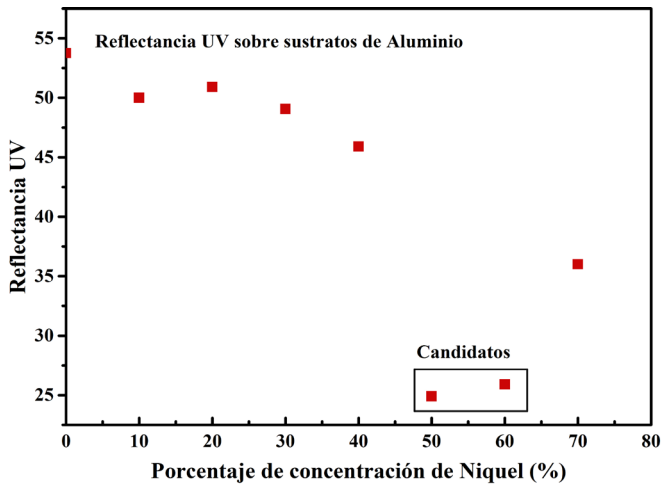
En conclusión, la concentración adecuada para producir los absorbedores selectivos bajo las condiciones de depósito empleadas (Tabla 4.5) son 50 % y 60 % de acetato de níquel, pero debido a la emisividad térmica medida, el de mejor comportamiento selectivo fue el de 50 % (menor emisividad). Es necesario seguir realizando variaciones de las condiciones de depósito o pensar en agregar otro material dopante que permita aumentar la selectividad de los recubrimientos (es decir, obtener absorptancias mayores a 85 % y emisividades menores al 10 %). Sin embargo, son los primeros resultados que se obtienen con el equipo AACVD implementado y continuaremos el estudio con estos recubrimientos y como se mencionó en la discusión inicial de este capítulo es necesario

realizar también pruebas de adherencia (scratch), durabilidad, etc., para tener una caracterización completa de los recubrimientos.

**Figura 4.28.** Comportamiento de los recubrimientos al variar la concentración de acetado de níquel sobre sustratos de aluminio (a) espectro de reflectancia, (b) Reflectancia UV (promedio).



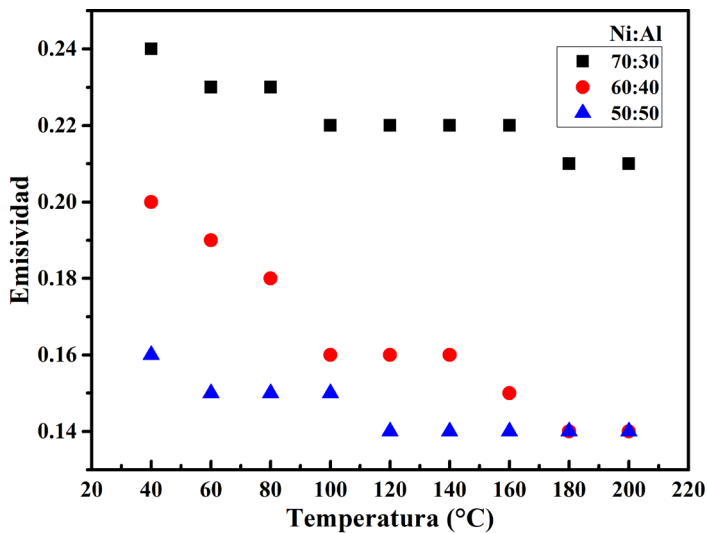
(a)



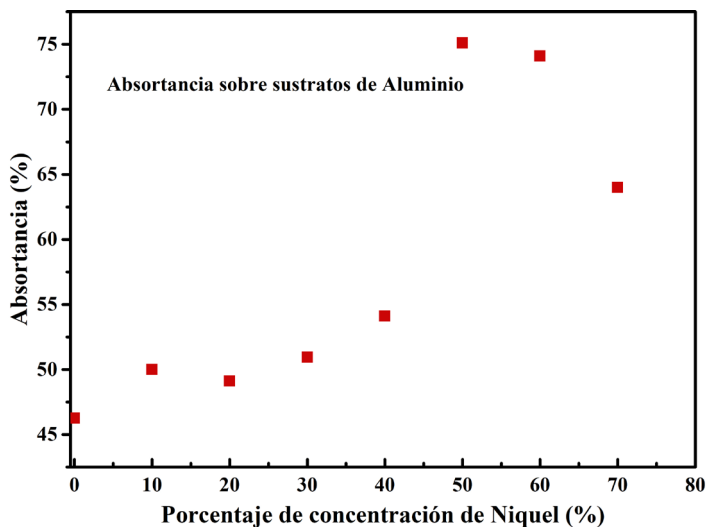
(b)

Fuente: Elaboración propia.

**Figura 4.29.** Comportamiento de los recubrimientos al variar la concentración de acetato de níquel sobre sustratos de aluminio (a) emisividad térmica, (b) absorptancia (%).



(a)



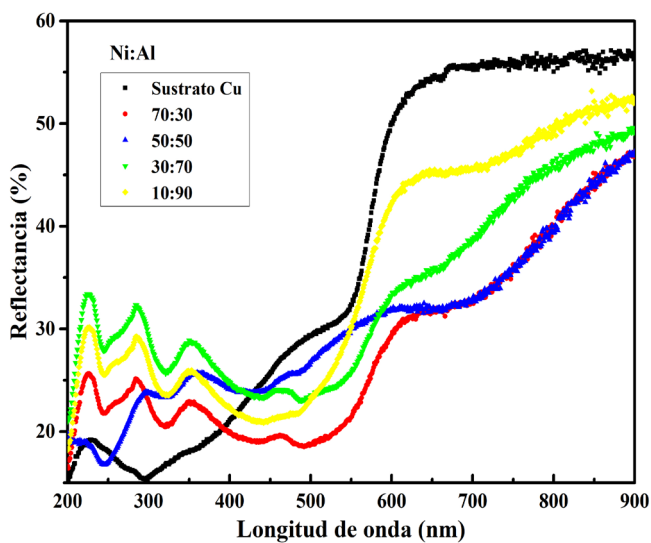
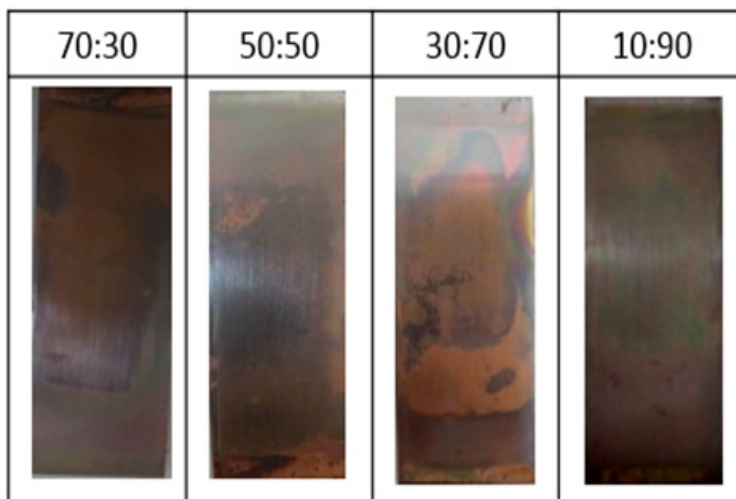
(b)

Fuente: Elaboración propia

Empleando las mismas condiciones anteriores (Tabla 4.5) se realizó el depósito de los recubrimientos con 70 % acetato de níquel (Ni), 50 % Ni, 30 % Ni y 10 % Ni sobre sustratos de cobre pulido. Se tomaron fotografías donde se observa una variación en el color de la superficie del sustrato atribuido al recubrimiento aplicado y/o una posible oxidación debido a la alta temperatura a la que se calentó el sustrato en presencia de aire (Figura 4.30). Al analizar el comportamiento del espectro de reflectancia de las muestras, en comparación al espectro del sustrato de cobre pulido, se observa que en un rango de longitud de 200 nm - 400 nm, hay un aumento significativo de la reflectancia de las muestras con respecto al patrón de referencia (sustrato) y aparecen pequeñas ondulaciones (interferencias), que pueden ser atribuidas al cambio de color que existe en la superficie. Para el rango de longitud de onda de 400 nm- 900 nm se obtiene la disminución de la reflectancia de las muestras en comparación a la del sustrato, a medida que aumenta la concentración del contenido de acetato de níquel.

En conclusión, empleando sustratos de cobre pulido bajo las condiciones de depósito que se emplearon, no se obtienen resultados ópticos adecuados para ser empleados como posibles superficies absorbedoras solares selectivas, aunque se pueden considerar algunas de ellas como moderadamente selectivas. Sin embargo, se observa la funcionalidad del equipo AACVD implementado.

**Figura 4.30.** Placas de películas sintetizadas (izquierda) y espectro de reflectancia sobre sustratos de cobre al variar la concentración de acetato de níquel (derecha).



Fuente: Elaboración propia.



## Conclusiones

Se logró diseñar, construir y dejar en funcionamiento en el GIMM (UTP), dos equipos experimentales para el depósito de películas delgadas, utilizando las técnicas de Depósito de vapor químico asistido por aerosol (AACVD) y Sol-gel por inmersión, lo cual trae implicaciones de gran importancia para los grupos de investigación, no sólo en la UTP, sino en la región cafetera, dado las diversas aplicaciones que tienen estas técnicas de depósito.

El equipo implementado usando la técnica de depósito químico asistido por aerosol (AACVD) se diseñó basado en un equipo del grupo de investigación dirigido por el Dr. Mario Miki Y., del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMA V – Chihuahua, México), pero las piezas que se construyeron fueron diseñadas de acuerdo a las necesidades propias del GIMM y de su espacio físico disponible, con materiales que fueron determinados a partir de los criterios de diseño mecánico, eléctrico, electrónico y de operación determinados por sus integrantes. Asimismo, la

instrumentación y control del equipo en general fue realizado por personal de la Facultad de Ciencias Básicas de la UTP (estudiantes de la maestría en Instrumentación física), quienes aportaron su conocimiento adquirido durante su formación.

El equipo construido para aplicar la técnica de Sol-gel por inmersión se basó inicialmente en reportes encontrados en la literatura y se adaptó de acuerdo con los criterios de diseño y a los parámetros determinados por los usuarios del GIMM. Se contó con el apoyo de Tecnoparque (SENA), quienes colaboraron con la formación de dos ingenieras físicas en el empleo de software de diseño mecánico y de control. Se pudo comprobar, de acuerdo con los ensayos de medición (curvas características del motor), que la transmisión de movimiento es, en efecto, una relación 1:1. Esto implica que la velocidad entregada por el motor va a ser la misma en transferencia con el husillo y ejes guías que son de importancia para el sistema de movimiento constante (plataforma de depósito).

Se entregan al servicio de la comunidad científica de la región y del país dos equipos que emplean la ruta de depósito químico para la formación de películas delgadas. Como prueba de su funcionamiento y reproducibilidad se presentan resultados ópticos de recubrimientos depositados con aplicaciones como absorbedores solares en el rango visible, para ser empleados en colectores solares de baja temperatura.

Los recubrimientos realizados con el equipo AACVD tienen absorptancia de 75 % y emisividad térmica (40 °C y 200 °C) del 16 %. Se debe seguir trabajando para mejorar estas propiedades, es decir aumentar la absorptancia a valores mayores de 85 % y disminuir la emisividad térmica a valores menores del 10 %. Es posible que esto se pueda lograr cambiando las condiciones de depósito, dopar el sistema con otro material, hacerle un tratamiento diferente a la superficie del sustrato, optimizar el espesor, etc.

Las películas delgadas obtenidas mediante el método de síntesis Sol-gel se clasifican en dos grupos: el primer grupo, que corresponden a los recubrimientos antirreflejantes de SiO<sub>2</sub>, que de acuerdo con la caracterización de sus propiedades ópticas presentan una reflectancia entre 5 %-65 %, es necesario seguir trabajando en cuestiones como el proceso de gelificación y el tratamiento térmico/secado pues influye directamente en la formación de las películas. Por otro lado, el segundo grupo, consiste en superficies absorbedoras de NiCoMn, AgCoMn y CuCoMn; se pudo confirmar que la combinación de estas especies atómicas presenta un comportamiento óptico adecuado para el tipo de aplicaciones a las que están destinadas (absortancia por encima de 80 %). También se analizó, la emisividad de películas (NiCoMn y AgCoMn), la cuales presentan una emitancia de 28 % y 99 % respectivamente. Entre las causales de estos valores se encuentra el tratamiento térmico y el tipo de pulido del sustrato metálico, pues el método ASTM que usa cámara termográfica para medir la emisividad puede fallar cuando se tienen superficies muy reflejantes (por ejemplo, como sucedió con los recubrimientos brillantes de Ag). Es necesario mencionar la importancia de hacer una caracterización estructural completa (DRX, SEM, AFM) de las películas delgadas para poder observar qué tipo de material se obtuvo.

Con la implementación de estas dos tecnologías de depósito en la UTP, se abrió un gran campo de desarrollo de la Física de Superficies, particularmente en la Física de Películas Delgadas, lo que está permitiendo fabricar películas de buena calidad, reproducibles y de costo moderado, que se están aplicando en campos como el desarrollo de absorbedores solares selectivos para la captación de energía solar, pero también con la posibilidad de iniciar una aplicación en otros campos como por ejemplo tribología, para reducir los coeficientes de fricción entre superficies rodantes de acero inoxidable.



## Bibliografía

- AENOR. (2012). UNE-EN ISO 12100:2012. Seguridad de las máquinas. Principios generales para el diseño. Evaluación del riesgo y reducción del riesgo, 5-10. Madrid, España: AENOR.
- Alternative Energy Tutorials. (April de 2019). Solar Evacuated Tube Collectors for Solar Hot Water. Obtenido de Evacuated Tube Collector: <https://www.alternative-energy-tutorials.com/solar-hot-water/evacuated-tube-collector.html>
- Amézaga-Madrid, P., Antúnez-Flores, W., Ledezma-Sillas, J., Murillo-Ramírez, J., Solís-Canto, O., Vega-Becerra, O., & et al. (2011). Synthesis, microstructural characterization and optical properties of undoped, V and Sc doped ZnO thin films. *Journal of Alloys And Compounds*, 509, S490-S495. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.044>

- Amézaga-Madrid, P., Antúnez-Flores, W., Sáenz-Hernández, R., Martínez-Sánchez, R., & Miki-Yoshida, M. (2009). Synthesis and structural characterization of undoped and Co doped zinc oxide thin films obtained by aerosol assisted chemical vapour deposition. *Journal of Alloys And Compounds*, 483(1-2), 410-413. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.181>
- Amri, A., Jiang, Z., Pryor, T., Yin, C.-Y., & Djordjevic, S. (2014). Developments in the synthesis of flat plate solar selective absorber materials via sol-gel methods: A review. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 36, 316–328.
- Araújo-Gomes, N., Romero-Gavilán, F., Lara-Sáez, I., Elortza, F., Azkargorta, M., Iloro, I., & et al. (2018). Silica-gelatin hybrid sol-gel coatings: A proteomic study with biocompatibility implications. *Journal Of Tissue Engineering And Regenerative Medicine*, 12(7), 1769-1779. doi:<https://doi.org/10.1002/term.2708>
- Arduino®. (01 de Junio de 2016). Function analogwrite. Obtenido de Arduino Reference: <https://www.arduino.cc/reference/en/language/functions/analog-io/analogwrite/>
- Arduino®. (1 de Junio de 2018). Language reference. Obtenido de Arduino: <https://www.arduino.cc/reference/en/>
- ASTM E1933-14(2018). (2018). Standard Practice for Measuring and Compensating for Emissivity Using Infrared Imaging Radiometers. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- Bagheri Khatibani, A., & Rozati, S. (2016). Spray pyrolytically grown NiAlO<sub>x</sub> cermet for solar thermal selective absorbers: spectral properties and thermal stability. *Bulletin of Materials Science*, 3(1), 97-107. doi:<https://doi.org/10.1007/s12034-015-1146-y>

- Bermel, P., Lee, J., Celanovic, I., Joannopoulos, J., & Soljagic, M. (2012). Annual Review of Heat Transfer Volume XV: Solar Thermal Changes. U.S.: Begell House Publishers Inc.
- Bickel, R. (2015). An Experimental Method of Measuring Spectral, Directional. University of Kentucky. Kentucky: UKnowledge - University of Kentucky.
- Bolla, G., Deboshree, M., & Benjaram, M. (2017). Novel approaches for preparation of nanoparticles. En D. Fikai, & A. Grumezescu, Nanostructures for Novel Therapy: Synthesis, Characterization and Applications (págs. 1-36). Bucharest, Romania: Elsevier.
- Bollino, F., & Catauro, M. (2019). Sol-Gel Technology to Prepare Advanced Coatings. En X. Yang, Photoenergy and Thin Film Materials (1st ed., págs. 323-330). Scrivener Publishing LLC. doi:<https://doi.org/10.1002/9781119580546.ch8>
- Budynas, R., Murrieta Murrieta, J., & Nisbett, J. (2012). Diseño en ingeniería mecánica de Shigley (9th ed.). México D.F: McGraw-Hill Interamericana.
- Cai, Z., Liu, B., Zou, X., & Cheng, H. (2018). Chemical Vapor Deposition Growth and Applications of Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures. Chemical Reviews, 118(13), 6091-6133. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00536>
- Cao, F., McEnaney, K., Chen, G., & Ren, Z. (2014). A review of cermet-based spectrally selective solar absorbers. Energy Environ, 7, 1615-1627. doi:<https://doi.org/10.1039/C3EE43825B>

- Castrillón González, E., Hicapie Zapata, J., Cruz Muñoz, B., Dorantes Rodríguez, R., & Medina Barreto, M. (2019). Instrumentation and control of an aerosol-assisted chemical vapor deposition system (AACVD). *DYNA*, 86(210), 52-57. doi:<https://doi.org/10.15446/dyna.v86n210.77344>
- Chavarría-Castillo, K., Amézaga-Madrid, P., Esquivel-Pereyra, O., Antúnez-Flores, W., Pizá Ruiz, P., & Miki-Yoshida, M. (2016). Synthesis and Microstructural Characterization of SnO<sub>2</sub>:F Thin Films Deposited by AACVD. *Materials Research*, 19(supp 1), 97-102. doi:<https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0350>
- Choy, K. (2003). Chemical vapour deposition of coatings. *Progress In Materials Science*, 48(2), 57-170. doi:[https://doi.org/10.1016/s0079-6425\(01\)00009-3](https://doi.org/10.1016/s0079-6425(01)00009-3)
- Cisneros-Ramírez, C., & Recalde-Moreno, C. (2016). Mathematical modeling of an all glass evacuated tube solar collector. *Ingeniería Mecánica*, 19(1), 1-4.
- Craighead, H., & Buhrman, R. (2008). Optical properties of selectively absorbing Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite films. *Applied Physics Letters*, 31(423), 2-4. doi:<https://doi.org/10.1063/1.89732>
- Cremer, M., Hart, S., Henry, D., O'malley, S., & Schneider, V. (2014). United States Patente n° WO2014093265A1.
- Crowder, R. (2019). *Electric Drives and Electromechanical Systems Applications and Control* (2nd ed.). Bosa Roca, United States: Butterworth-Heinemann.



- Cubillos, G., Bethencourt, M., & Olaya, J. (2015). Corrosion resistance of zirconium oxynitride coatings deposited via DC unbalanced magnetron sputtering and spray pyrolysis-nitriding. *Applied Surface Science*, 327, 288-295. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.168>
- Danks, A., Hall, S., & Schnepf, Z. (2016). The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3(2), 91-112. doi:<https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>
- Das, S., Guha, S., Das, P., & Ghadai, R. (2020). Analysis of morphological, microstructural, electrochemical and nano mechanical characteristics of TiCN coatings prepared under N<sub>2</sub> gas flow rate by chemical vapour deposition (CVD) process at higher temperature. *Ceramics International*, 48(8), 10292-10298. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.023>
- Dimesso, L. (2016). Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol-Gel Method, Preparation, Properties, and Applications. En L. Klein, M. Aparicio, & A. Jitianu, *Handbook Of Sol-Gel Science And Technology* (págs. 1-22). Springer, Cham. doi:[https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7\\_123-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_123-1)
- Dudita, M., Isac, L., & Duta, A. (2012). Influence of solvents on properties of solar selective coatings obtained by spray pyrolysis. *Bulletin of Materials Science*, 35(6), 997-1002. doi:<https://doi.org/10.1007/s12034-012-0381-8>
- Ehsan, M., Aziz, M., Rehman, A., Hakeem, A., Qasem, M., & Saadi, O. (2018). Facile Synthesis of Gold-Supported Thin Film of Cobalt Oxide via AACVD for Enhanced Electrocatalytic Activity in Oxygen Evolution Reaction. *CS Journal Of Solid State Science And Technology*, 7(12), 711-718. doi:<https://doi.org/10.1149/2.0051812jss>

- Esparza-Ponce, H., Reyes-Rojas, A., Antúñez-Flores, W., & Miki-Yoshida, M. (2003). Synthesis and characterization of spherical calcia stabilized zirconia nano-powders obtained by spray pyrolysis. *Materials Science and Engineering: A*, 343(1-2), 82-88. doi:[https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(02\)00323-4](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(02)00323-4)
- Faustini, M., Louis, B., Albouy, P., Kuemmel, M., & Grosso, D. (2010). Preparation of Sol–Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(17), 7637–7645. doi:<https://doi.org/10.1021/jp9114755>
- Filipovic, L., Selberherr, S., Mutinati, G., Brunet, E., Steinhauer, S., Köck, A., & et al. (2013). Modeling spray pyrolysis deposition. *Proceedings Of The World Congress On Engineering* (págs. 987-992). London, U.K: Newswood Limited. Obtenido de <https://pdfs.semanticscholar.org/880c/a593972e89c24686093c912b3ff70b5a261e.pdf>
- Franco García, Á. (1 de Junio de 2011). El rozamiento por deslizamiento. Obtenido de Curso Interactivo de Física en Internet: <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/dinamica/rozamiento/general/rozamiento.htm>
- G. Murillo, J., A. Ocón, J., M. Herrera, G., R. Murillo-Ochoa, J., & Ocón, G. (2019). Growth of Single-Crystal LiNbO<sub>3</sub> Particles by Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition Method. En V. Glebovsky, *Crystal Growth*. doi:<https://doi.org/10.5772/intechopen.88323>
- Gaweł, B., Gaweł, K., & Øye, G. (2010). Sol-Gel Synthesis of Non-Silica Monolithic Materials. *Materials*, 3(4), 2815–2833. doi:<https://doi.org/10.3390/ma3042815>

- Gerancheva, O., Pashkina, Y., Rusanova, T., & Bondareva, L. (2018). Sol-Gel Synthesis of Anti-Reflective Mesoporous Coatings Based on Silicon Dioxide. *Glass And Ceramics*, 74(11-12), 428-431. doi:[https://doi: 10.1007/s10717-018-0009-6](https://doi.org/10.1007/s10717-018-0009-6)
- Glerup, M., Kanzow, H., Almairac, R., Castignolles, M., & Bernier, P. (2003). Synthesis of multi-walled carbon nanotubes and nano-fibres using the aerosol method with metal-ions as the catalyst precursors. *Chemical Physics Letters*, 377(3-4), 293-298. doi:[https://doi.org/10.1016/s0009-2614\(03\)01134-](https://doi.org/10.1016/s0009-2614(03)01134-)
- Hara, T. (2014). Advanced Materials Synthesis: Thin Film. Presentation, Materials Science & Engineering (MSE) PhD lecture. Obtenido de <https://es.slideshare.net/toruhara/mse-phd-lecture-adv-mater-synthesis-thin-films-oct-23-10-11>.
- He, M., & Chen, R. (2015). Structural and optical properties of CuMnCoOx spinel thin films prepared by a citric acid-based sol-gel dip coating route for solar absorber applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 74(2), 528-536. doi:<https://doi.org/10.1007/s10971-015-3630-7>
- Hepp, A., McNatt, J., Dickman Glenn, J., Jin, M.-C., Kulbinder, K., Kelly, C., . . . Rockett, A. (2006). Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposited Thin Films for Space Photovoltaics. Fourth International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC). San Diego, California: American Institute of Aeronautics and Astronautics.
- Hincapie, J., Castrillon, E., Olarte, W., Dorantes, R., & Muñoz, B. (2019). Statistical study of the variable speed of an AACVD device implemented in the UTP. *Journal Of Physics: Conference Series*, 1221, 1-4. doi:<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1221/1/012077>

- Hincapié, J., Dorantes-Rodríguez, R., & Cruz-Muñoz, B. (2020). Definition of criteria and design parameters of aerosol-assisted chemical vapor deposition system (AACVD). *Scientia et Technica*, 25(1), 137-141. Obtenido de <https://revistas.utp.edu.co/index.php/revistaciencia/article/view/21101/15231>.
- Hirschtick, J. (1 de Junio de 2013). SolidWorks premium for Windows. Obtenido de SolidWorks© Corp.: <https://www.solidworks.com/>
- Hou, X., & Choy, K. (2006). Processing and Applications of Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition. *Chemical Vapor Deposition*, 12(10), 583-596. doi:<https://doi.org/10.1002/cvde.200600033>
- Hubert-Pfalzgraf, L., & Guillon, H. (1998). Trends in precursor design for conventional and aerosol-assisted CVD of high-Tc superconductors. *Applied Organometallic Chemistry*, 12(3), 221-236. doi:[https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-0739\(199803\)12:3<221::aid-aoc693>3.0.co;2-o](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-0739(199803)12:3<221::aid-aoc693>3.0.co;2-o)
- Ienei, E., Isac, L., & Duta, A. (2010). Synthesis of alumina thin films by spray pyrolysis. *Revue Roumaine De Chimie*, 55(3), 161-165. doi:[https://www.researchgate.net/publication/267194697\\_Synthesis\\_of\\_alumina\\_thin\\_films\\_by\\_spray\\_pyrolysis](https://www.researchgate.net/publication/267194697_Synthesis_of_alumina_thin_films_by_spray_pyrolysis).
- Ienei, E., Isac, L., Cazan, C., & Duta, A. (2010). Characterization of Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiOx solar absorber obtained by spray pyrolysis. *Solid State Sciences*, 12(11), 1894-1897. doi:<https://doi.org/10.1016/j.solidstatedsciences.2010.05.028>
- Instituto Icontec. (2019). GTC 305:2019. Lineamientos Para La Determinación De Intervalos De Calibración De Instrumentos De Medición. Colombia: Icontec.

- Kakaei, K., Esrafil, M., & Ehsani, A. (2019). Synthesis and Surface Modification. En *Interface Science and Technology: Graphene surfaces* (págs. 67-80). Elsevier B.V. .
- Katumba , G., Olumekor, L., Forbes , A., Makiwa , G., Mwakikunga , B., Lu, J., & et al. . (2008). Optical, thermal and structural characteristics of carbon nanoparticles embedded in ZnO and NiO as selective solar absorbers. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 92, 285–1292.
- Kennedy, C. (2002). Review of mid- to high temperature solar selective absorber materials. National Renewable Energy Laboratory Research.
- Leal, D., García, L., Moronta, D., & Mantilla, J. (2011). Diseño y construcción de un sistema automatizado para la elaboración de películas delgadas, por el método de inmersión. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 26(1), 143-148.
- Li, Z., Jianxi, Z., & Lihui, R. (2012). Aqueous solution-chemical derived Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solar selective absorbing coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 105, 90-95. doi:<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.05.030>
- Lin, J., Chen, C., & Lin, C. (2019). Influence of sol–gel-derived ZnO:Al coating on luminescent properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>+ phosphor. *Journal Of Sol-Gel Science And Technology*, 92(3), 562-574. doi:<https://doi.org/10.1007/s10971-019-05122-z>
- Lyshevski, S. (2018). *Electromechanical Systems, Electric Machines, and Applied Mechatronics* (2nd ed.). CRC Press.

- Mahallawy, N., Shoeib, M., & Ali, Y. (2014). Application of  $\text{CuCoMnO}_x$  coat by sol gel technique on aluminum and copper substrates for solar absorber application. *Journal of Coatings Technology and Research*, 11(6), 979-991. doi:<https://doi.org/10.1007/s11998-014-9592-9>
- Maximum Electronic Co. (1 de Junio de 2018). MC-5 Series Microprocessor Temperature Controller. Obtenido de Maximum Electronic : [http://www.maxthermo.com/ENG/upload/file/MC\\_5x38\\_Catalog.pdf](http://www.maxthermo.com/ENG/upload/file/MC_5x38_Catalog.pdf)
- McCain, M., He, B., Sanati, J., Wang, Q., & Marks, T. (2008). Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition of Lubricating  $\text{MoS}_2$  Films. Ferrous Substrates and Titanium Film Doping. *Chemistry of Materials*, 20, 5438–5443.
- Miki-Yoshida, M., & Andrade, E. (1993). Growth and structure of tin dioxide thin films obtained by an improved spray pyrohydrolysis technique. *Thin Solid Films*, 224(1), 87-96. doi:[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90463-y](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90463-y)
- Miki-Yoshida, M., Antúnez-Flores, W., Gomez-Fierro, K., Villapando, L., Silveyra-Morales, R., Sánchez-Santiago, P., & et al. (2006). Growth and structure of  $\text{TiO}_2$  thin films deposited inside borosilicate tubes by spray pyrolysis. *Surface and Coatings Technology*, 200(12-13), 4111-4116. doi:<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.025>
- Millar, A., Rahman, M., & Jiang, Z. (2014). Review of Sol–Gel Derived Mixed Metal Oxide Thin Film Coatings with the Addition of Carbon Materials for Selective Surface Applications. *Journal Of Advanced Physics*, 3(3), 179-19. doi:<https://doi.org/10.1166/jap.2014.1131>

- Monárrez-Cordero, B., Amézaga-Madrid, P., Hernández-Salcedo, P., Antúnez-Flores, W., Leyva-Porras, C., & Miki-Yoshida, M. (2014). Theoretical and experimental analysis of the aerosol assisted CVD synthesis of magnetite hollow nanoparticles. *Journal Of Alloys And Compounds*, 615, S328-S334. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.028>
- Monárrez-Cordero, B., Amézaga-Madrid, P., Sáenz-Trevizo, A., Pizá-Ruiz, P., Antúnez-Flores, W., & Miki-Yoshida, M. (2018). Synthesis and characterization of composite Fe-Ti oxides nanoparticles with high surface area obtained via AACVD. *Ceramics International*, 44(6), 6990-6996. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.132>
- Monroy Jaramillo, L. (2009). Producción y caracterización de recubrimientos del sistema Y-Ba\_Cu-O producidos por medio de la técnica de rocío pirolítico. Disertación de doctorado, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
- Muresan, L. (2015). Corrosion Protective Coatings for Ti and Ti Alloys Used for Biomedical Implants. En A. Tiwari, J. Rawlins , & L. Hihara, *Intelligent Coatings for Corrosion Control* (1st ed., págs. 585-602). Butterworth-Heinemann. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411467-8.00017-9>
- Nguyen, N. (2012). *Micromixers* (2nd ed.). Elsevier/William Andrew.
- Ocón, J., Murillo, J., Miki-Yoshida, M., Cardoza, M., & Contreras-López, O. (2014). Synthesis and characterization of LiNbO<sub>3</sub> nanocrystals prepared by the aerosol assisted chemical vapor deposition method. *Journal of Crystal Growth*, 408, 64-70. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2014.09.025>
- Ogata, K. (2010). *Ingeniería de Control Moderna* (5ta ed.). México: Prentice Hall.

OMEGA Engineering Inc. (1 de Junio de 2018). 1/16 DIN Ramp/  
Soak Controllers CN7800 Series–Specifications. Obtenido  
de OMEGA Engineering: [https://www.omega.com/manuals/  
manualpdf/M4437.pdf](https://www.omega.com/manuals/manualpdf/M4437.pdf)

OMEGA Engineering Inc. (1 de Junio de 2018). Ceramic Heater  
Plates CRHF-121250/230. Obtenido de OMEGA Engineering:  
[https://es.omega.com/pptst/CRHP\\_CRHF.html](https://es.omega.com/pptst/CRHP_CRHF.html)

Paraguay D., E., Estrada L., W., Acosta N., D., Andrade, E., &  
Miki-Yoshida, M. (1999). Growth, structure and optical  
characterization of high quality ZnO thin films obtained  
by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 350(1-2), 192-202.  
doi:[https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(99\)00050-4](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(99)00050-4)

Patil, P. (1999). Versatility of chemical spray pyrolysis technique.  
*Materials Chemistry And Physics*, 59(3), 185-198. doi:[https://  
doi.org/10.1016/s0254-0584\(99\)00049-8](https://doi.org/10.1016/s0254-0584(99)00049-8)

Pérez , S., & Kroeger, D. (2017). Diseño, construcción y control de  
una plataforma de experimentación para la automatización  
de ensayos con muestras de films de polietileno. Cartagena,  
España: Universidad Politécnica de Cartagena.

Pierson, H. (1999). *Handbook of Chemical Vapor Deposition  
(CVD): Principles, Technology and Applications* (2nd ed.).  
Park Ridge, NJ: William Andrew Publishing.

Pizá-Ruiz, P., Sáenz-Trevizo, A., Verde-Gómez, Y., Amézaga-  
Madrid, P., & Miki-Yoshida, M. (2019). Delafossite  
CuFeO<sub>2</sub> thin films via aerosol assisted CVD: Synthesis and  
characterization. *Ceramics International*, 45(1), 1156-1162.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.298>



- Pletincx, S., Marcoen, K., Trotochaud, L., Fockaert, L., Mol, J., Head, A., & et al. (2017). Unravelling the Chemical Influence of Water on the PMMA/Aluminum Oxide Hybrid Interface In Situ. *Scientific Reports*, 7(1), 8-10. doi:<https://doi.org/10.1038/s41598-017-13549-z>
- Purghel, E., Voinea, M., Isac, L., & Duta, A. (2008). Optical Properties of Ni/NiOx as Infiltration Agent in Cermet Solar Ir Absorber. *Revista De Chimie*, 59(4). doi:<https://doi.org/10.37358/rc.08.4.1811>
- Ramírez, A. (2015). Diseño y desarrollo de un sistema automático para la síntesis de películas delgadas de ZnO utilizadas para la fabricación de celdas solares por el método de evaporación reactiva. Bogotá, Colombia: Repositorio Institucional Universidad Nacional - bdigit.
- Robertson, S., Bandyopadhyay, A., & Bose, S. (2019). Titania nanotube interface to increase adhesion strength of hydroxyapatite sol-gel coatings on Ti-6Al-4V. *Surface and Coatings Technology*, 372, 140-147. doi:<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.071>
- Schubert, U. (2015). Chemistry and Fundamentals of the Sol-Gel Process. En D. Levy , & M. Zayat, *The Sol-Gel Handbook* (págs. 1-28). Wiley-VCH Verlag GmbH. doi:<https://doi.org/10.1002/9783527670819.ch01>
- Sialvi, M., Mortimer, R., Wilcox, G., Teridi, A., Varley, T., Wijayantha, K., & Kirk, C. (2013). Electrochromic and Colorimetric Properties of Nickel(II) Oxide Thin Films Prepared by Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(12), 5675-5682. doi: <https://doi.org/10.1021/am401025v>

SONAER Ultrasonic. (1 de Junio de 2018). Ultrasonic Nebulizer Model 241VM Operating Instructions. Obtenido de SONAER Ultrasonic: [https://www.sonozap.com/241TM\\_VM.PDF](https://www.sonozap.com/241TM_VM.PDF)

Sunde, T., Grande, T., & Einarsrud, M. (2016). Modified Pechini Synthesis of Oxide Powders and Thin Films. En L. Klein, M. Aparicio, & A. Jitianu , Handbook of Sol-Gel Science and Technology (págs. 10-20). Springer, Cham. doi:[https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7\\_130-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_130-1)

SuPei, L., NayMing, H., HongNgee, L., & Mazhar, M. (2014). Surface Modification of Aerosol-Assisted CVD Produced TiO<sub>2</sub> Thin Film for Dye Sensitised Solar Cell. International Journal of Photoenergy, 6-8. doi:<http://dx.doi.org/10.1155/2014/58670>

Telco Intercontinental Corp. (1 de Junio de 2018). High Torque Stepper NEMA 17 - Data Manual. Obtenido de Telco Intercontinental: [https://www.telcointercon.com/images/upload\\_pdf/nema17-stepper.pdf](https://www.telcointercon.com/images/upload_pdf/nema17-stepper.pdf)

Thamri, A., & Baccar, H. (2016). Methanol, Ethanol and Acetone Sensing Using AACVD-grown Tungsten Oxide Nanoneedles. Journal Of Nanomedicine & Nanotechnology, 7(3), 2-4. doi:<https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000380>

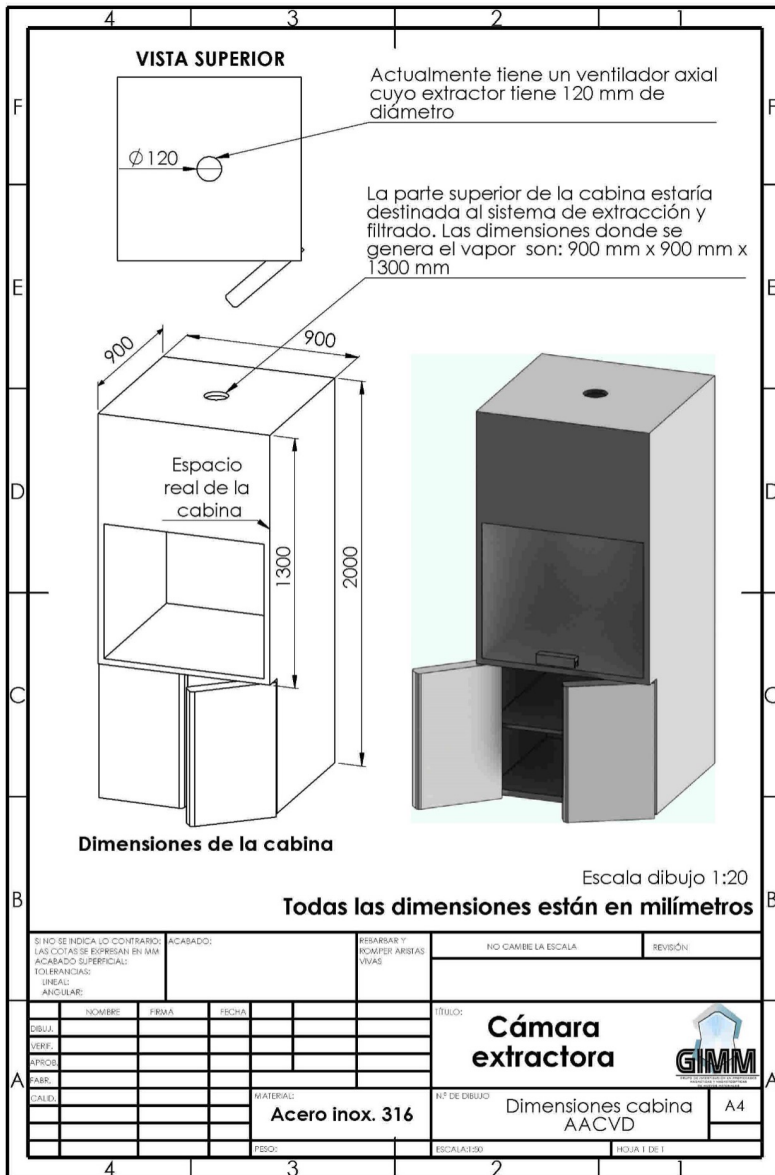
Trejos Moncada, M., Cruz Muñoz, B., Miki Yoshida, M., & Dorantes Rodriguez., R. (2014). Comparative experimental study of new coatings absorvent surface of flat solar heaters. Energy Procedia, 57, 2131 – 2138.

Ullattil, S., & Periyat, P. (2017). Sol-Gel Synthesis of Titanium Dioxide. En S. Pillai, & S. Hehir , Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications. Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies (págs. 271-283). Springer, Cham.

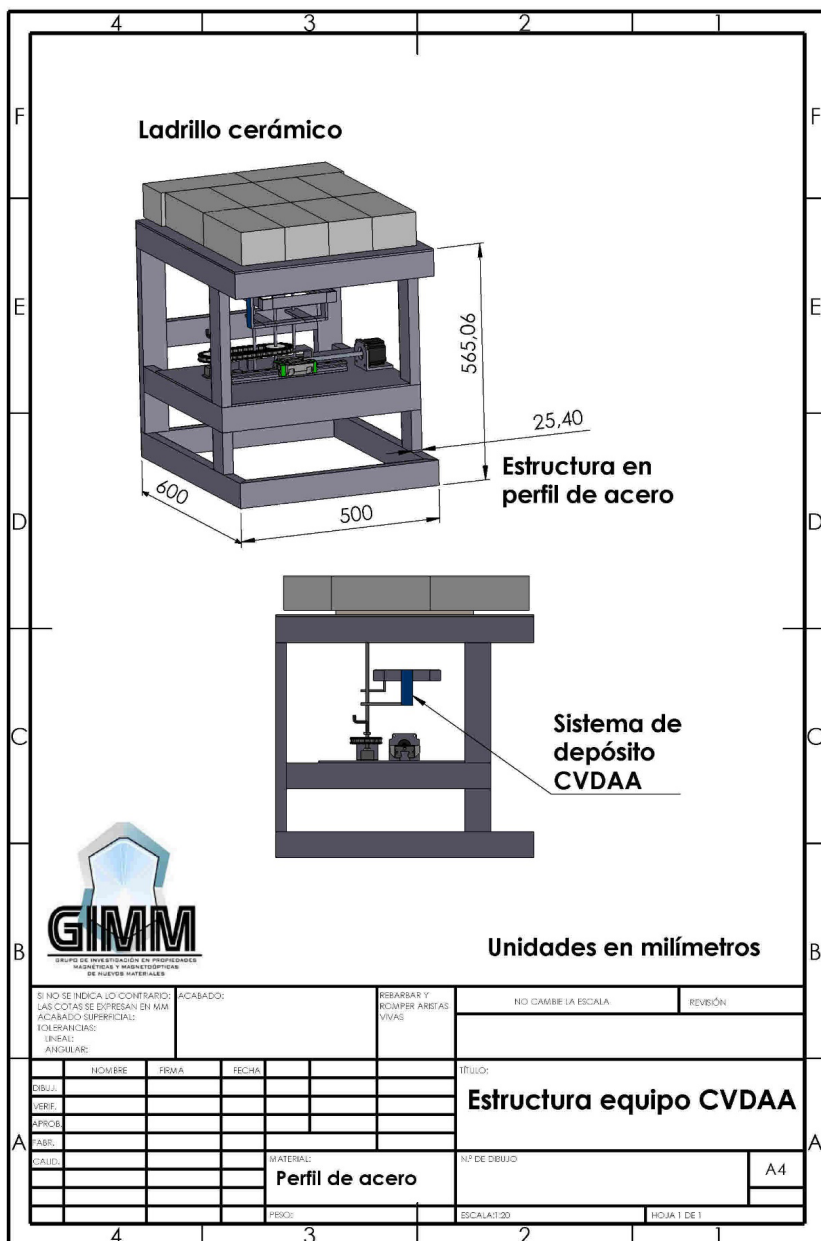
- Umoren, S., Li, Y., & Wang, F. (2010). Effect of polyacrylic acid on the corrosion behaviour of aluminium in sulphuric acid solution. *Journal of Solid-State Electrochemistry*, 14(12), 2293-2305. doi:<https://doi.org/10.1007/s10008-010-1064-2>
- Velásquez, A., Urquijo, J., & Gutiérrez, Y. (2014). Design and Construction of a Mechatronic Reactor for the Growth of Thin Films by the Dip Coating Technique inmersión. *Ingeniería y Ciencia*, 10(20), 93-113.
- Vincea, J., Surca Vuka, A., Opara Krasoveca, U., Orel, B., Kohl, M., & Heck, M. (2003). Solar absorber coatings based on CoCuMnOx spinels prepared via the sol-gel process: structural and optical properties. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 79(3), 313-330. doi:[https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00457-9](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00457-9)
- Voinea, M., Bogatu, C., Chitanu, G., & Duta, A. (2008). Copper Cermets used as Selective Coatings for Flat Plate Solar Collectors. *Revista De Chimie*, 59(6). doi:<https://doi.org/10.37358/rc.08.6.1850>
- Voinea, M., Ienei, E., Bogatu, C., & Duta, A. (2009). Solar Selective Coatings Based on Nickel Oxide Obtained via Spray Pyrolysis. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9(7), 4279-4284. doi:<https://doi.org/10.1166/jnn.2009.m46>
- Yohandri, Y., Khairunnisa, K., Ramli, R., & Zainul, R. (2019). Development of a Digital Dip Coating System Based Microcontroller. *Eksakta : Berkala Ilmiah Bidang MIPA*, 20(2), 62-69. doi: <https://doi.org/10.24036/eksakta/vol20-iss02/204>

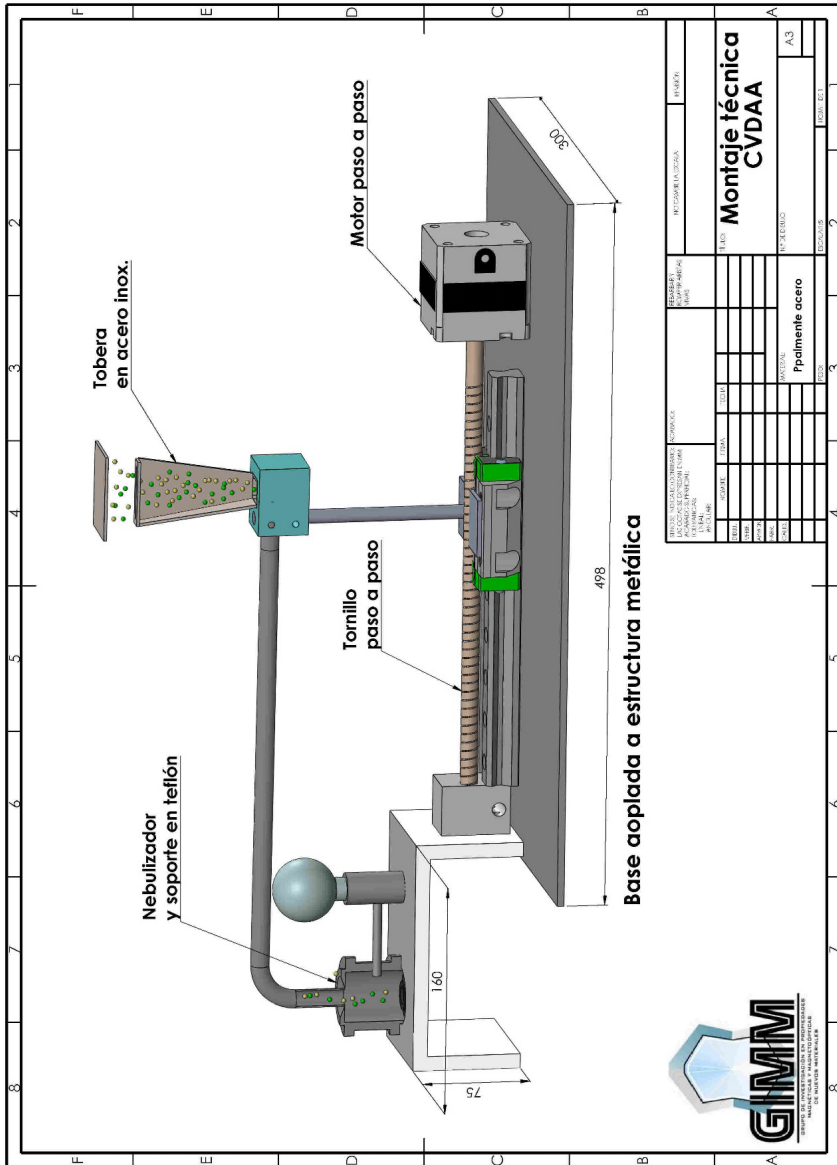
- Zarbin, A., & Oliveira, A. (2005). Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento “dip-coating” para deposição de filmes em laboratório. *Química Nova*, 28(1), 141-144.
- Zhang, W., Tu, J., Long, W., Lai, W., Sheng, Y., & Guo, T. (2017). Preparation of SiO<sub>2</sub> anti-reflection coatings by sol-gel method. *Energy Procedia*, 130, 72-76. doi:<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.398>
- Zhang, Y., Wang, Q., & Ramachandran, C. (2020). Synthesis of carbon nanotube reinforced aluminum composite powder (CNT-Al) by polymer pyrolysis chemical vapor deposition (PP-CVD) coupled high energy ball milling (HEBM) process. *Diamond And Related Materials*, 104, 4-9. doi:<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107748>

## Planos de fabricación

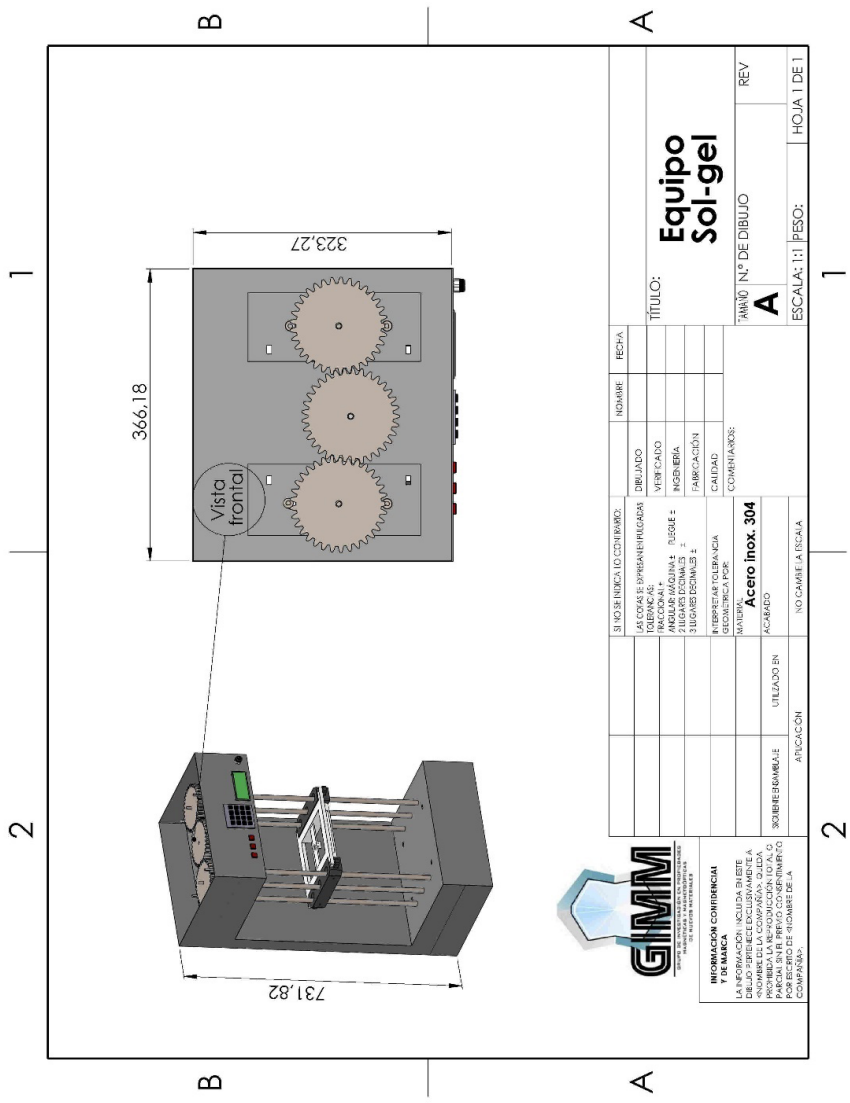


Construcción e implementación de equipos de depósito químico usando las técnicas:  
Depósito Químico de Vapor Asistido por Aerosol (AACVD) y Sol –Gel por inmersión



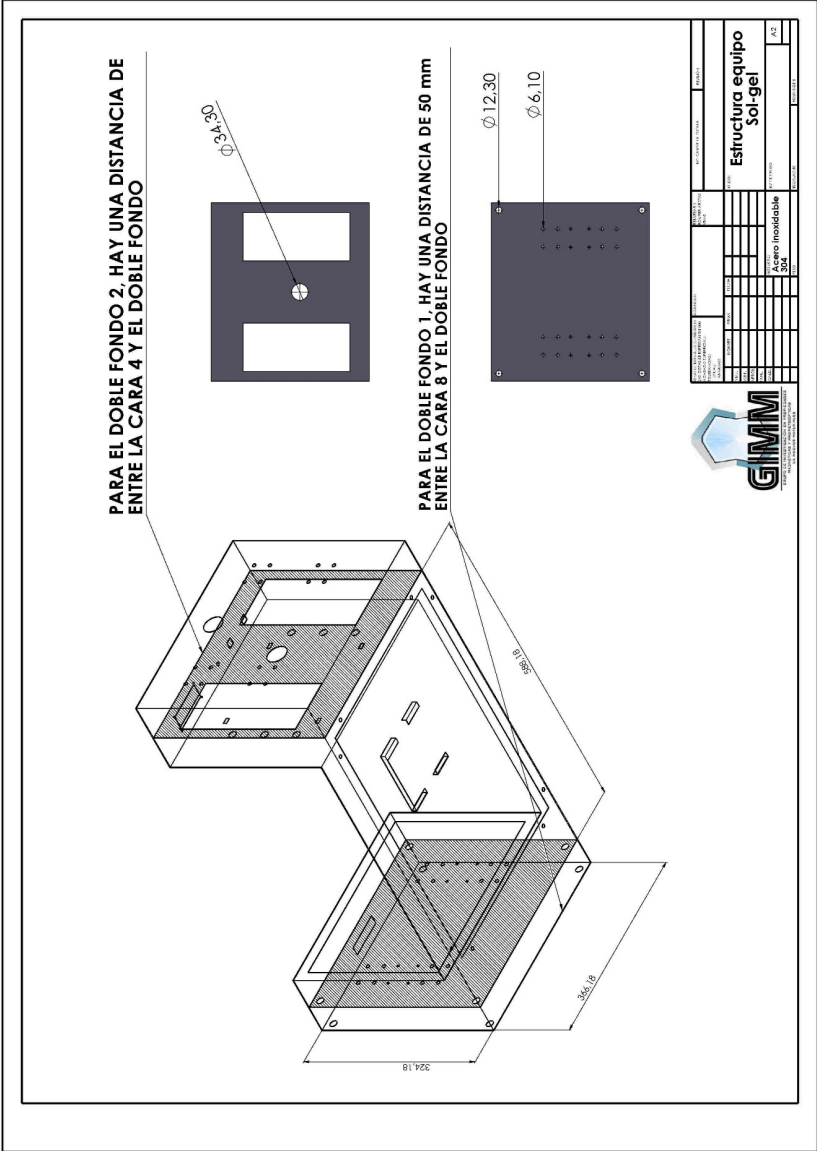


Construcción e implementación de equipos de depósito químico usando las técnicas:  
Depósito Químico de Vapor Asistido por Aerosol (AACVD) y Sol –Gel por inmersión



<p><b>INFORMACIÓN GENERAL Y DE MARCA</b></p> <p>LA INFORMACIÓN INCLUIDA DEBE SER LA INFORMACIÓN ORIGINAL QUE SE ENCONTRE EN LA COMPARA O QUE LA PROHIBA LA REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL SIN EL CONSENTIMIENTO POR ESCRITO DE MIEMBROS DE LA COMPAÑÍA.</p>		<p>NO CAMBIAR LA ESCALA</p>	
<p><b>INFORMACIÓN CONTENCIVA</b></p> <p>VERIFICAR SI LA INFORMACIÓN INCLUIDA EN ESTE DIBUJO ES LA MISMA QUE LA QUE SE ENCONTRE EN LA COMPARA O QUE LA PROHIBA LA REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL SIN EL CONSENTIMIENTO POR ESCRITO DE MIEMBROS DE LA COMPAÑÍA.</p>		<p>UTILIZADO EN</p>	
<p>SOBRESEÑALE</p>		<p>APLICACIÓN</p>	
<p>SEÑAL EN UNICIÓN CON RAYOS:</p> <p>APROXIMACIÓN DE REPRESENTACIÓN</p> <p>VERIFICADO</p> <p>INGENIERA</p> <p>FABRICACIÓN</p> <p>CALIDAD</p> <p>COMENTARIOS:</p>		<p>NOMBRE</p> <p>FECHA</p>	
<p>ANGULO MÁXIMO 1</p> <p>ANGULO MÁXIMO 2</p> <p>3 LUGARES DECIMALES</p> <p>INTERVALO DE TOLERANCIA</p> <p>GEOMETRÍA POR</p> <p>MATERIAL</p> <p>ACABADO</p>		<p>TÍTULO:</p> <p><b>Equipo Sol-gel</b></p> <p>TABLA N.º DE DIBUJO</p> <p>REV</p>	
<p>ESCALA: 1:1</p>		<p>HOJA 1 DE 1</p>	

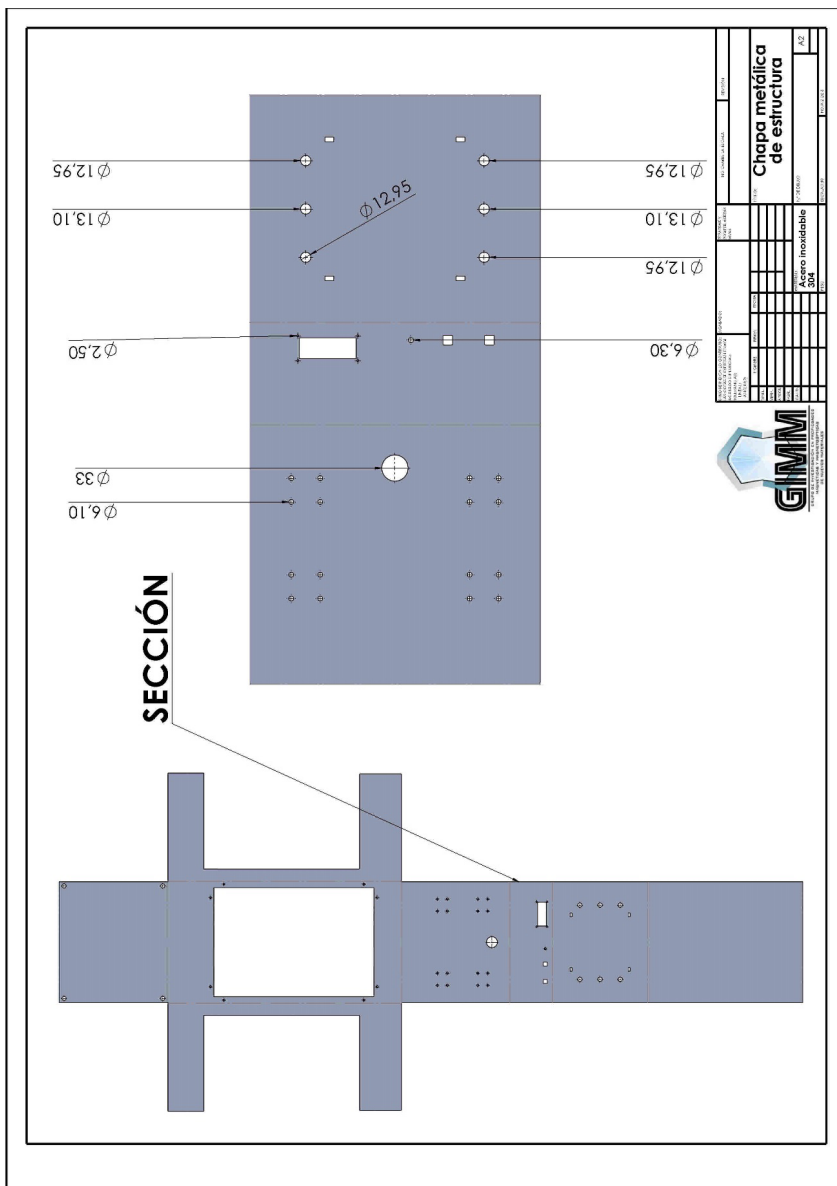




Estructura equipo Sol-gei		PROYECTO
PROYECTADO POR	REVISADO POR	FECHA
APROBADO POR	FECHA	
Material: Inoxidable		
Código: 304		
Escala:		



Construcción e implementación de equipos de depósito químico usando las técnicas:  
 Depósito Químico de Vapor Asistido por Aerosol (AACVD) y Sol -Gel por inmersión



Este libro terminó de imprimirse en Junio del 2021, en los talleres  
gráficos de Gráficas Olímpica, bajo el cuidado de sus autores.  
Pereira, Risaralda, Colombia.

**Laura Andrea Florez Bedoya,  
(Pereira, Risaralda, Colombia, 1995.)**

Ingeniería Física en 2018 de la Universidad  
Tecnológica de Pereira.

Ingeniera Física (Joven Investigadora 2019).

Ha publicado artículos en revistas especializadas  
internacionales.

Grupo de investigación en Propiedades  
Magnéticas y Magnetoópticas de Nuevos  
Materiales (Categoría B).

**florezlaura@utp.edu.co**

La Editorial de la Universidad  
Tecnológica de Pereira tiene como  
política la divulgación del saber  
científico, técnico y humanístico para  
fomentar la cultura escrita a través  
de libros y revistas científicas  
especializadas.

Las colecciones de este proyecto son:  
Trabajos de Investigación, Ensayos,  
Textos Académicos y Tesis Laureadas.

Este libro pertenece a la Colección  
Trabajos de Investigación.

El desarrollo de tecnología propia en nuestras universidades representa no solamente un reto técnico y científico, sino una excelente oportunidad académica para armar e integrar equipos de trabajo multidisciplinarios de académicos, alumnos y técnicos que aborden cada una de las etapas del desarrollo tecnológico, desde el diseño conceptual, la ingeniería de instrumentación, control y finalmente la operación, calibración y puesta en punto del equipo.

La apropiación de la tecnología para la fabricación de películas delgadas no es la excepción, ya que existen comercialmente muchas tecnologías que han sido desarrolladas en las últimas décadas y que implican capacidades tecnológicas muy diversas, así como elevados costos para la adquisición de equipamiento de alta gama, tanto para lograr obtener atmósferas de depósito de alto y ultra-alto vacío, además de tener que desarrollar o implementar equipos de vaporización y luego de condensación de los materiales que constituyen las películas delgadas. Sin embargo, actualmente esta tecnología sigue siendo desarrollada y mejorada todos los días, porque representa una pieza fundamental del progreso tecnológico actual en áreas como la electrónica, los recubrimientos ópticos de tipo selectivo para celdas solares, hasta en recubrimientos diversos para mejorar las propiedades superficiales y de durabilidad de metales, vidrios, etc.

En éste libro presentamos y compartimos la experiencia del Grupo GIMM de la UTP para el desarrollo propio de equipos de depósito químico usando dos tecnologías: la de depósito químico de vapor asistida por aerosol (AACVD por sus siglas en inglés) y la técnica Sol-gel por inmersión, demostrando la posibilidad real de desarrollo y apropiación de estas dos técnicas en beneficio de la mejora tecnológica del grupo, y que es también puesta a la disposición de la sociedad académica e industrial de la región cafetera para cubrir una necesidad faltante hasta hace unos cuantos años.

**eISBN 978-958-722-473-3**

**Facultad de Ciencias Básicas**  
Colección Trabajos de Investigación

