

# Implementación del método de crecimiento de placas delgadas por reacción y adsorción de capas iónicas sucesivas (SILAR)

Más, E. Almirall, A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>4<sup>to</sup> año. Facultad de Física. Universidad de la Habana. Cuba.

E-mail: [ernesto.mas@estudiantes.fisica.uh.cu](mailto:ernesto.mas@estudiantes.fisica.uh.cu)

Tutor(es): Dra. Vaillant, L.<sup>1,3</sup>, Lic. Alba, J.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ciencia y Tecnología de los Materiales, Cuba.

<sup>2</sup>Facultad de Física. Universidad de la Habana. Cuba.

<sup>3</sup>Laboratorio de Investigaciones Fotovoltaicas, Cuba.

---

## Resumen

Durante muchos años, las películas delgadas para aplicaciones electrónicas se han desarrollado mediante técnicas de fase de solución. Las técnicas de fase de solución se caracterizan por configuraciones simples, de bajo precio y baja temperatura. Sin embargo, también existen desventajas, como el impacto ambiental de los solventes empleados en el proceso y la calidad de la película generalmente más baja, en comparación con películas análogas hechas a temperaturas más altas. La técnica de crecimiento en solución más antigua e incluso hoy en día más utilizada es la deposición por baño químico (CBD). En la técnica CBD, la película delgada crece en un recipiente de reacción que contiene simultáneamente todos los precursores necesarios para la deposición. La técnica de reacción y adsorción de capas iónicas sucesivas (SILAR) puede considerarse una modificación del CBD. En SILAR, el crecimiento de la película delgada ocurre secuencialmente. Las soluciones precursoras se colocan en diferentes recipientes de reacción y el sustrato se sumerge a su vez en el recipiente que contiene el precursor catiónico y el recipiente que contiene el precursor aniónico. Entre las inmersiones catiónica y aniónica, el sustrato se enjuaga completamente con un solvente purificado (normalmente agua). A través de la repetición de estos ciclos, las películas delgadas crecen capa por capa. En el proyecto pondremos en funcionamiento un sistema que permita hacer crecimientos aplicando este método usando un arduino como controlador.

---

**Palabras Clave:** Celdas Solares Nanoestructuradas, Modelos de Transporte, Coeficiente de Difusión, Eficiencia de Recolección.

## 1. Introducción

El crecimiento de la película en la técnica SILAR procede por inmersión alternada del sustrato en las soluciones precursoras de cationes y aniones, con un enjuague intermedio del sustrato. Por lo tanto, un ciclo de crecimiento consta de cuatro pasos, como se describe en la ilustración 1: En el primer paso, el sustrato se sumerge en la solución catiónica y los iones de la solución precursora se adsorben sobre la superficie del sustrato. Hay una capa de óxido en la superficie de la mayoría de los materiales de sustrato, incluidos los sustratos de óxido metálico y el vidrio o el silicio. Tras la inmersión en la solución de cationes, se forma una capa doble donde los cationes forman una capa interna y los aniones del precursor de cationes proporcionan una capa externa de equilibrio de carga. En el siguiente paso, el sustrato se enjuaga con agua purificada para que solo la doble capa inmóvil, que está firmemente adherida a la superficie, permanezca en la superficie del sustrato. En el siguiente paso de reacción, el sustrato se sumerge en la solución de precursor de anión. Los iones de la solución se difunden en la superficie y reaccionan con los cationes adsorbidos de la capa interna. La primera capa sólida de película delgada ahora se ha formado sobre

la superficie del sustrato. Procediendo de esta manera, el crecimiento de la película delgada ocurre solo en la superficie del sustrato. En un paso final, el sustrato se enjuaga para eliminar los iones de la capa de difusión. De esta forma concluye un ciclo de crecimiento de una capa delgada.

La principal ventaja de SILAR en relación con las técnicas de fase gaseosa es la posibilidad de desarrollar películas delgadas de buena calidad a temperatura ambiente y presión normal. Además, dado que no se requieren sistemas de vacío, el equipo de deposición SILAR es simple y económico. De manera similar, los productos químicos tóxicos, como los compuestos de selenio, que son más fáciles y seguros de manejar como soluciones que como gases, pueden emplearse más convenientemente en SILAR. Desde el punto de vista medioambiental, una ventaja destacable de SILAR es que el sistema es totalmente cerrado y todos los productos químicos que se utilizan son reciclables.

En comparación con otros métodos de fase de solución, especialmente con CBD, una ventaja importante de SILAR es el fácil control sobre el espesor de la película utilizando el número de ciclos de deposición. En principio, SILAR puede hacer crecer películas relativamente gruesas sin cambiar la morfología u otras propiedades de la película. Sin embargo, lo más pro-

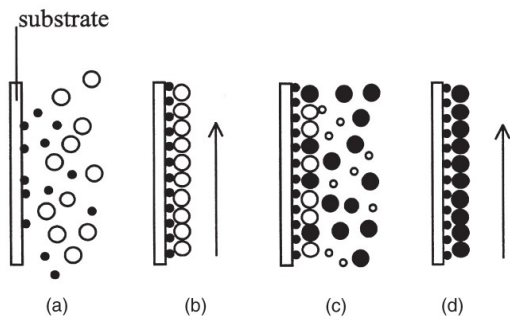


Figura 1: Vista esquemática del crecimiento de película delgada durante un ciclo SILAR. (a) Adsorción de cationes (aniones esferas blancas y cationes esferas negras); (b) enjuague; (c) reacción de anión (aniones esferas negras y cationes esferas blancas); y (d) enjuague Imagen tomada de [1].

bable es que el uso industrial de SILAR se concentre en producir películas muy delgadas bien definidas, desde algunos nanómetros hasta decenas de nanómetros. También hay varias desventajas del proceso SILAR en relación con otras técnicas de deposición, incluyendo, más notablemente, que es más lento que la mayoría de las técnicas de fase de vapor. El incremento típico del espesor de la película en un ciclo de deposición es de 1 a 3 Å, espesor que es más alto que el reportado por la técnica de deposición atómica de capas atómica (Atomic layer deposition ALD), que es el método de fase gaseosa equivalente de SILAR. Sin embargo, el tiempo de ciclo mucho más largo, debido al largo paso de enjuague necesario, significa que las películas son mucho más lentas de preparar con SILAR que con ALD. Por otro lado, dado que SILAR aún no se utiliza industrialmente, los tiempos de proceso no se han optimizado por completo. Hasta cierto punto, la tasa de crecimiento lento de SILAR se puede compensar usando sustratos de área grande y simultáneamente una gran cantidad de sustratos.

El primer tipo de equipo para SILAR fue el descrito por Nicolau([2]), dispuestos alternando recipientes de reacción y lavado en círculo (Figura 2). Durante la deposición, los recipientes y el sustrato se colocan bajo una campana en una atmósfera de nitrógeno y el sustrato se levanta y gira de un recipiente a otro mediante dos motores eléctricos. El agua de enjuague circula desde un depósito a los recipientes de enjuague con la ayuda de una bomba peristáltica.

## 2. Características de los dispositivos usados

Se usaron dos motores de paso para dar movimiento al sistema una dispositivo controlador de motores, producido por la compañía Adafruit Industries y un

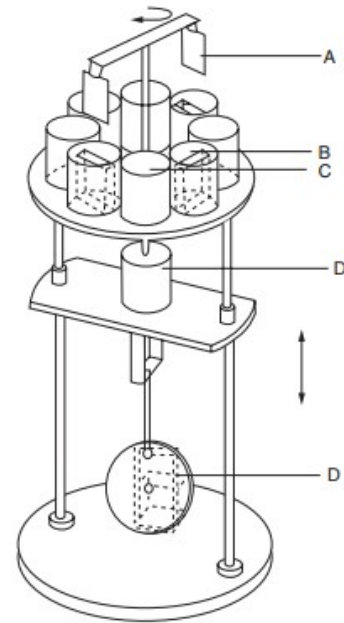


Figura 2: Primera versión del equipo de deposición SILAR. Ilustración tomada de [1]

Arduino Uno R3 DEV-11021.

### 2.1 Stepper Motor EM-210

Para introducir y extraer los sustratos de las soluciones se usó un motor de paso (Stepper Motor) EM-210 (Ver figura 3c), que se obtuvo de una impresora EPSON LX-300 (Ver figura 3b). Este es un Motor de paso unipolar con 6 cables de entrada, uno para cada bobina y las 2 tierras. Tiene un ángulo de paso de 7.2deg, es decir realiza 50 pasos para moverse en una vuelta completa. Usa un voltaje de alimentación de 12V y una corriente por paso de 0,42A y está diseñado para trabajar bien en un rango de 50 a 300 RPM.

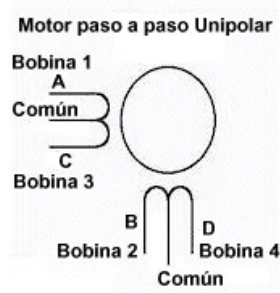
### 2.2 Stepper motor 17HS 13-0404s

Para mover las soluciones se usó un motor de paso (Stepper Motor) 17HS 13-0404s (Ver figura 4b). Este es un motor de paso bipolar con 4 cables de entrada (dos para cada bobina), con un ángulo de paso de 1.8deg, es decir realiza 200 pasos para completar una vuelta completa. Posee un torque de 26Ncm. El voltaje de alimentación es de 12V y la corriente por paso es de 0,4A.

### 2.3 Motor de paso Unipolar y Bipolar

Dependiendo del método de hacer el devanado en motores de 2 fases, estos se dividen en unipolares y bipolares. La principal diferencia es que el motor unipolar funciona con una polaridad de corriente (voltaje), mientras que el motor bipolar funciona con dos polaridades, lo que significa que la dirección del flujo de corriente en la bobina es variable. Otra diferencia es que las bobinas

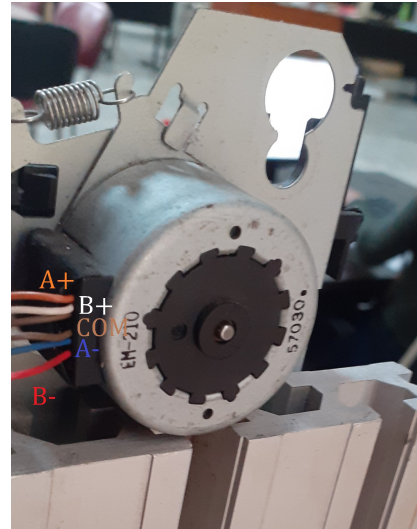
Figura 3:



(a) Bobinas de un motor de paso unipolar.

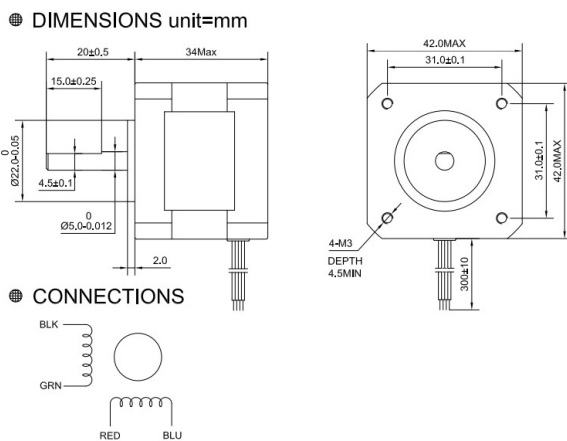


(b) Impresora EPSON LX-300

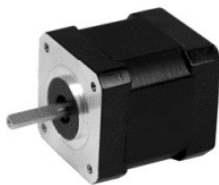


(c) Motor unipolar usado.

Figura 4:

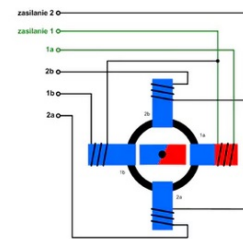


(a) Características del motor bipolar usado.

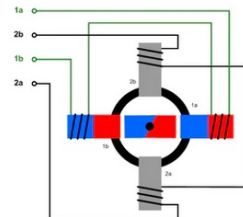


(b) Motor bipolar usado.

Figura 5:



(a) Motor bipolar y el método de conectar sus devanados.



(b) Motor unipolar y el método de conexión de sus devanados.

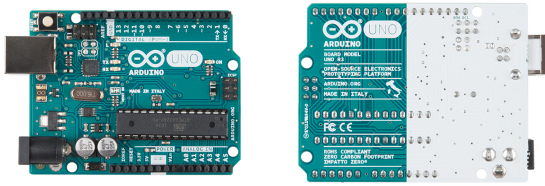
## 2.4 Arduino Uno R3 DEV-11021

El Arduino UNO R3 (Ver figuras 6a y 6b) es microcontrolador equipado con un procesador ATmega328P. La velocidad del reloj es de 16 MHz. El voltaje de trabajo es de 5V, sin embargo el voltaje de entrada recomendado es de 7,5 a 12V. Posee 14 pines digitales (De los cuales 6 proporcionan salidas PWM) y 6 pines analógicos. Tiene una memoria Flash de 32 KB, de los cuales 0,5 KB son utilizados para el gestor de arranque (bootloader), además de 2KB RAM y 1KB Eeprom. Tiene una longitud de 68.6 mm, un ancho de 53.4 mm

del motor deben estar conectadas de tal manera que sea posible transferir energía desde el final de una bobina al principio de la otra. Este método de conexión permite el uso de corriente (voltaje) de una polaridad. Las diferencias en la construcción de ambos tipos de motores se ilustran de forma simplificada en los dibujos 5a y 5b.

y un peso de 25 g.

Figura 6:



(a) Cara superior del Arduino Uno usado. (b) Cara inferior del Arduino Uno usado.

## 2.5 Adafruit Motor Shield

El Adafruit Motor Shield es un controlador de motores fabricado por la compañía Adafruit Industries, la cual se dedica a diseñar, fabricar y vender una serie de productos, componentes, herramientas y accesorios electrónicos. La placa tiene una comunicación I2C con la placa de Arduino, por lo que solo ocuparía dos pines con la posibilidad de conectar más componentes con comunicación I2C. Permite 2 conexiones para servos de 5V. Puede mover motores desde 4,5V a 13,5V. Se pueden conectar 4 motores DC con movimiento adelante y atrás y control de velocidad de 8-bit, más o menos el 0,5 % de giro de resolución. Puede mover hasta 2 motores de paso (unipolar o bipolar). Tiene la posibilidad de separar las fuentes de alimentación de la parte lógica (Arduino) y de los motores. Es compatible con Arduino UNO, Leonardo, Mega, Diecimila y Duemilanove. Existe una librería muy fácil de usar para Arduino.

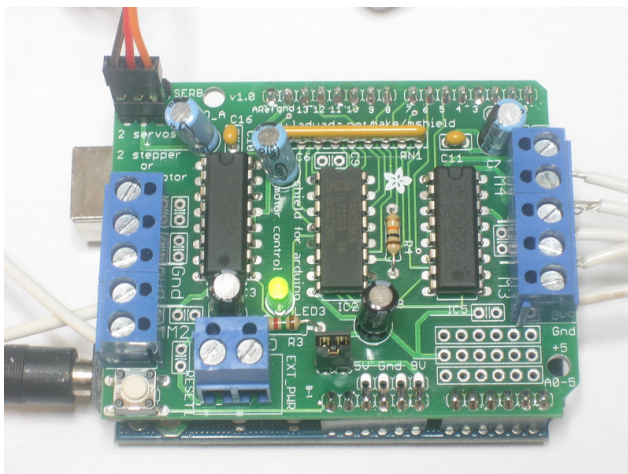


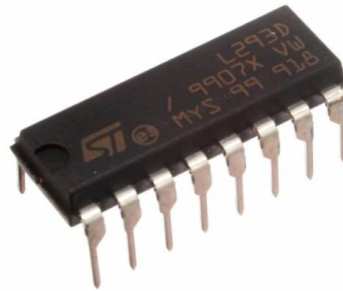
Figura 7: Adafruit Motor Shield

## 2.6 Circuito integrado L293D

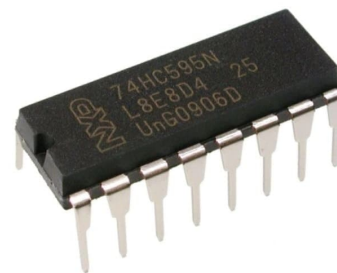
El Motor Shield posee 2 circuitos integrados L293D (Ver figura 8a), el cual es ampliamente utilizado para

el control de motores de corriente continua, motores de paso y servo motores.. El encapsulado posee 16 pines, Se alimenta con voltaje de 45 a 36 V (DC), la corriente de salida que exporta es de 600 mA con corriente de pico de salida de 1 A por canal (no repetitiva). Posee una alta inmunidad al ruido eléctrico, protección contra exceso de temperatura y tiene diodos de protección incorporados (flyback).

Figura 8:



(a) Circuito integrado L293D.



(b) Circuito integrado 74HC595N.

## 2.7 Circuito integrado 74HC595N

El Circuito integrado 74HC595N (Ver figura 8b) del Adafruit Motor Shield posee entrada serial, salida paralela o salida serial que permite conexión en cascada de varias unidades. Tiene registro de desplazamiento de 8 bits alimenta un registro de almacenamiento tipo D (cerrojo), entradas de reloj separadas para el registro de desplazamiento y el de almacenamiento con activación por flanco de subida, Si las entradas de reloj se conectan juntas, el registro de desplazamiento siempre estará un ciclo de reloj adelantado que el registro de almacenamiento. El registro de desplazamiento cuenta con entrada de clear directa, posee tecnología: High Speed CMOS (HC), Muy bajo consumo de potencia, similar a los C.I. CMOS estándar, el consumo de corriente bajo: 80  $\mu A$  max. Posee velocidades similares a la familia LS-TTL, tiempo de propagación: 13 ns típico, voltaje de alimentación: 2 V a 6 V y su encapsulado TH/THT: PDIP de 16 pines.

### 3. Montaje experimental

---

#### 3.1 Control del dispositivo

Para introducir ordenes en el arduino se usó un programa de python (Ver anexo C) que permite a partir de la consola controlar el movimiento de los motores. Para ello se usó la librería de python Pyserial que encapsula el acceso para el puerto serial en cual conecta con el arduino.

Una vez que el arduino contiene las instrucciones este controla los motores gracias a las bibliotecas de arduino AFMotor y Stepper (Ver anexo B).

#### 3.2 Recalibración

Para conocer la relación entre la distancia que baja los substratos y el número de pasos que debe dar el motor se realizó un proceso de calibración, cuyos resultados se expresan en el anexo A.

### 4. Conclusiones

---

Se implementó el método de crecimiento de películas delgadas por la técnica de reacción y adsorción de capas iónicas sucesivas (SILAR).

### Referencias

- [1] Seppo Lindroos and Markku Leskelä. Successive ionic layer adsorption and reaction (silar) and related sequential solution-phase deposition techniques. *Solution processing of inorganic materials*, pages 239–282, 2008.
- [2] Y.F. Nicolau. Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process. *Applications of Surface Science*, 22-23:1061–1074, 1985.

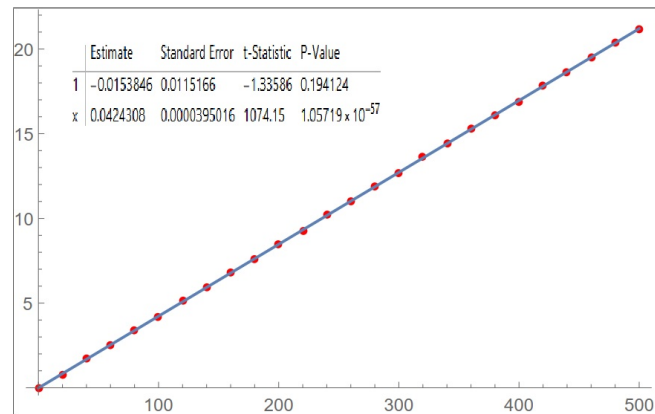


## Appendix A. Recalibración

Figura 9:

(a) Valores de los parámetros usados para construir la red y que se usarán para realizar la simulación

Número de pasos	Distancia en centímetros
20	0.8
40	1.7
60	2.5
80	3.4
100	4.2
120	5.1
140	5.9
160	6.8
180	7.6
200	8.5
220	9.3
240	10.2
260	11.0
280	11.9
300	12.7
320	13.6
340	14.4
360	15.3
380	16.1
400	16.9
420	17.8
440	18.6
460	19.5
480	20.4
500	21.2



(b) Recalibración

## Appendix B. Código en arduino

```
1 |  
2 | #include <AFMotor.h>  
3 | #include <Stepper.h>  
4 | AF_Stepper crane(50, 1); // Define Nombre del motor(# de pasos por vueltas  
   | , a la puerta M1 M2)  
5 | AF_Stepper plate(200, 2); // Define Nombre del motor(# de pasos por vueltas  
   | , a la puerta M3 M4)  
6 | //const int buttonPin = 2; //Pin del boton de encendido y apagado  
7 | int sustant; //numero de sustancias  
8 | int ciclos; //Numero de ciclos  
9 | int inside; //Tiempo dentro de la solucion en milisegundos  
10 | int coma1;  
11 | int coma2;  
12 | int coma3;  
13 | int coma4;  
14 | int dist;  
15 | String sentido;  
16 | String orden;  
17 | //volatile byte state = LOW;  
18 |  
19 | void setup()  
20 | {  
21 | //pinMode(buttonPin, INPUT_PULLUP);  
22 | Serial.begin(9600); // No importante  
23 | delay(30);  
24 | crane.setSpeed(50); // Define velocidad de giro en rpm de la grua  
25 | plate.setSpeed(6); // Define velocidad de giro en rpm de la base
```

```

26 //attachInterrupt(digitalPinToInterrupt(buttonPin), blink, CHANGE);
27 }
28
29 void loop() {
30 if (Serial.available()){
31 orden = Serial.readString();
32 coma1 = orden.indexOf(",");
33 sentido = orden.substring(0,coma1);
34 coma2 = orden.indexOf(",",coma1+1);
35 sustant = orden.substring(coma1+1,coma2).toInt();
36 coma3 = orden.indexOf(",",coma2+1);
37 ciclos = orden.substring(coma2+1,coma3).toInt();
38 coma4 = orden.indexOf(",",coma3+1);
39 inside = orden.substring(coma3+1,coma4).toInt();
40 dist = orden.substring(coma4+1).toInt();
41 for (int j=0;j<ciclos; j++){
42 for (int i=0; i<sustant; i++){
43 crane.step(dist, BACKWARD, MICROSTEP);
44 delay(inside);
45 crane.step(dist, FORWARD, MICROSTEP);
46 delay(inside);
47 if (sentido == "FORWARD"){
48 plate.step(61, FORWARD, MICROSTEP); // Define (# de pasos a realizar, sentido de giro,
    metodo de giro (correspondiente al tipo de motor))
49 }else if (sentido == "BACKWARD"){
50 plate.step(61, BACKWARD, MICROSTEP); // Define (# de pasos a realizar, sentido de giro
    , metodo de giro (correspondiente al tipo de motor))
51 }
52
53 }
54
55 if (sentido == "FORWARD"){
56 plate.step(sustant*61, BACKWARD, MICROSTEP); // Define (# de pasos a realizar, sentido
    de giro, metodo de giro (correspondiente al tipo de motor))
57 }else if (sentido == "BACKWARD"){
58 plate.step(sustant*61, FORWARD, MICROSTEP); // Define (# de pasos a realizar, sentido
    de giro, metodo de giro (correspondiente al tipo de motor))
59 }
60 }
61 }
62 }
63
64 //void blink() {
65 // state = !state;
66 //}

```

## Appendix C. Código en Python

---

```

1 import serial
2
3 ser=serial.Serial('COM3',9600)
4
5 sentido=input("Introduzca FORWARD or BACKWARD si la base se va a mover a favor de las
    manecillas del reloj o en contra\n")
6 sustant=input("Introduzca el numero de sustancias\n")
7 ciclos=input("Introduzca el numero de ciclos a realizar\n")
8 inside=input("Introduzca el tiempo que van a pasar las placas en las sustancias en
    milisegundos\n")
9 dist=float(input("Introduzca la distancia en cm que bajara la placa\n"))
10 dist=int(0.367774117921984+23.567312537886814*dist)
11
12 ser.write((f"{sentido},{sustant},{ciclos},{inside},{dist}").encode('ascii'))
13 ser.close

```