UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN DE AREQUIPA
FACULTAD CIENCIAS NATURALES Y FORMALES
ESCUELA PROFESIONAL DE FISICA

"CONSTRUCCIÓN DE UN EQUIPO DIP COATING, DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS DE SnO_2 POR LA TECNICA DE RECUBRIMIENTO POR INMERSIÓN"

Guillén Baca Yessy Bertha

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Naturales y Formales de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa para optar el título de **Licenciada en Física**

ASESOR: MSc. Juan Ernesto Palo Tejada

AREQUIPA – PERÚ

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Guillén Baca, Yessy Bertha

CONSTRUCCIÓN DE UN EQUIPO DIP COATING, DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS DE SnO_2 POR LA TECNICA DE RECUBRIMIENTO POR INMERSIÓN

Arequipa 2018

Tesis presentada a la facultad de Ciencias Naturales y Formales de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa para optar el título de Licenciada en Física

Asesor: **Msc. Juan Ernesto Palo Tejada**

1. Peliculas Delgadas 2. Dip Coating 3. Dióxido de Estaño
4. Caracterización de Difracción de Rayos X (DRX)

FICHA DE APROBACIÓN

CONSTRUCCIÓN DE UN EQUIPO DIP COATING, DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS DE SnO_2 POR LA TÉCNICA DE RECUBRIMIENTO POR INMERSIÓN

Guillén Baca Yessy Bertha

Tesis presentada a la facultad de Ciencias Naturales y Formales de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa para optar el título de Licenciada en Física

JURADO EXAMINADOR

_____

Dr. Jorge Sabino Ayala Arenas
Presidente

_____

Lic. Ronald Marco Pastor Rodríguez
Secretario

_____

Lic. Amador Jorge Gonsalez Vásquez
Integrante

Fecha de Aprobación: Arequipa 27 de marzo del 2017

Dedico este trabajo a Dios, a mis padres Apolonio y Elena, quienes confiaron en mí, dándome fuerza y ánimo para culminar este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de manera muy especial a Dios y cada uno de los integrantes de mi familia por el apoyo incondicional y desinteresado.

Quiero expresar mi agradecimiento a mi asesor de tesis, el Msc. Juan Ernesto Palo Tejada, por su gran aporte al trabajo desarrollado en esta tesis, por haber estado disponible para ayudarme siempre que se lo he pedido, y por haberse esforzado en enseñarme en qué consiste la investigación.

También quiero agradecerle al Lic. Alberto Montoya Portugal por su ayuda en el desarrollo en varios aspectos de éste trabajo y su aporte al conseguir algunos insumos y materiales para este trabajo.

Al Ing. Mario Blanco Cazas, Especialista en Fotointerpretación - Análisis de Rayos X – de la Universidad Mayor de San Andrés en la Paz- Bolivia, por las medidas de difracción de Rayos X, Fluorecencia y Microscopía SEM, por la interpretación de las mismas y por su ayuda en todo momento e incondicional en este tiempo de mediciones.

A la Ing. Adriana Zevallos Espinoza por su apoyo en las mediciones de Rayos X.

Al Dr. Fermín Herrera Aragón por compartir sus conocimientos y experiencias obtenidas en sus investigaciones similares a este trabajo.

Al Dr. David Pacheco por los conocimientos compartidos y agilizar algunos procesos de medición.

Al Dr. Miguel Vizcardo por los contactos hechos en la Paz, para obtener los resultados de éste trabajo.

Al Dr. Jorge Ayala Arenas por facilitarme los ambientes para realizar las experiencias de este trabajo.

Además, doy gracias a mis amigos, que tanto me han animado todo este tiempo.

Por último, les doy las gracias a todas aquellas personas que, aunque no hayan tenido que ver directamente con el trabajo realizado para esta tesis, han hecho que me sintiera a gusto entre ellos durante estos años.

INDICE GENERAL

RESUMEN **1**

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN **3**

1.1. PROBLEMA IDENTIFICADO: **5**

1.2. OBJETIVOS: **5**

1.2.1. OBJETIVO GENERAL: 5

1.2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS: 5

CAPITULO II: MARCO TEORICO **7**

2.1. PELICULAS DELGADAS **7**

2.1.1. APLICACIONES DE LAS PELÍCULAS DELGADAS 7

2.1.2. TÉCNICAS DE FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS 9

2.2. TÉCNICA DE DIP- COATING **10**

2.3. SEMICONDUCTORES **13**

2.3.1. TEORIA DE BANDAS 13

2.3.2. SEMICONDUCTORES DIRECTOS E INDIRECTOS 14

2.3.3. SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS O PUROS: 15

2.3.4. SEMICONDUCTORES EXTRÍNSECOS O IMPURIFICADOS 16

CAPITULO III: EQUIPO DIP COATING **18**

3.1. ASPECTOS GENERALES **18**

3.1.1. MOTOR DE PASOS: 20

3.1.2. SENSORES DE TEMPERATURA PARA EL PRE SECADO 24

3.1.3. TERMOCUPLAS 30

3.1.4. SENSORES OPTICOS: 33

3.2. HARDWARE DEL DIPOSITIVO DIP-COATING **38**

3.2.1. DISEÑO MECÁNICO: 38

3.2.2. DISEÑO ELECTRÓNICO: 43

3.3. SOFTWARE **47**

3.3.1. PASOS DEL FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO: 47

3.3.2. DIAGRAMA DE FLUJO 48

3.3.1. PROGRAMACIÓN DESDE LA COMPUTADORA: 50

CAPITULO IV: MATERIALES Y MÉTODOS 52

4.1. DIÓXIDO DE ESTAÑO (SNO_2) 52

4.1.1. ESTRUCTURA DEL CRISTAL Y LOS PARÁMETROS DE RED: 53

4.2. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN 54

4.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X 54

4.2.2. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX) 59

4.2.3. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO 60

CAPITULO V: RESULTADOS 63

5.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y SOLUCIÓN DE SnO_2 63

5.2. RECUBRIMIENTO DE LAS PELICULAS 64

5.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X 65

5.3.1. MUESTRA EN SUSTRATO SIN DEPOSITAR LA SOLUCIÓN DE SnO_2 66

5.3.2. MUESTRA 01- 300 66

5.3.3. MUESTRA 01-400 66

5.3.4. MUESTRA 02- 400 67

5.3.5. MUESTRA 03-400 68

5.3.6. MUESTRA 01-500 69

5.3.7. MUESTRA 02-500 70

5.3.8. MUESTRA 01 – 600 71

5.4. FLUORESCENCIA DE RX 72

5.4. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) 75

CONCLUSIONES 77

SUGERENCIAS 79

REFERENCIAS 80

APENDICE 83

APENDICE A: CALCULOS DE CONVERSION PARA LA TERMOCUPLA 83

APENDICE B: CIRCUITO ELECTRÓNICO GENERAL 88

APENDICE C: DIAGRAMAS DE PISTAS Y COMPONENTES, ARRIBA - ABAJO89

APENDICE D: PROGRAMACIÓN GENERAL EN C++ 90

APENDICE E: CALCULOS PARA HALLAR LA VELOCIDAD DE INMERSIÓN Y EXTRACCIÓN. 94

APENDICE F: DATOS DE LA PELÍCULA 02-500 ……...96

APENDICE G: PROCESO DE FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO DIP COATING 101

APENDICE H: FOTOS 102

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Secuencia normal de pasos para motores unipolares 23

Tabla 2: Secuencia de tipo wave drive de pasos para motores unipolares 23

Tabla 3: Secuencia del tipo medio paso para motores unipolares 24

Tabla 4: Tipos de Termocuplas.....32

Tabla 5: *Temocupla tipo K: grados Celsius - milivoltios* 32

Tabla 6: Características técnicas del Fototransistor MOC70T3.....35

Tabla 7: Rango de funcionamiento del fototransistor 35

Tabla 8: Programación en el Computador a través del HyperTerminal 51

Tabla 9: Muestras de películas obtenidas.....65

Tabla 10: Resultados DRX para la muestra 01-400 67

Tabla 11: Resultados DRX para la muestra 02-400 68

Tabla 12: Resultados DRX para la muestra 03-400 69

Tabla 13: *Resultados DRX para la muestra 01-500* 70

Tabla 14: Resultados DRX para la muestra 02-500 70

Tabla 15: *Resultados DRX para la muestra 01-600* 71

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Detalle de los patrones de flujo 10

Figura 2: *Proceso de inmersión y extracción de la Película* 12

Figura 3: Representación esquemática del diagrama de bandas de un semiconductor ... 14

Figura 4: Semiconductores directos e indirectos 15

Figura 5: *Un electrón libre y un hueco producido por la ionización térmica*..... 16

Figura 6: Estructura de bandas de un semiconductor con impurezas tipo n 17

Figura 7: Estructura de bandas para un semiconductor con impurezas tipo p 17

Figura 8: ND-DC Dip Coater (Equipo Comercial)..... 18

Figura 9: Motor de pasos Unipolar 20

Figura 10: a)Motor bipolar ; b) Motor unipolar 22

Figura 11: Conexión para un motor de pasos..... 22

Figura 12: Efecto Seebeck en un termopar..... 24

Figura 13: Efecto Peltier 26

Figura 14: Efecto Thompson 27

Figura 15: Termocupla tipo K 30

Figura 16: Termocupla tipo J..... 31

Figura 17: *Símbolo del fototransistor NPN*..... 34

Figura 18: Esquema de conexión del Dispositivo MOC70T3..... 35

Figura 19: Posiciones de los fototransistores MOC70T3..... 37

Figura 20: Planchas de Acero 38

Figura 21: Ángulos de aluminio para las esquinas 38

Figura 22: Placa de acero - intermedio..... 39

Figura 23: Lámparas y su Soporte 39

Figura 24: Pinza de Acero – Sujetador de sustratos 40

Figura 25: Eje Tornillo..... 40

Figura 26: Cubo de Poleamida, guía para el eje de lámparas..... 41

Figura 27: Finales de Carrera 42

Figura 28: Motor de pasos y el sistema de unión al tornillo 42

Figura 29: Equipo Dip Coating 43

Figura 30: Caja electrónica 44

Figura 31: *Circuito Electrónico de Temperatura* 45

Figura 32: *Diagrama de Bloques del Circuito General* 45

Figura 33: *Diagrama de Flujo del Circuito General* 49

Figura 34: Casiterita 52

Figura 35: Estructura tipo Rutilo 53

Figura 36: Estructura de Anatasa 54

Figura 37: Difracción de Rayos X en un cristal 55

Figura 38: Equipo Difractómetro de Rayos X 57

Figura 39: Picos de RX en la casiterita 58

Figura 40: Espectrómetro de fluorescencia de rayos X 59

Figura 41: Interacción de un haz de electrones sobre la superficie de una muestra 61

Figura 42: Microscopio Electrónico de Barrido 62

Figura 43: *Ruta de preparación de la solución* 63

Figura 44: DRX - Muestra en sustrato sin depositar 66

Figura 45: DRX - Muestra 01 -300 66

Figura 46: DRX - Muestra 01-400 67

Figura 47: DRX - Muestra 02 -400 68

Figura 48: RX - Muestra 03 – 400 68

Figura 49: RX - Muestra 01 – 500 69

Figura 50: RX - Muestra 02 - 500 70

Figura 51: RX - Muestra 01 - 600 71

Figura 52: Fluorescencia de Rayos X de la muestra 01-300 72

Figura 53: *Fluorescencia de Rayos X de la muestra 01-400* 72

Figura 54*: Fluorescencia de Rayos X de la muestra 02-400* 73

Figura 55*: Fluorescencia de Rayos X de la muestra 03-400* 73

Figura 56: *Fluorescencia de Rayos X de la muestra 01-500* 73

Figura 57*: Fluorescencia de Rayos X de la muestra 02-500* 74

Figura 58: *Fluorescencia de Rayos X de la muestra 01-600* 74

Figura 59: Imágenes SEM de la Muestra 02 – 400 75

Figura 60: Imágenes SEM de la Muestra 01 – 500a 75

Figura 61: *Imágenes SEM de la Muestra 01 – 500b* 76

Figura 62: Imágenes SEM de la Muestra 01 – 600 76

RESUMEN

Con el fin de estudiar diferentes aplicaciones en la tecnología de películas delgadas, se construyó un equipo para la obtención de películas, en nuestro caso de SnO_2. Esta tesis incluye el diseño del equipo, construcción mecánica, construcción electrónica, software, pruebas de funcionamiento, preparación de solución, preparación de muestras, recubrimiento de películas, tratamiento térmico y caracterización del material obtenido.

El equipo de Dip-Coating construido en la escuela de Física fue diseñado tomando como referencia el equipo comercial Nadetech Dip-Coater ND-DC (Nadetech Innovations, 2016) porque los costos de adquisición, operación y mantenimiento son elevados.

La solución de SnO_2 preparada con el método de precursores poliméricos que fue preparada en los laboratorios de la Universidad de Brasilia proporcionado por el Dr. Fermín Herrera (Herrera, 2011).

Se hizo la preparación de los sustratos (lámina de vidrio rectangular de color transparente) con ácido clorhídrico (HCl) y agua destilada.

La extracción de las películas en la solución se realizó a una velocidad de inmersión de 0.82 mm/s y una velocidad de extracción de 0.08 mm/s y temperatura de pre secado para todas las muestras de 60°C. Para aislar contaminantes del ambiente con los recubrimientos que se estén realizando se ha construido una caja de acero y vidrio para proteger la solución en los procesos a realizar.

Se hicieron muestras con 10 y 23 inmersiones con tratamientos térmicos a 300, 400, 500 y 600°C durante una hora por muestra.

Las medidas de difracción de rayos X muestran la formación de una única fase tetragonal tipo rutilo en todas las muestras observándose una disminución de la largura a media altura por el número inmersiones y temperatura de tratamiento. La película con mejores características en los picos formados es en la de 23 inmersiones con tratamiento térmico de 500ºC.

En el análisis por fluorescencia de RX se observa el Sn en el material en todas las películas.

También analizaron las muestras por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y se observan ligeros figuras geométricas en los cristales depositados porque las capas depositadas sobre el sustrato son muy delgadas.

Entonces se puede notar que el Equipo Dip Coating construido es útil para seguir haciendo deposiciones de películas delgadas para diferentes aplicaciones, con diferentes sustratos y soluciones.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

El estudio de materiales nanoestructurados son de interés actual en diferentes áreas del conocimiento y de la tecnología, siendo estas las componentes esenciales para el mercado del futuro donde sistemas nanométricos (1nm=10^{-9}m) desempeñarán funciones específicas. Una de estas tecnologías son las Películas Delgadas. (Casella, 2015)

La preparación de materiales en forma de películas delgadas ha sido objeto de un gran número de investigaciones debido a su enorme interés tecnológico. Los enormes avances de la última década hacen cada vez más complicado satisfacer las demandas que exige el diseño de nuevos dispositivos. Existen procesos que finalmente determinarán la estructura, morfología y los que, a su vez, condicionan las propiedades de las capas (Albella, 2003). Asimismo, otros aspectos tales como la interacción de la película con el sustrato, las modificaciones sufridas por la capa debido a su exposición a la atmósfera, su estabilidad térmica, el nivel de impurezas que incorporan o el coste del proceso de fabricación, son aspectos que determinarán las posibles aplicaciones del material. En este proyecto se propone una forma de obtener películas delgadas a un bajo costo.

La películas delgadas se utilizan para la fabricación de catalizadores, descontaminadores de aire y aguas (Tirado et. al., 2014), filtros para la fabricación de sensores (Tirado et. al., 2011), fotovoltaicas de película delgada (Rey, et. al., 2012).

Una de las aplicaciones de importancia para el estudio del medio ambiente es el conocimiento de los diferentes gases que pueden ser nocivos para nuestra salud (Herrera, 2011).

Con este objetivo, el SnO_2 es uno de los materiales más investigados actualmente por su bajo costo y posee una gran capacidad de detección de gases reductores. Actualmente, gran parte de la investigación está dirigida a la búsqueda del incremento de la sensibilidad, selectividad y estabilidad de estos materiales

(Delgado,2002.). El SnO_2 es un semiconductor ampliamente estudiado para potenciales aplicaciones como sensores de gas (Bahrami et. al., 2008) ya que presenta una conductividad eléctrica variante cuando es sometido a un determinado gas, esta propiedad se debe a que en su superficie se produce procesos de óxido reducción variando la cantidad de electrones libres en la banda de conducción.

Con la finalidad de producir selectividad a diferentes gases es posible dopar el semiconductor con metales de transición como Fe, Co y Ni (Herrera, 2010), en catálisis para oxidación de hidrocarburos. Además de variar la conductividad eléctrica en sistemas manométricos de SnO_2 dopado con Fe la magnetización también cambia, pudiendo producir una nueva generación de sensores magnéticos donde la señal medida sería en vez de la resistencia eléctrica la magnetización (Punnoose, 2006). Este sistema presenta muchas más ventajas que los sensores eléctricos tradicionales ya que no existiría problemas de corrosión por el tiempo en los contactos, principal problema de este tipo de sistemas. Además, que su producción es mucho más económica que los sensores tradicionales.

Es por ello que en este trabajo se propone la elaboración de Películas de SnO_2 con el método de Dip Coating, recubriendo los sustratos con un equipo construido en la Escuela de Física. Presenta características particulares y diferentes a las comerciales, como lámparas de pre secado que actúan después de cada inmersión y por cada recubrimiento y las velocidades durante la inmersión pueden cambiar.

1.1. PROBLEMA IDENTIFICADO:

Durante los últimos años, la preparación de materiales en forma de películas delgadas ha sido objeto de un gran número de investigaciones debido a su enorme interés tecnológico. Los enormes avances de la última década hacen cada vez más complicado satisfacer las demandas que exige el diseño de nuevos dispositivos.

Existen procesos que finalmente determinarán la estructura, morfología y los que, a su vez, condicionan las propiedades de las capas. Asimismo, otros aspectos tales como la interacción de la película con el sustrato, las modificaciones sufridas por la capa debido a su exposición a la atmósfera, su estabilidad térmica, el nivel de impurezas que incorporan o el coste del proceso de fabricación, son aspectos que determinarán las posibles aplicaciones del material.

En nuestros laboratorios de la Escuela Profesional de Física-UNSA no contamos con sistemas ni procedimientos de deposición de películas delgadas lo cual se pretende solucionar mediante el presente trabajo.

1.2. OBJETIVOS:

1.2.1. OBJETIVO GENERAL:

Construcción de un equipo Dip Coating, Deposición y caracterización de películas de SnO_2 por la técnica de recubrimiento por inmersión

1.2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS:

- Estudio de deposición Dip Coating
- Diseño del Equipo
- Construcción del Equipo
- Ensayos del funcionamiento del Equipo
- Estudio y preparación de las soluciones y concentraciones.
- Ensayos preliminares de deposición.
- Deposición de una película delgada de SnO_2

- Caracterización de las películas obtenidas con difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rx y Microscopía de Barrido SEM

1.3. METODOLOGÍA:

Investigación experimental

1.4. RESULTADOS ESPERADOS:

Se espera obtener las películas con la técnica de recubrimiento por inmersión, con el equipo construido (Dip Coating), que el SnO_2 se cristalice y hayan sido adheridas al sustrato de vidrio

CAPITULO II

MARCO TEORICO

2.1. PELICULAS DELGADAS

Se llama películas delgadas a la capa depositada en un sustrato en el rango de fracciones de nanómetro hasta varios micrómetros de espesor.

Se puede determinar los límites del espesor, para que un material sea considerado como 'película delgada' en donde se debe tener en cuenta ciertas características como: conductividad, transparencia óptica de luz, dureza, etc. e incluso la temperatura es importante para ciertas propiedades. En un gran número de casos el límite de espesor puede estar en el orden de las decenas y centenas de nanómetros, mientras que en otros puede estar muy por encima de la micra (Albella, 2003).

2.1.1. APLICACIONES DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

Las aplicaciones de las películas delgadas, mayormente podemos observarlos en los campos tecnológicos que aparecen en muchos aspectos de nuestra vida cotidiana, por su relevancia tenemos los siguientes:

- En la fabricación de máquinas, motores y herramientas de corte, para aumentar su dureza y su resistencia al descaste, evitar la corrosión y el deterioro térmico de piezas sujetas a desgaste brocas, fresas, rodamientos, engranajes, sierras, pistones, turbinas, etc.

- En la fabricación de componentes ópticos (lentes, espejos, filtros, vidrios planos, etc.), para mejorar las propiedades de reflexión y transmisión de luz de los mismos y evitar su corrosión atmosférica.

- En la fabricación de dispositivos electrónicos de estado sólido (transistores, memorias, condensadores, resistores, superconductores, diodos, fotodiodos,…), que constituyen la base de la electrónica.

- En la construcción de superficies bidimensionales, para el almacenamiento magnético de datos y sensores de campo magnético.
- En la fabricación de celdas fotovoltáicas y colectores térmicos solares, para el aprovechamiento de la energía solar.
- En la fabricación de pantallas (monitores), para la comunicación visual entre humanos y entre estos y sus máquinas.
- En la fabricación de sensores (químicos, luminosos, acústicos,…), para modificar su sensibilidad, selectividad y velocidad de respuesta.
- Para la modificación de la apariencia estética (color, brillo) de elementos ornamentales y de consumo, para hacerlos más atractivos.
- Para regular la capacidad de mojado por líquidos hidrofilicidad o hidrofobicidad, en la obtención de supercies autolimpiables (fachadas, vidrios de ventana, parabrisas, espejos...) y tejidos.
- Para regular la adhesión celular biocompatibilidad , en la superficie de prótesis quirúrgicas dentales, de cadera, de rodilla, cardíacas, abdominales

(Espinós J.P., 2010)

- Recubrimientos para empaquetamiento de alimentos y botellas de líquidos (para evitar la difusión de humedad, acción de la luz, etc.)

La variedad de materiales utilizados en películas delgadas utilizadas para cubrir esas necesidades es también múltiple como silicio, carbono aluminio, etc., hasta compuestos binarios y temarios de diferente naturaleza, tales como los óxidos nitruros, carburos, siliciuros, niobatos, titanatos, etc. cada uno de ellos con su particular estructura y propiedades. En todos ellos, las propiedades particulares dependen mucho del proceso y las condiciones empleadas en la deposición. (Albella, 2003)

2.1.2. TÉCNICAS DE FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

Las aplicaciones obtenidas para Películas Delgadas dependen de ciertas características que se obtienen con diferentes técnicas. Según la aplicación estaremos ante una técnica de película delgada o gruesa. Por ello, y como criterio más generalizado, se consideran a valores de espesor ≤ 1μm incluidos en la denominación “película delgada”.

Básicamente las tecnologías de las deposiciones son o puramente físicas o puramente químicas.

2.1.2.1. Métodos Físicos

- Evaporación (al vacío, reactiva, por haces de electrones,…)
- Epitaxia de haces moleculares (MBE, «Molecular Beam Epitaxy»).

2.1.2.2. Métodos Físico-químicos

- «Sputtering» (de diodo, reactivo, de polarización, magnético,...).
- Procesos de plasma (multimagnético, MIBERS, ECR, ablación).
- Procesos térmicos de formación (oxidación, nitruración, polimerización,...).

2.1.2.3. Métodos Químicos en Fase Gaseosa

- Deposición química en fase vapor (CVD) (MOCVD, APCVD, LPCVD, PHCVD, LCVD, PECVD).
- Epitaxia en fase vapor (VPE, «Vapour Phase Epitaxy»).
- Implantación iónica.

2.1.2.4. Métodos Químicos en Fase Líquida

- Electrodeposición (anelectrolítica, anodización, por desplazamiento, por reducción, electroforética,...).
- Epitaxia en fase líquida (LPE, «Liquid Phase Epitaxy»).
- Técnicas mecánicas (**inmersión**, centrifugación, pulverización,...).

(Nieto, et. al., 1994)

2.2. TÉCNICA DE DIP- COATING

Este proceso se divide en varias etapas: inmersión, comienzo del proceso, deposición, drenaje (o escurrimiento) y evaporación (Figura 1).

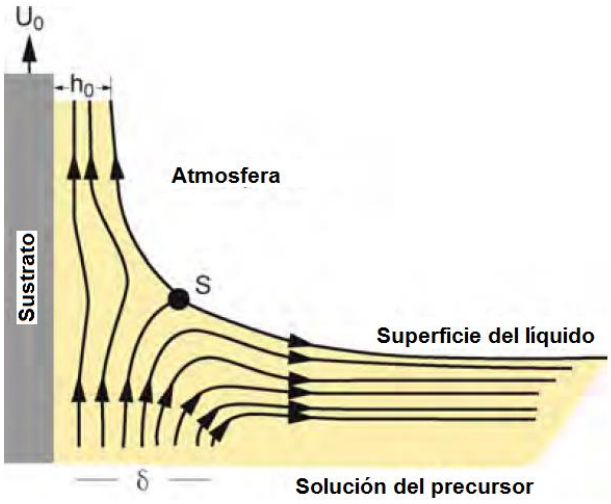


Figura 1: *Detalle de los patrones de flujo (líneas de corriente) Durante el proceso de recubrimiento por inmersión. U_0 es la velocidad de extracción, S es el punto de estancamiento, δ la capa límite y h_0 es el espesor de la película de fluido arrastrado sobre el sustrato*

El substrato móvil se introduce y se extrae de la solución a una velocidad constante (U), provocando un arrastre de líquido por parte de la capa límite del substrato hasta que alcanza la región de deposición, en la cual la capa límite se divide en dos; la capa interna se dirige hacia arriba con el substrato, mientras la capa externa retorna a la solución. El espesor de la película depositada se relaciona con la posición de la línea divisoria aerodinámica entre las dos capas móviles hacia arriba y abajo. Tanto el espesor como la

posición de la línea aerodinámica son función de la competencia entre seis fuerzas que intervienen en el proceso:

- El retardo viscoso al arrastre del líquido respecto al substrato móvil.
- La fuerza de la gravedad.
- La fuerza resultante de la tensión superficial en el menisco curvo cóncavo.
- La fuerza de inercia de la capa límite de líquido llegando a la región de deposición.
- El gradiente de tensiones superficiales.
- La presión de unión/desunión, muy importante en el caso de películas cuyo espesor sea < 1µm

Cuando la viscosidad del líquido (η) y la velocidad del substrato (U) son suficientemente altas para disminuir la curvatura del menisco, entonces el espesor de la película depositada (h) es el grosor resultante del balance del retardo viscoso (αηU/ρ) y la fuerza de gravedad (ρ.g.h):

$$h = c_1(\eta U / \rho g)^{1/2} \qquad (1)$$

Cuando la velocidad del substrato y la viscosidad del líquido no son suficientemente altas, el balance se rige por la relación entre el retardo viscoso y la tensión superficial líquido-vapor (Y_{LV}):

$$h = 0.94(\eta U)^{2/3} Y_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2} \qquad (2)$$

siendo este caso el más generalizado en el proceso sol-gel (ruta química que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos que consta del mezclado, gelificación, envejecimiento, secado y sinterizado) . La composición de la solución líquida no se debe afectar por la evaporación. En general, una velocidad menor del substrato rinde películas más delgadas y en ellas, se produce un solapamiento de las etapas de deposición y de pre secado. A causa de las continuas condensaciones que se siguen produciendo durante la formación de la lámina en el proceso sol-gel, las velocidades de condensación

y evaporación van a ser las que dicten la mayor o menor extensión del entrecruzamiento entre las distintas cadenas, proceso que siempre va ligado a las etapas de deposición y desecación (o drenaje). Estos factores, unidos a las fuerzas de Van der Waals y a la presión capilar, son los que influyen en el secado de las películas. (Brinker, Hurt., 1994)

Lo más importante del recubrimiento por inmersión es el proceso de elaboración, que consta de los siguientes pasos indicados en la figura 2:

1) Sumergir la base en la solución
2) Hundir la base perpendicular a la solución y esperar a que la superficie de la solución para mantener la calma
3) Jalar hacia arriba de la base a la velocidad Ciertos perpendicular a la superficie de la solución. Las partículas objetivo se alinean con regularidad para la fluxión de fuerza capilar y la evaporación
4) El espesor puede ser controlado por la velocidad de paso 3 o la concentración de la solución.

(E-Flex, 2016)

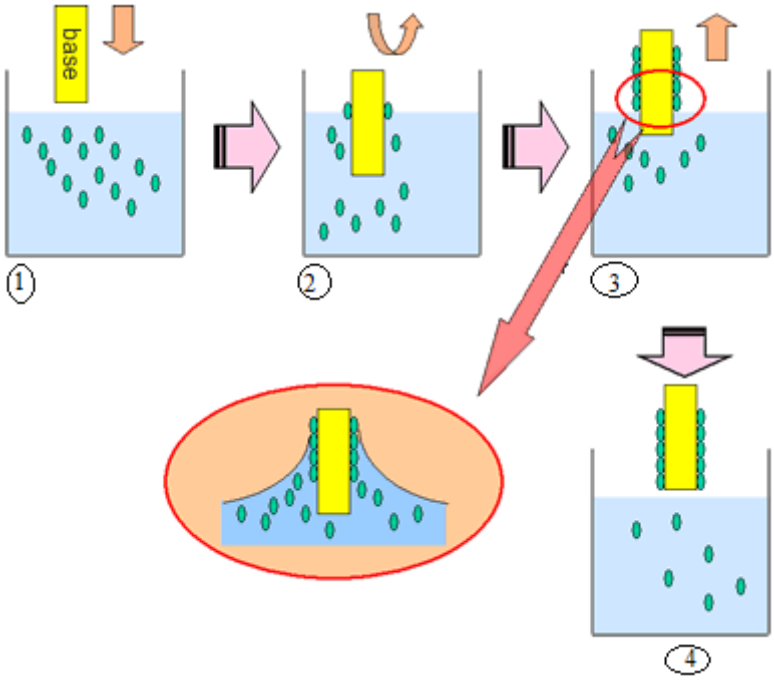


Figura 2: *Proceso de inmersión y extracción de la Película (E-Flex, 2016)*

Si se elabora demasiado rápido la capa será más delgada de lo esperado y tendrá un mal afecto en el próximo proceso de pre secado. Para evitar este problema, el equipo de recubrimiento debe controlar la velocidad lenta y constante de inmersión y extracción para hacer que la película delgada tenga el espesor preciso y fijo en la superficie.

2.3. SEMICONDUCTORES

Un semiconductor es un material aislante que, cuando se le añaden ciertas sustancias o en un determinado contexto, se vuelve conductor. Esto quiere decir que, de acuerdo a determinados factores, el semiconductor actúa a modo de aislante o como conductor. Son considerados, parte activa para el desarrollo de dispositivos, tales como: electrónicos y opto-electrónicos, entre otros, que son indispensables en el avance tecnológico (Pérez et. al., 2014).

Los elementos ideales de los semiconductores son el silicio (Si) y germanio (Ge), localizados en el grupo IVA de la tabla periódica. Estos elementos poseen una estructura cristalina que los hacen muy especiales e interesantes a nivel básico y aplicado. Por otro lado, los compuestos con elementos químicos de los grupos III – V, IV – VI y II – VI, se denominan compuestos semiconductores ínter metálicos.

2.3.1. TEORIA DE BANDAS

Dos niveles distintos de energía aparecen como consecuencia de la energía de enlace entre los electrones y los átomos. El menor nivel energético que posee el electrón correspondiente a su estado básico, esto es, cuando el electrón se encuentra ligado al átomo. Al ganar energía térmica el electrón, puede romperse el enlace y convertirse en un electrón libre. Pero no puede alcanzar energías intermedias entre estos dos estados, es decir, o está ligado y posee su energía menor o básica, o está libre y posee una energía mínima superior. Esta brecha de energía entre la energía menor y el mínimo de energía necesaria para que el electrón se considere libre se denomina banda de energética prohibida o como comúnmente se denomina en inglés "band

gap". El ancho de la banda prohibida es la brecha de energía mínima necesaria para que un electrón pase de su estado básico, ligado por el enlace covalente al átomo, a un estado libre donde participa en la conducción eléctrica. En la banda prohibida, el nivel de energía inferior es el máximo de la banda de valencia, en tanto el nivel de energía superior corresponde al borde inferior o mínimo de la banda de conducción, tal como se muestra en la figura 3.

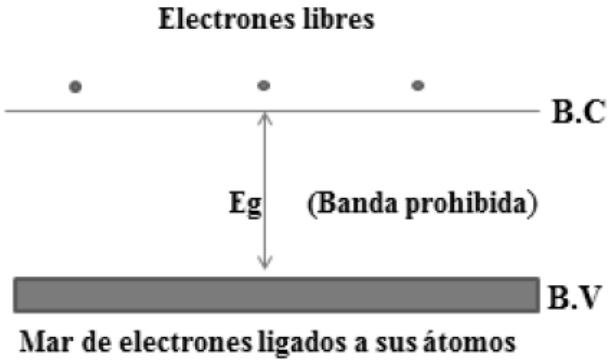


Figura 3: *Representación esquemática del diagrama de bandas de un semiconductor*

2.3.2. SEMICONDUCTORES DIRECTOS E INDIRECTOS

Otra particularidad importante en los semiconductores es la posición relativa de los máximos y mínimos de las Bandas de Valencia (BV) y Bandas de Conducción (BC), respectivamente con respecto al eje del vector de onda k.

Los semiconductores directos son cuando la posición del máximo de la BV y el mínimo de la BC están localizados sobre el eje k=0, el electrón puede efectuar un salto desde BC y caer a un estado vacío en la BV, en esta acción el electrón libera energía emitiendo un fotón de energía igual a la energía del ancho de la brecha. Un ejemplo de estos materiales, son: GaAs, ZnSe y ZnO, entre otros.

Los semiconductores indirectos se dan cuando el mínimo de la BC no coincide con el eje k = 0, en estas circunstancias un electrón que está localizado en el mínimo de BC no cae directamente a la de valencia, lo cual implica un cambio en k, la diferencia de energía a

asociada a la diferencia de k, generalmente es liberada y absorbida por la red emitiendo un fonón. Este tipo de semiconductores son conocidos como conductores indirectos. Un ejemplo de estos, es el Si y Ge entre otros (Kittel, 2003). La representación geométrica de este modelo de bandas y proceso se puede ilustrar en la Figura 4.

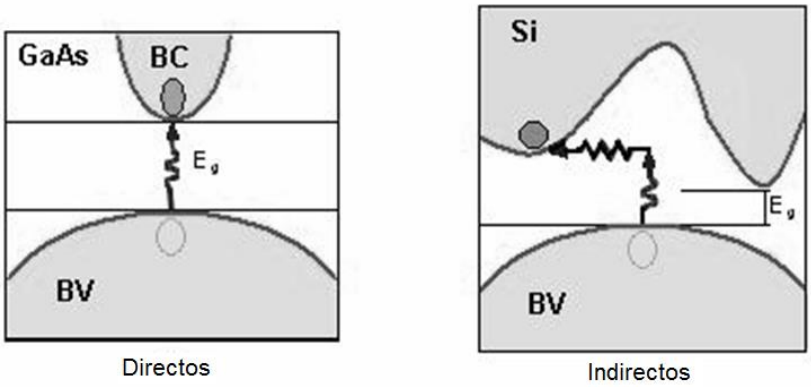


Figura 4: *Semiconductores directos e indirectos*

2.3.3. SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS O PUROS:

Son cristales que, a través de enlaces covalentes entre los átomos, desarrollan una estructura de tipo tetraédrico a temperatura ambiente, estos cristales tienen electrones que absorben la **energía** que necesitan para pasar a la BC, quedando un hueco de electrón en la BV. (Perez et. al., 2016)

En el cero absoluto, el semiconductor es un aislante ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas. A temperaturas más altas, algunos electrones de la BV pueden promocionarse a la BC a través de la brecha prohibida, quedando unos estados vacíos en la BV que contribuyen a la conducción y se comportan como partículas cargadas positivamente denominadas huecos. Los electrones en BC son libres de moverse debido a los muchos estados de energía disponibles. Al aumentar la temperatura aumenta el paso de electrones a BC y con ello aumenta también la conductividad eléctrica del material. Cuando el electrón en BC y el hueco en BV son creados por excitación se llaman par electrón-hueco. Un semiconductor intrínseco es aquel en el que los huecos y los electrones se crean exclusivamente mediante excitación

térmica a través de la brecha prohibida de energía. La concentración de electrones y huecos siempre debe ser las mismas, ya que la excitación térmica de un electrón origina sólo un hueco, es decir todo el cristal es conformado por la distribución periódica de solo una especie química (Kittel, 2003). La situación es representada en la figura 5.

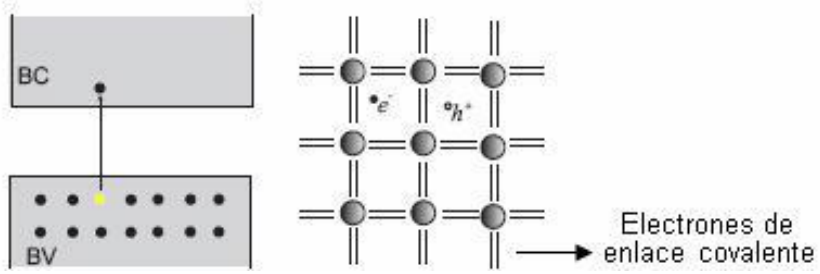


Figura 5: *Un electrón libre y un hueco producido por la ionización térmica de un electrón que originalmente se encontraba en un enlace covalente* (Mckelvey, 1976).

2.3.4. SEMICONDUCTORES EXTRÍNSECOS O IMPURIFICADOS

Son semiconductores intrínsecos a los que les agregan impurezas para lograr su dopaje (así se conoce el resultado del **proceso** que se lleva a cabo para modificar las propiedades eléctricas de un semiconductor). (Perez, et.al., 2016).

El efecto de introducir estas impurezas en la red del material huésped es la creación de niveles adicionales en las bandas de estados electrónicos (BEE) y generalmente en la brecha de banda prohibida (Mckelvey, 1976). Es muy usual que a un semiconductor se le introduzca pequeñas cantidades de elementos puros tales como P, As, y Sb entre otros. Los niveles de energía introducidos son muy cercanos a BC en el Ge y Si, y si estos niveles se llenan con electrones a 0 K y a una pequeña variación en la energía térmica, hace que los electrones pasen a localizarse en BC. Cerca de la temperatura de 50 – 150 K, todos los electrones de la banda en el nivel del elemento denominado impurezas son “donados” a BC, por ello se denomina nivel donador. Como existen más electrones que huecos, a estos cristales se les

denomina semiconductores tipo *n,* como se muestra en la figura 6. *(*Mckelvey, 1976).

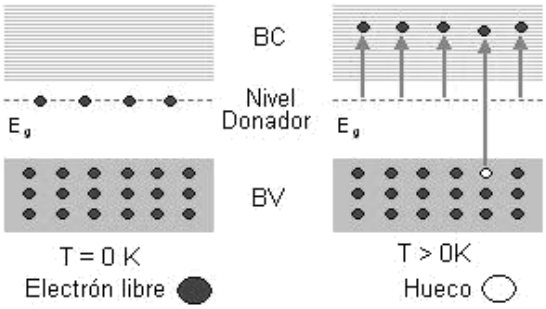


Figura 6: *Estructura de bandas de un semiconductor con impurezas tipo n*

Pero cuando se adiciona al semiconductor pequeñas cantidades de impurezas del grupo IIIA (B, Al, Ga, In) los niveles de energía del elemento adicionado son muy cercanos a la banda de valencia en Ge y Si, estos niveles están vacíos a 0 K, y una pequeña energía térmica puede promocionar electrones de BV dentro del nivel de impurezas dejando huecos en BV, como para este caso el nivel de impurezas acepta electrones de la BV, se denomina nivel aceptor. Para este caso, se tiene más huecos que electrones, a estos cristales se les denomina semiconductor tipo *p* (Mckelvey, 1976). La representación de estos casos descritos se muestra en la Figura 7.

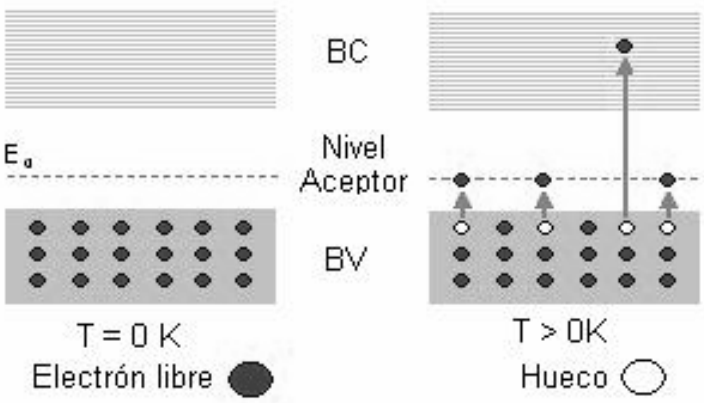


Figura 7: *Estructura de bandas para un semiconductor con impurezas tipo p (Mckelvey, 1976).*

CAPITULO III

EQUIPO DIP COATING

3.1. ASPECTOS GENERALES

Se ha diseñado y construido un Equipo de Dip Coating que se usó para la deposición de películas delgadas. El equipo cumple con los requerimientos necesarios para las funciones de inmersión y extracción de los sustratos en la solución determinada. Tiene diferentes características de funcionamiento donde se controla la velocidad de inmersión y extracción, temperatura de pre secado, cantidad de inmersiones a su vez cuenta con tres sujetadores que permite realizar tres muestras simultáneas.

El diseño de nuestro equipo está basado en equipos comerciales, como el *Nadetech Dip-Coater ND-DC*, mostrado en la figura 8, que tiene un rango de movimiento vertical de 75, 150 o 300 mm, lo que lo hace ideal para la inmersión de los sustratos en un rango de tasas de sumersión, que ofrece una versatilidad de establecer las secuencias de inmersión. El equipo se acompaña de una interfaz intuitiva y fácil de usar, software basado en Windows para la programación de las secuencias de inmersión (Nadetech, 2016).

Figura 8: ND-DC Dip Coater (Equipo Comercial)

En la construcción mecánica de nuestro equipo, inicialmente se hicieron pruebas y simulaciones para observar algunas características importantes, algunas de las fotos del proceso de construcción del equipo presentado se observan en el Anexo G. A nuestro equipo Dip Coating se le hizo mejoras añadiendo algunas propiedades que no presentan los equipos comerciales tales como la caja protectora de polvos y agentes externos del ambiente, lámpara de pre secado con su sensor respectivo, tarjeta electrónica controladora independiente de la PC basada en un micro controlador y software embebido además es posible depositar tres películas simultáneamente.

Unas de las características que no están presentes en los equipos comerciales que se trabajó en nuestro software son precisamente las velocidades independientes en inmersión y extracción lo que hace que el tiempo de recubrimiento por capa sea más corta, la temperatura de pre secado para la mejor fijación de la solución en el sustrato y la cantidad de inmersiones para aumentar el grosor de las capas dependiendo de las aplicaciones en las que se pueda utilizar la película delgada.

Se construyó una tarjeta electrónica de control que permite la automatización del equipo, entre las funciones de la tarjeta están:

- El control del motor de paso.
- Sensor de Temperatura termopar tipo K .
- La lectura de los sensores ópticos de posición.
- Control de las lámparas de pre secado.

La tarjeta tiene comunicación USB con la PC lo que permite la configuración del equipo, configuración que queda grabada en la memoria de la tarjeta, de manera que cuando se realicen los procesos en distintos tiempos no habrá necesidad de volver a configurar las características utilizadas anteriormente. Los archivos de configuración se podrían salvar en la PC y recupera si hubiere el caso en que se trabaje con otras configuraciones para diferentes aplicaciones.

Se escribió un software en el lenguaje C para el control de la tarjeta electrónica (Apéndice D), en el programa se incluyen librerías para el control de motores de paso y el sistema operativo para micro controladores lo que facilita la programación especialmente en lo que es el control de procesos, el manejo y medición de tiempos, el sistema de archivos sobre EEPROM responde a "*Erasable Programmable Read Only Memory*" que traducida es memoria programable borrable de solo lectura**.**

El software de la tarjeta, se incluyó un sistema operativo RT que permite un mejor control de los periodos de inmersión y extracción de la muestra y el control de los parámetros relacionados, el sistema operativo permite también resolver todo el problema de comunicación de la tarjeta con la PC.

3.1.1. MOTOR DE PASOS:

En nuestros días los motores paso a paso tienen muchas aplicaciones; debido a que poseen una gran precisión. Esta es la característica por la que se eligió para nuestro equipo. En este apartado se describe de manera general los principios de funcionamiento de los motores paso a paso, sobre todo el motor unipolar, mostrado en la figura 9 y que fue usado para nuestro equipo Dip Coating.

Figura 9: *Motor de pasos Unipolar*

Este tipo de motores poseen cualidades especiales por el hecho de poderlos mover desde un paso hasta una secuencia interminable de pasos dependiendo de la cantidad de pulsos que se les aplique. Este paso puede ir desde pequeños movimientos de 1.8° hasta de 90°. Es por eso que este

tipo de motores son muy utilizados, ya que pueden moverse a deseo del usuario según la secuencia que se les indique a través de un microcontrolador.

Estos motores poseen la habilidad de quedar enclavados en una posición si una o más de sus bobinas está energizada o bien totalmente libres si no existe corriente alguna circulando por sus éstas. Básicamente estos motores están constituidos normalmente por un rotor sobre el que van aplicados distintos imanes permanentes y por un cierto número de bobinas excitadoras bobinadas en su estator. Las bobinas son parte del estator y el rotor es un imán permanente. Toda la conmutación (o excitación de las bobinas) deber ser externamente manejada por un controlador.

Existen dos tipos de motores paso a paso de imán permanente que son los más utilizados en robótica: unipolares y bipolares.

Los motores unipolares suelen tener 6 ó 5 cables de salida (para nuestro equipo de 6 cables) dependiendo de su conexión interna, que suelen ser comúnmente 4 cables por los cuales se reciben los pulsos que indican al motor la secuencia y duración de los pasos y los restantes sirven como alimentación al motor.

Se caracteriza por ser más simple de controlar, es por su sencillez que usamos este tipo para nuestro equipo Dip Coating. En la figura 10 podemos apreciar un ejemplo de la conexión para controlar un motor paso a paso unipolar mediante el uso de un integrado ULN2803, el cual es un arreglo de 8 transistores tipo Darlington capaces de manejar cargas de hasta 500mA.

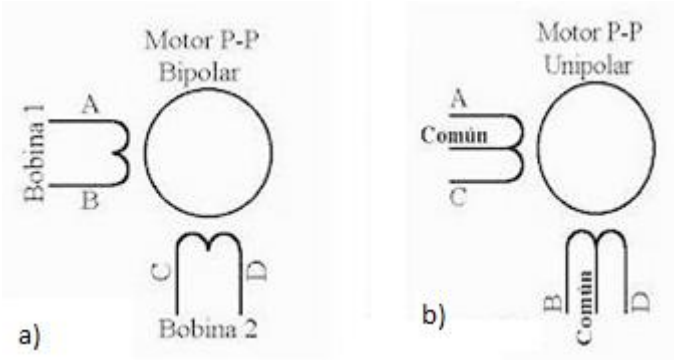


Figura 10: *a)Motor bipolar ; b) Motor unipolar*

Para el equipo construido se tuvo que usar un dispositivo IRF, porque la intensidad de corriente necesaria fue alta, con más de 1 A.

En la figura 11 tenemos la conexión para el motor de pasos unipolar, las entradas de activación (Activa A, B, C y D) pueden ser directamente activadas por un microcontrolador.

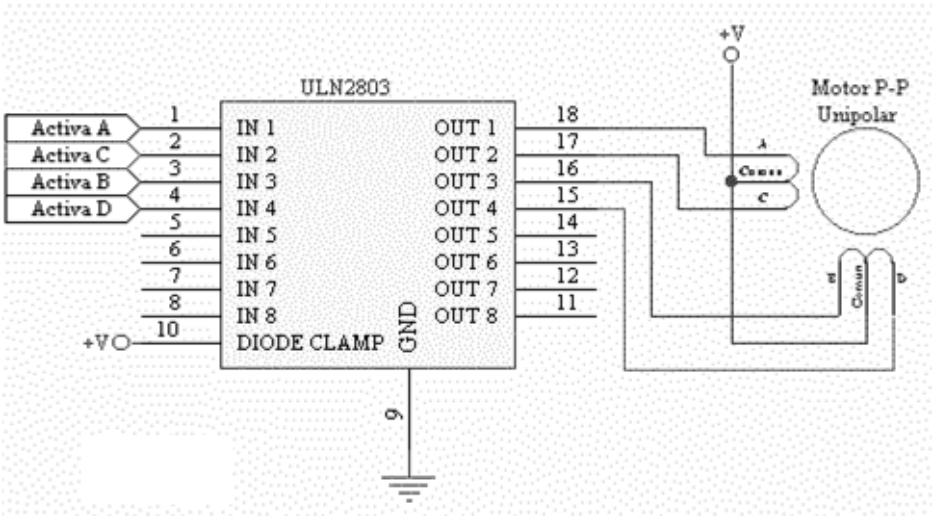


Figura 11: *Conexión para un motor de pasos*

Secuencias para manejar motores paso a paso unipolares

Existen tres secuencias posibles para este tipo de motores, las cuales se detallan a continuación. Todas las secuencias comienzan nuevamente por el paso 1 una vez alcanzado el paso final (4 u 8). Para revertir el sentido de giro, simplemente se deben ejecutar las secuencias en modo inverso.

- **3/4 Secuencia Normal**

Con esta secuencia el motor avanza un paso por vez y debido a que siempre hay al menos dos bobinas activadas, se obtiene un alto torque de paso y de retención. Razón por la que se usó en nuestro equipo. En la tabla 1 se muestran los valores de voltaje que deben suministrarse al motor para la realización de los pasos:

Tabla 1: Secuencia normal de pasos para motores unipolares

Paso	Bobina A	Bobina B	Bobina C	Bobina D
1	+V	+V	-V	-V
2	-V	+V	+V	-V
3	-V	-V	+V	+V
4	+V	-V	-V	+V

- **3/4 Secuencia del tipo wave drive**

En esta secuencia se activa solo una bobina a la vez. En algunos motores esto brinda un funcionamiento más suave, pero por otro lado al estar solo una bobina activada, el torque de paso y retención es menor. En la tabla 2 se muestran los valores que deben suministrarse al motor:

Tabla 2: *Secuencia de tipo wave drive de pasos para motores unipolares*

Paso	Bobina A	Bobina B	Bobina C	Bobina D
1	+V	-V	-V	-V
2	-V	+V	-V	-V
3	-V	-V	+V	-V
4	-V	-V	-V	+V

- **3/4 Secuencia del tipo medio paso**

En esta secuencia se activan las bobinas de tal forma que se realice un movimiento igual a la mitad del paso real. Para ello se activan primero 2 bobinas y luego 1 y así sucesivamente. En la tabla 3 se ve la secuencia completa que consta de 8 movimientos en lugar de 4.

Tabla 3: *Secuencia del tipo medio paso para motores unipolares*

Paso	Bobina A	Bobina B	Bobina C	Bobina D
1	+V	-V	-V	-V
2	+V	+V	-V	-V
3	-V	+V	-V	-V
4	-V	+V	+V	-V
5	-V	-V	+V	-V
6	-V	-V	+V	+V
7	-V	-V	-V	+V
8	+V	-V	-V	+V

3.1.2. SENSORES DE TEMPERATURA PARA EL PRE SECADO

Los sensores termoeléctricos se basan en dos efectos que, a diferencia del efecto Joule, son reversibles. Se trata del efecto peltier y del efecto Thompson.

Thomas J. Seebeck descubrió, que en un circuito de dos materiales distintos homogéneos, A y B, con dos uniones a diferente temperatura, aparece una corriente eléctrica, mostrado en la figura 12. Es decir, hay una conversión de energía térmica a energía eléctrica, o bien, si se abre el circuito, una fuerza termoelectromotriz (f.t.e.m.) que depende de los metales y de la diferencia de temperaturas de las dos uniones. Al conjunto de estos dos metales distintos con una unión firme en un punto o una zona se le denomina termopar.

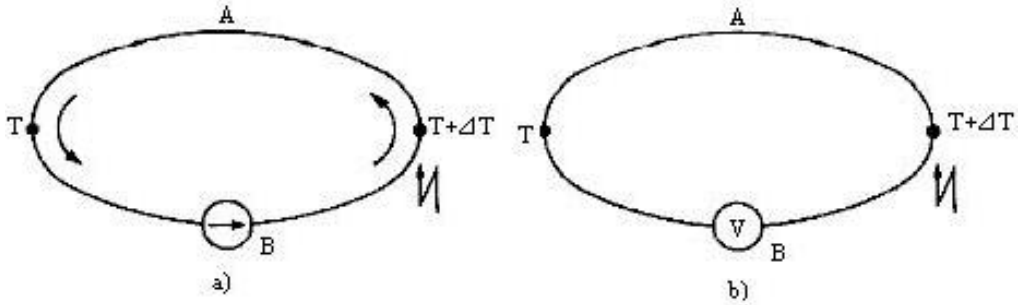


Figura 12: *Efecto Seebeck en un termopar: aparece una corriente (a) o una diferencia de potencial (b) cuando hay dos uniones a distintas temperatura.*

La relación entre la f.t.e.m., E_{AB}, y la diferencia de temperatura entre las uniones, T, define el coeficiente Seebeck, S_{AB} :

$$S_{AB} = \frac{dE_{AB}}{dT} = S_A - S_B \qquad (3)$$

Donde S_A y S_B son, respectivamente, la potencia termoeléctrica absoluta de A y B. En general, S_{AB} no es constante sino que depende de T, y suele crecer al aumentar T. Es importante notar que mientras la corriente que circula por el circuito depende de la resistencia de los conductores, en cambio la f.t.e.m. no depende ni de la resistividad, ni de la sección, ni distribución o gradiente de temperatura. Depende sólo de la diferencia de temperatura entre las uniones y de la naturaleza de los metales. Esta fuerza electromotriz se debe al efecto Peltier y al efecto Thompson.

El efecto Peltier, consiste en el calentamiento o enfriamiento de una unión entre dos metales distintos al pasar corriente por ella (Figura 13). Al invertir el sentido de la corriente, se invierte también el sentido del flujo de calor. Es decir, si una unión antes se calentaba (cedía calor), al cambiar el sentido de la corriente se enfría (absorbe calor), y si primero se enfriaba, ahora se calienta. Este efecto es reversible e independiente del contacto, es decir, de la forma y dimensiones de los conductores. Depende sólo de su composición y de la temperatura de la unión. Esta dependencia resulta ser lineal y viene descripta por el coeficiente de Peltier, π que por tener dimensiones de tensión se llama a veces “tensión Peltier”. Se define como el calor generado en la unión entre A y B por unidad de corriente (de carga positiva) que circula de B a A.

$$dQ_p = \pm \pi_{AB} I dt \qquad (4\ a)$$

Para una unión a temperatura absoluta T, se demuestra que:

$$\pi_{AB} = T(S_A - S_B) \qquad (4\ b)$$

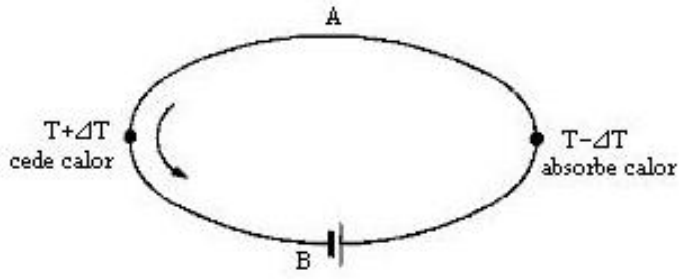


Figura 13: *Efecto Peltier al hacer circular corriente por un circuito de termopares una unión se enfría y la otra se calienta.*

El calor intercambiado por unidad de superficie en la unión es proporcional a la corriente y no a su cuadrado de la corriente.

El efecto Peltier es también independiente del origen de la corriente, que puede ser, incluso de origen termoeléctrico, como en la figura 12a. En este caso las uniones alcanzan una temperatura distinta a la del ambiente, y ello puede ser una fuente de errores.

El efecto Thompson, consiste en la absorción o liberación de calor por parte de un conductor homogéneo con temperatura no homogénea por el que circule una corriente (figura 14). El calor liberado es proporcional a la corriente, no a su cuadrado, y, por ello cambia de signo al hacerlo el sentido de la corriente. Se absorbe calor al fluir corriente del punto más frío al más caliente, y se libera cuando fluye del más caliente al más frío. En otras palabras, se absorbe calor si la corriente y el calor fluyen en direcciones opuestas, y se libera calor si fluyen en la misma dirección.

El flujo neto de calor por unidad de volumen q, en un conductor de resistividad r, con un gradiente longitudinal de temperatura dT/dx, por el que circula una densidad de corriente y, será:

$$q = i^2 r - y\sigma(dT/dx) \qquad (5)$$

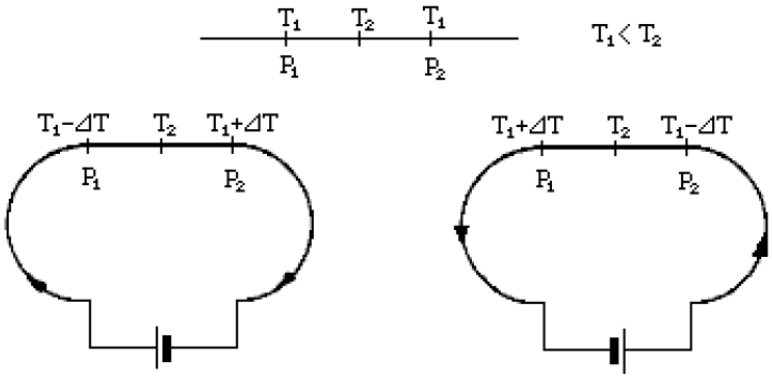


Figura 14: *Efecto Thompson al circular una corriente por un conductor homogéneo con temperaturano homogénea, se absorbe o libera calor*

.

donde σ es el denominado coeficiente Thompson. El primer término es la expresión del efecto Joule, irreversible, mientras que el segundo expresa el efecto Thompson.

Considerando de nuevo el circuito de la figura 12a, si la corriente que circula es suficientemente pequeña para poder despreciar el efecto Joule, se pueden considerar exclusivamente los efectos termoeléctricos reversibles. En este caso, la energía termoelectromotriz producida, $(dE_{AB}/dT)\Delta T$, debe coincidir con la energía térmica neta transformada. Para la situación de la figura 12, con una temperatura $T+\Delta T$ en una unión y T en la otra, el calor absorbido en la unión caliente es $\pi_{AB}(T+\Delta T)$, mientras que el calor liberado en la unión fría es $-\pi_{AB}(T)$. Por efecto Thompson, se libera en A un calor $-\sigma_{AB}(\Delta T)$. El balance energético es así:

$$(dE_{AB}/dT)\Delta T = \pi_{AB}(T+\Delta T) - \pi_{AB}(T) + (\sigma_B - \sigma_A)\Delta T \qquad (6)$$

Dividiendo ambos términos por ΔT y pasando al límite cuando ΔT tiende a 0, resulta

$$dE_{AB}/dT = d\pi_{AB}/dT + \sigma_B - \sigma_A \qquad (7)$$

Esta fórmula indica que el efecto Seebeck es, de hecho, el resultado de los efectos Peltier y Thompson, y expresa el teorema fundamental de la termoelectricidad.

Las ecuaciones (1) y (5) permiten pensar en la aplicación de los termopares a la medida de temperaturas. Si en un circuito se mantiene una unión a temperatura constante (unión de referencia), la f.t.e.m. será función de la temperatura a que esté sometida la otra unión, que se denomina unión de medida. Los valores correspondientes a la tensión obtenida con determinados termopares, en función de la temperatura de esta unión cuando la otra se mantiene a 0°C, están tabulados. El circuito equivalente es una fuente de tensión con una resistencia de salida distinta en cada rama (la de cada metal). Para cobre y constantan, por ejemplo, pueden ser 300Ω y 10Ω.

Ahora bien, la aplicación de los termopares a la medida está sujeta a una serie de limitaciones que conviene conocer de cara a su uso correcto. En primer lugar, es obvio que la temperatura máxima que alcance el termopar debe ser inferior a su temperatura de fusión. Por lo tanto, hay que elegir un modelo adecuado a los valores de temperatura a medir. También debe garantizarse que el medio donde se va a medir no ataca a ninguno de los metales de la unión.

En segundo lugar, y más difícil de ser percibido, la corriente que circule por el circuito de termopares debe ser mínima, de no ser así, dado el carácter reversible de los efectos Peltier y Thompson, la temperatura de los conductores, y en particular la de las uniones, sería distinta a la del entorno, debido al flujo de calor desde y hacia el circuito. Según la intensidad de la corriente, incluso el efecto Joule podría ser apreciable. Todo esto llevaría a que la unión de medida alcanzara una temperatura distinta a la que se desea medir y la unión de referencia una temperatura diferente a la supuesta, con los consiguientes errores. Los conductores además, deben ser homogéneos, por lo que conviene extremar las precauciones para que no sufran tensiones mecánicas (por ejemplo, al

instalarlos), ni térmicas (por ejemplo, debidas al envejecimiento si hay gradientes de temperatura importantes a lo largo de su tendido).

Otra limitación es la necesidad de mantener una de las dos uniones a una temperatura de referencia fija si se desea medir la de la otra unión, pues todo cambio en dicha unión de referencia será una fuente de error. Repercute en ello que la tensión de salida es muy pequeña, por cuanto la sensibilidad típica es de 6 a 75 µ V/°C. Si además la temperatura de referencia no es muy próxima a la de medida, resultará que la señal ofrecida tendrá un nivel alto constante en el que los cambios de temperatura de interés puede que provoquen sólo pequeñas variaciones de tensión. Si se desea una exactitud elevada, la no linealidad de la relación entre f.t.e.m. y temperatura puede ser importante. Una fórmula aproximada y con validez general es:

$$E_{AB} \approx C_1(T_1 - T_2) + C_2(T_1^2 - T_2^2) \qquad (8)$$

donde T_1 y T_2 son temperaturas absolutas respectivas de cada unión, y C_1 y C_2 son constantes que dependen de los materiales A y B. La realización de termopares útiles viene limitada, precisamente, por el interés de que C_2 sea muy pequeña, y esto restringe mucho las posibilidades de elección. Para el termopar de cobre/ constantan, por ejemplo, si tiene:

$$E_{AB} \approx 62{,}1(T_1 - T_2) - 0{,}045(T_1^2 - T_2^2)\mu V \qquad (9)$$

Esta no linealidad puede que requiera una corrección que se realiza en el circuito de acondicionamiento de señal. Considerando todos los factores, es difícil tener un error menor que 0,5° C, sino también en cada modelo particular. Por otra parte, su estabilidad a largo plazo es aceptable y su fiabilidad elevada. Además, para temperaturas bajas tienen mayor exactitud que las RTD (*resistance temperature detector,* sensor de temperatura basado en la variación de la resistencia de un conductor con la temperatura), y por su pequeño tamaño permiten tener

velocidades de respuesta rápidas, del orden de milisegundos. Poseen también robustez, simplicidad y flexibilidad de utilización, y se dispone de modelos de bajo precio que son suficientes en muchas aplicaciones. Dado que no necesitan excitación, no tienen los problemas de auto calentamiento que presentan las RTD, en particular al medir la temperatura de gases.

3.1.3. TERMOCUPLAS

Utilizamos una termocupla tipo K (Figura 15) para la medición de temperatura del pre secado de los sustratos depositados después de la extracción de la solución. A continuación tenemos una descripción breve acerca de estos instrumentos.

Figura 15: *Termocupla tipo K*

Las termocuplas son los sensores de temperatura más utilizados industrialmente. Una termocupla se hace con dos alambres de distinto material unidos en un extremo (soldados generalmente). Al aplicar temperatura en la unión de los metales se genera un voltaje muy pequeño (efecto Seebeck) del orden de los mili volts el cual aumenta con la temperatura. Por ejemplo, una termocupla "tipo J" mostrada en la figura 16, está hecha con un alambre de hierro y otro de constatan (aleación de cobre y nickel). Al colocar la unión de estos metales a 750 °C, debe aparecer en los extremos 42.2 mili volts.

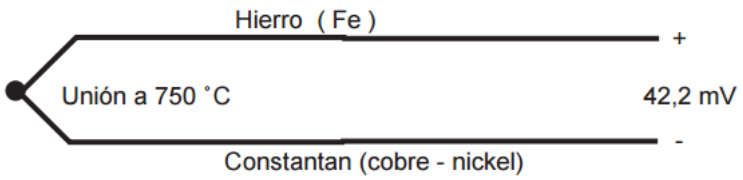


Figura 16: *Termocupla tipo J*

Normalmente las termocuplas industriales se consiguen encapsuladas dentro de un tubo de acero inoxidable u otro material, en un extremo está la unión y en el otro el terminal eléctrico de los cables, protegido adentro de una caja redonda de aluminio (cabezal).

Existen una infinidad de tipos de termocuplas, en la tabla aparecen algunas de las más comunes, pero casi el 90% de las termocuplas utilizadas son del tipo J ó del tipo K. Las termocuplas tipo J se usan principalmente en la industria del plástico, goma (extrusión e inyección) y fundición de metales a bajas temperaturas (Zamac, Aluminio).

La termocupla K se usa típicamente en fundición y hornos a temperaturas menores de 1300 °C, por ejemplo fundición de cobre y hornos de tratamientos térmicos.

Las termocuplas R, S, B se usan casi exclusivamente en la industria siderúrgica (fundición de acero)

Finalmente el tipo T eran usadas hace algún tiempo en la industria de alimentos, pero han sido desplazadas en esta aplicación por los Pt100.

En la tabla 4 tenemos los diferentes tipos de termocuplas con sus respectivos cables de aleación y sus rangos de temperatura en °C y mV. (Arian, 2015)

Tabla 4: *Tipos de Termocuplas*

TIPO	MATERIALES		RANGO	
	CONDUCTOR+	CONDUCTOR -	TEMP. °C	TENSIÓN
J	Hierro	Cobre/nickel (Constantán)	-210,1200	-8.096 a 69.555
K	Nickel/cromo	Nickel/aluminio	-200 a 1372	-5.891 a 54,886
T	Cobre	Cobre/nickel (Constantán)	-250 a 400	-6,181 a 20,873
R	87% Platino 13% Rhodio	Platino	-20 a 1767	-0,101 a 21,089
S	90% Platino 10% Rhodio	Platino	-20 a 1767	-0,103 a 18,682
B	70% Platino 30% Rhodio	94% Platino 6% Rhodio	600 a 1820	1,792 a 13,82

En la Tabla 5 tenemos el cuadro de los coeficientes Seebeck para la termocupla tipo K (Tecnomomatic, 2011), útiles para los cálculos de la relación de temperatura (°C) y Tensión (V), como podemos ver en el Apendice A.

Tabla 5: *Temocupla tipo K: grados Celsius - milivoltios*

ºC	mV	ºC	mV	ºC	mV	ºC	mV	ºC	mV	ºC	mV	ºC	mV
0	0,00	200	8,13	400	16,40	600	24,91	800	33,30	1000	41,31	1200	48,89
10	0,40	210	8,54	410	16,82	610	25,34	810	33,71	1010	41,70	1210	49,25
20	0,80	220	8,94	420	17,24	620	25,76	820	34,12	1020	42,09	1220	49,62
30	1,20	230	9,34	430	17,67	630	26,19	830	34,53	1030	42,48	1230	49,98
40	1,61	240	9,75	440	18,09	640	26,61	840	34,93	1040	42,87	1240	50,34
50	2,02	250	10,16	450	18,51	650	27,03	850	35,34	1050	43,25	1250	50,69
60	2,43	260	10,57	460	18,94	660	27,45	860	35,75	1060	43,64	1260	51,05
70	2,85	270	10,98	470	19,37	670	27,87	870	36,15	1070	44,02	1270	51,41
80	3,26	280	11,39	480	19,79	680	28,30	880	36,55	1080	44,40	1280	51,76
90	3,68	290	11,80	490	20,22	690	28,72	890	36,96	1090	44,78	1290	52,11
100	4,10	300	12,21	500	20,65	700	29,14	900	37,36	1100	45,16	1300	52,46
110	4,51	310	12,63	510	21,07	710	29,56	910	37,76	1110	45,54	1310	52,81
120	4,93	320	13,04	520	21,50	720	29,98	920	38,16	1120	45,92	1320	53,16
130	5,33	330	13,46	530	21,92	730	30,39	930	38,56	1130	46,29	1330	53,51
140	5,73	340	13,88	540	22,35	740	30,81	940	38,96	1140	46,67	1340	53,85
150	6,14	350	14,29	550	22,78	750	31,23	950	39,35	1150	47,04	1350	54,20
160	6,54	360	14,71	560	23,20	760	31,65	960	39,75	1160	47,41	1360	54,54
170	6,93	370	15,13	570	23,63	770	32,06	970	40,14	1170	47,78	1370	54,88
180	7,33	380	15,55	580	24,06	780	32,48	980	40,53	1180	48,15		
190	7,73	390	15,98	590	24,48	790	32,89	990	40,92	1190	48,52		

Para medir con una termocupla es necesario un circuito que adopte la señal de una termocupla tipo K de 50µV/°C, además es necesario un circuito que compense la unión fría, todo esto se logra incorporando un circuito electrónico como se muestra en la figura 32.

Usando las leyes de Kirchoff, la teoría de termopares, la ecuación 3 y las tablas 4 y 5 se obtiene la relación 10 entre el Potencial en milivoltios (mV) y Temperatura (ºC) (detallado en el Apéndice A).

$$T = (39.98°C/V)V_3 \qquad (10)$$

La ecuación 10 fue incluida en la programación del microcontrolador (Apéndice D) para la lectura de temperatura en la termocupla. La programación del microcontrolador está contenida de varias librerías que hacen posible el funcionamiento del equipo Dip Coating.

La relación de la ecuación 10 está incluida en la librería *analog_get(DatAnalog)* (Apéndice D).

En el presente trabajo no se muestran las librerías al detalle por la extensión de sus contenidos.

3.1.4. SENSORES OPTICOS:

Estos sensores fueron utilizados en nuestro equipo Dip-Coating como indicadores de posición para los sustratos.

Un fototransistor es una combinación integrada de fotodiodo y transistor bipolar *npn* (sensible a la luz) donde la base recibe la radiación óptica su simbología está representada en la figura 17.

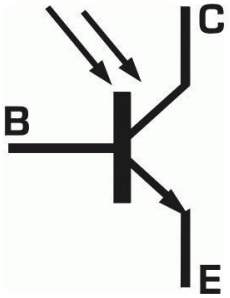


Figura 17: *Símbolo del fototransistor NPN*

El funcionamiento de un fototransistor viene caracterizado por los siguientes puntos:

Al exponer el fototransistor a la luz, los fotones entran en contacto con la base del mismo, generando huecos y con ello una corriente de base que hace que el transistor entre en la región activa, y se presente una corriente de colector a emisor. Es decir, los fotones en este caso, reemplazan la corriente de base que normalmente se aplica eléctricamente. Es por este motivo que a menudo la patilla correspondiente a la base está ausente del transistor. La característica más sobresaliente de un fototransistor es que permite detectar luz y amplificar mediante el uso de un sólo dispositivo.

El fototransistor MOC70T3 es uno de los sensores más utilizados y de fácil adquisición mostrado en la figura 18.

Figura 18: *Fototransistor MOC70T3*

Los fototransistores se construyen con silicio o germanio, similarmente a cualquier tipo de transistor bipolar.

La parte exterior del fototransistor está hecha de un material llamado epoxy, que es una resina que permite el ingreso de radiación hacia la base del transistor. (Boylestar, 2007)

En Tabla 6 se muestran algunas de las características técnicas del fototransistor *MOC70T3.*

Tabla 6: *Características técnicas del Fototransistor MOC70T3*

CARÁCTERÍSTICA	
Tipo *Tipo de salida* *Anchura de ranura*	*Fototransistor* *Colector abierto NPN* *5 mm*
Profundidad de ranura *Tempo de acceso/descenso* *Rango de temperaturas de funcionamiento*	*8 mm* *13 / 17 µs* *-40 - +85 °C*

En la tabla 7 tenemos las características necesarias a tener en cuenta para la construcción del circuito de la figura 19.

Tabla 7: *Rango de funcionamiento del fototransistor*

Parámetro	**Rango**	**Unidad**
Voltaje del Colector a Emisor	30	V
Voltaje del Emisor a Colector	5	V
Corriente por el Colector	2	mA

(Santos, Balarezo, 2010)

En la Figura 18 tenemos el circuito para este tipo de fototransistor, usado para nuestro equipo Dip Coating.

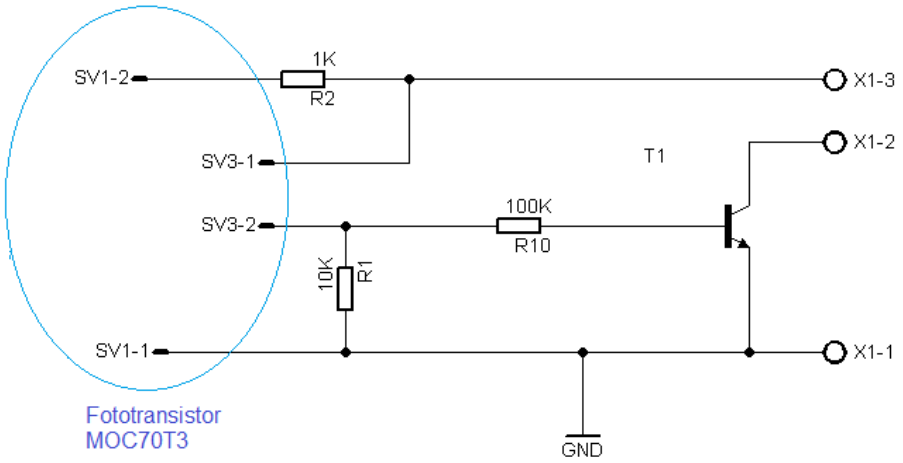


Figura 18: *Esquema de conexión del Dispositivo MOC70T3*

Con la ayuda de un pequeño metal de 5 cm usado como interruptor de los sensores (Figura 28c) y las conexiones como se muestra en la figura 20, se envían señales a nuestro micro controlador.

FUNCIONAMIENTO DE LOS SENSORES OPTICOS USADOS EN NUESTRO EQUIPO DIP COATING:

En nuestro equipo Dip Coating se colocaron tres fototransistores MOC70T3 acoplados al circuito de la figura 19 y ubicados en una barra de aluminio de 43 cm, cada una con posiciones en la parte superior, intermedio e inferior como se muestra en la figura 20.

a) Sensor superior, encargado de activar las lámparas para el pre secado y realizar el conteo del numero de inmersiones.

b) Sensor intermedio, encargado de cambiar de velocidad de lento a rápido sólo en el ascendo del eje de los sustratos.

c) Sensor inferior, en el decenso del eje cambia el sentido del giro del motor de pasos para iniciar el ascenso del eje de los sustratos, cambiando así automáticamente la velocidad para la extraxión de rápida a lenta

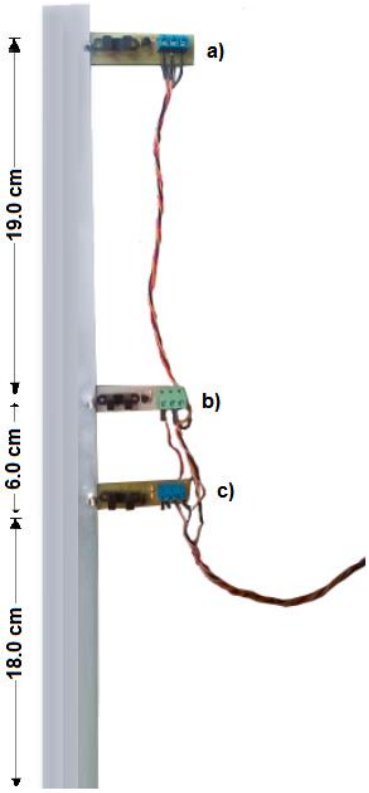


Figura 19*: Posiciones de los fototransistores MOC70T3, ensamblados en nuestro equipo Dip Coating*

3.2. HARDWARE DEL DIPOSITIVO DIP-COATING

3.2.1. DISEÑO MECÁNICO:

La construcción de las partes mecánicas se realizó en el laboratorio de instrumentación de nuestra escuela. Como primer paso se cortaron piezas de acero y aluminio para el soporte de nuestro equipo, como se muestran en la figura 21 y 22. Se necesitaron dos placas de acero para las paredes de 28.5cm x 56.6 cm (Figura 21a) y 2 planchas de acero para el techo y la base de 28.5cm x 40.0cm (Figura 21b).

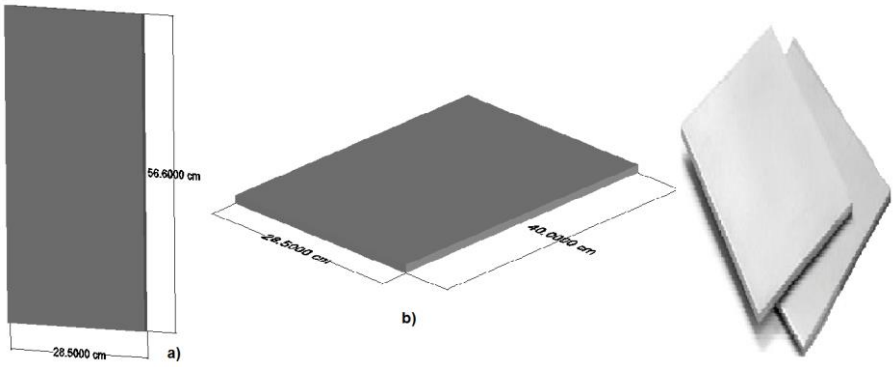


Figura 20: *Planchas de Acero a) plancha de paredes b) plancha para techo y base*

Fueron necesarias 4 esquinas de pared (Figura 22a), 4 esquinas de techo y base – costados (Figura 22b), 6 esquinas de techo y base (2 intermedias) (Figura 22c)

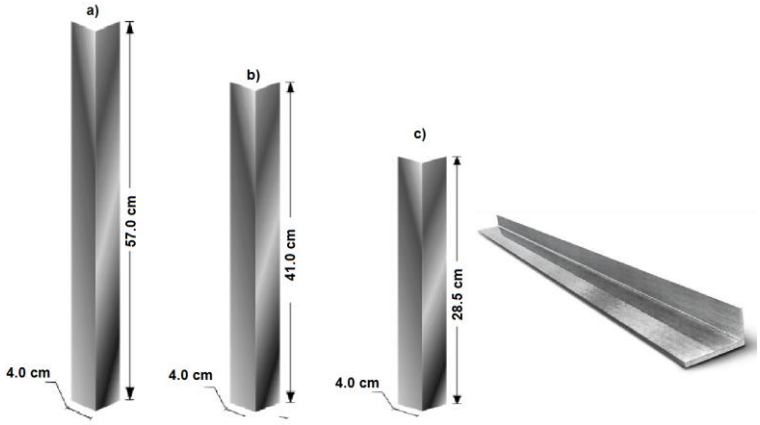


Figura 21: *Ángulos de aluminio para las esquinas*
a) Esquinas de paredes, b) y c) esquinas de techo y base

La placa intermedia de acero (Figura 23) sirve de guías para el eje de las pinzas y como tapa para algunos componentes electrónicos y eje de tornillo.

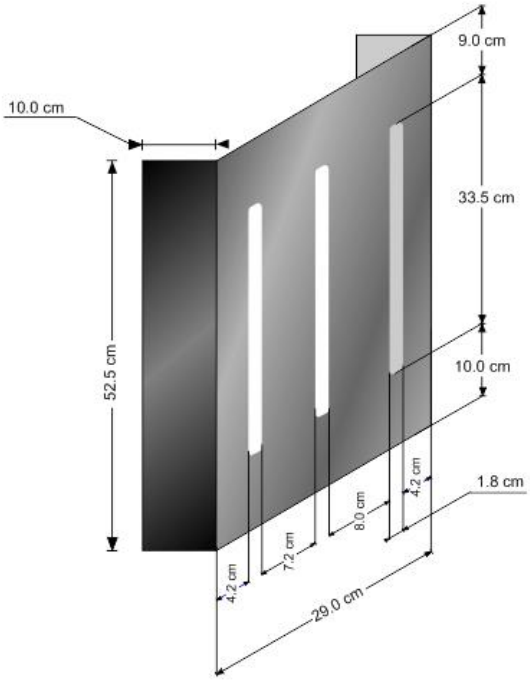


Figura 22: *Placa de acero - intermedio*

Los soportes para las lámparas halógenas de 120 V 150 W, trabajados en barras de aluminio de 1cm de ancho (Figura 24). Las lámparas están sujetas en la parte superior del equipo, con un pequeño desplazamiento para acercarlas y alejarlas de los sustratos.

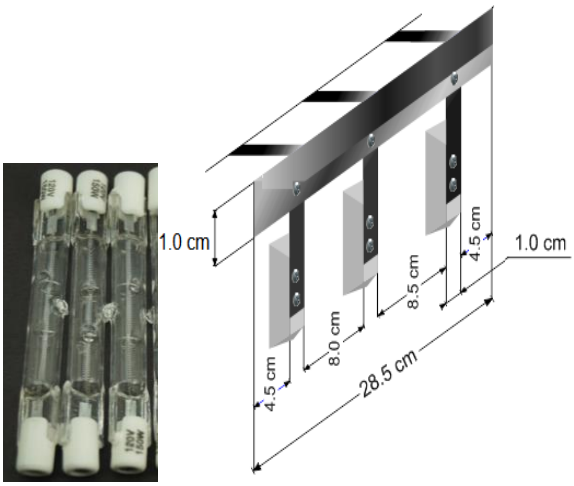


Figura 23: *Lámparas y su Soporte*

Los soportes para las pinzas de acero (Figura 25) también fueron trabajados con láminas de aluminio semejante a los soportes de las lámparas.

Figura 24: *Pinza de Acero – Sujetador de sustratos*

Para el movimiento vertical de los sustratos se ideó el movimiento de un tornillo de 2cm de diámetro y una altura de 55 cm sujetados con chumaceras de 4 tornillos para su estabilidad en los extremos, como se muestra (Figura 26)

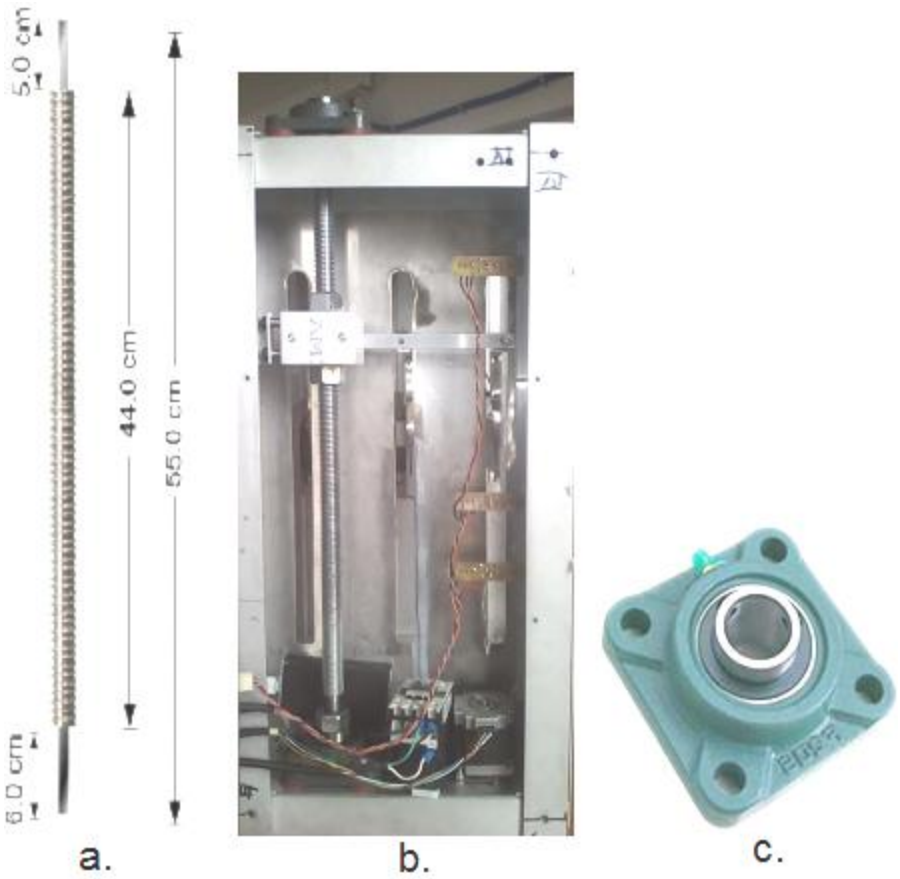


Figura 25: *Eje Tornillo a) Medidas b) Ubicación en el equipo c) Chumacera*

Podemos observar el ensamblado del tornillo con las chumaceras en los extremos, el cubo de poliamida en medio como guía para el eje de las pinzas y un pequeño eje que nos servirá de interruptor para los sensores (finales de carrera) (Figura 28c).

El cubo de poleamida con un buje de bronce roscado en la parte central interna para el libre movimiento del tornillo y sujetar el eje de las pinzas. Uno de los extremos tiene unos orificios que internamente contienen unos pequeños resortes que sirven de amortiguador a las llantas pequeñas (Figura 27) que junto a un eje pegado a la pared de acero, servirán de guía al sistema de movimiento vertical del eje de las lámparas.

Figura 26: *Cubo de Poleamida, guía para el eje de lámparas*

Los finales de carrera (fotortransistores MOC70T3) están ubicados al costado del tornillo en el otro extremo de nuestro equipo, sujetadas en una barra de aluminio (Figura 28). Estas envían señales al microchip cuando sean interrumpidos por un pequeño metal (tuerca de 5 cm) que pasará por el medio de los sensores

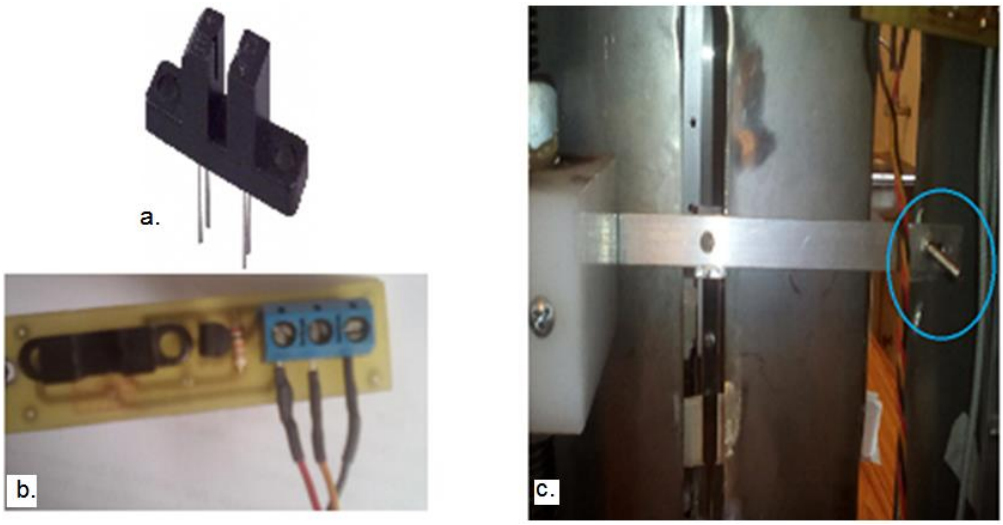


Figura 27: *Finales de Carrera a) Sensor óptico, b) Circuito de los sensores c) Interruptor de metal para los sensores*

En la parte inferior de nuestro equipo tenemos al motor de pasos que posee en el extremo de su eje un piñón de metal con dientes separados, el giro del motor acciona una correa de transmisión dentada atada al eje de tornillo (Figura 29).

El movimiento vertical de subida o bajada del eje de las pinzas sujetadoras de los sustratos, dependerá del giro horario o antihorario del motor.

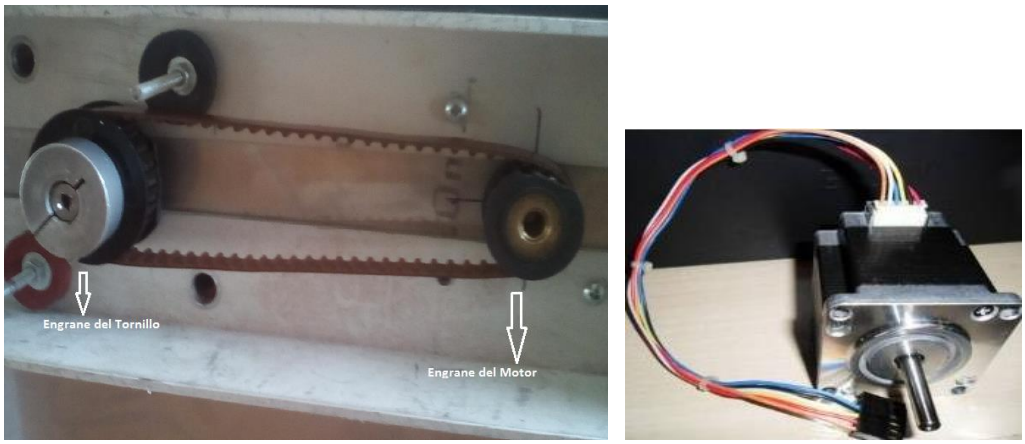


Figura 28: *Motor de pasos y el sistema de unión al tornillo*

En la figura 30 observamos el ensamblado de nuestro equipo con las conexiones del equipo a la caja electrónica y por ende a nuestro micro controlador que se describe posteriormente. Nuestra caja electrónica

tiene una salida USB a la computadora para el ingreso de parámetros antes mencionados (velocidad, temperatura y número de inmersiones).

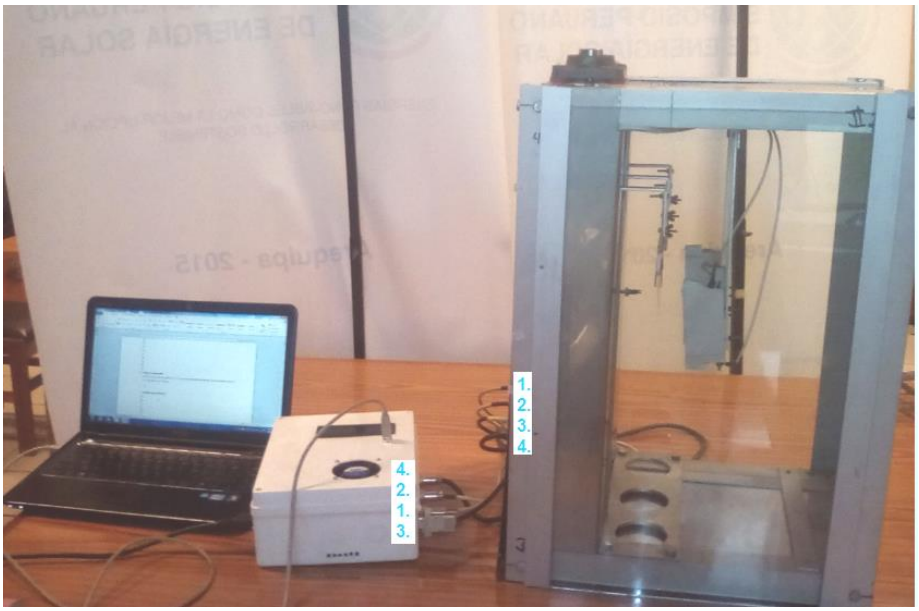


Figura 29: *Equipo Dip Coating 1.Conexión de los finales de carrera 2. Conexión de Termocupla 3.Conexión al Motor 4. Conexión de lámparas*

3.2.2. DISEÑO ELECTRÓNICO:

En la figura 31 tenemos nuestra caja electrónica en donde podemos observar diferentes conexiones como los del motor de pasos, los sensores ópticos o finales de carrera, termocupla, contactores de las lámparas para el pre secado, cable USB, pantalla LCD, ventilador, todas conectadas al microcontrolador, la que se ocupará del funcionamiento de todo nuestro sistema en el orden debido.

Figura 30: *Caja electrónica*

A. CIRCUITO PARA MEDIDAS DE TEMPERATURA CON LA TERMPOCUPLA:

El circuito eléctrico de la figura 32 corresponde al circuito electrónico de temperatura, que es necesaria para la conversión en °C. Los gráficos y ecuaciones necesarias están descritas en el apéndice A.

A continuación una breve descripción de los componentes que integran este circuito electrónico de temperatura.

- El amplificador operacional AD620N, nos sirve para transformar los voltajes pequeños a más altos. El Voltaje obset es de +5 y -5V.
- La entrada de +5V viene de un VCC de 12 V, usando un regulador de voltaje 7805Z.
- La entrada de -5V viene de un VCC de 12V, pero necesitamos un inversor ICL7660CPA y el regulador de voltaje IC7.
- X3-2, X3-1, son las entradas del inversor para amplificar.

- El potenciómetro conectado nos servirá para regular las potencias de entrada y salida.
- El amplificador LM358 recibe las señales del amplificador principal AD620N. para enviar las señales al circuito general.

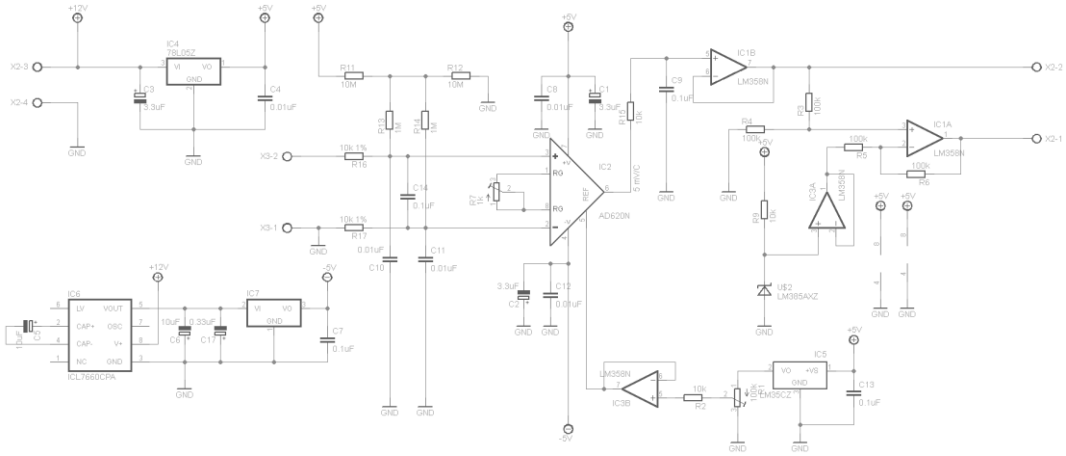


Figura 31: *Circuito Electrónico de Temperatura*

DIAGRAMA DE BLOQUES DEL CIRCUITO GENERAL

En la figura 33 tenemos el diagrama de bloques de la electrónica del sistema. Este sistema está compuesto principalmente por módulos de frecuencia los que están conectados al microcontrolador PIC 16F877A. Este diagrama de bloques pertenece al circuito principal de nuestro equipo Dip Coating (Apéndice B)

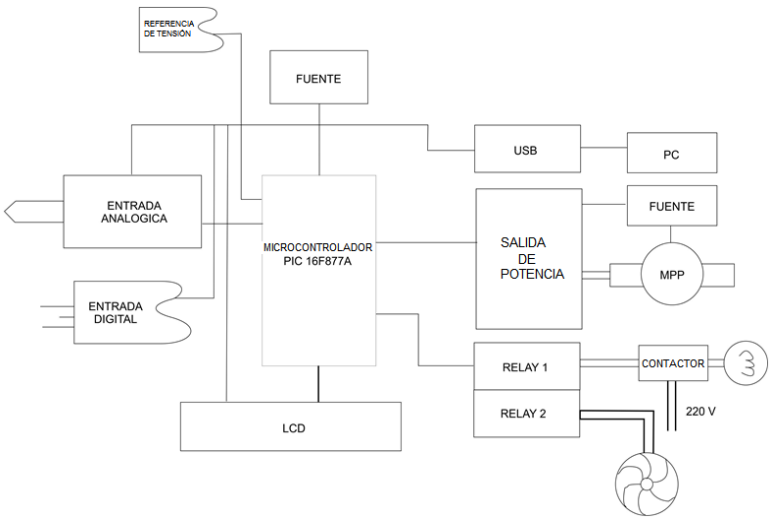


Figura 32: *Diagrama de Bloques del Circuito*

Tenemos la salida de potencia para el control del motor de pasos con su propia fuente de alimentación, controlados por los componentes IRF5040 que indican al microcontrolador en que frecuencia es que está funcionando el motor y a su vez controlan los pasos de éste según las señales de los opto acopladores. Se colocó un disipador de temperatura de aluminio porque calientan mucho, por ello también se puso un ventilador.

El módulo de entrada analógica es un dispositivo electrónico para medir temperatura a través de una termocupla tipo K, se conecta al microcontrolador a través de un canal analógico.

La entrada digital está conectada al microcontrolador a través de un puerto digital, Este módulo tiene conectados 3 canales digitales que son los finales de carrera MOC70T3 los que sirven para determinar la posición de los sustratos a sumergir. Los amplificadores operacionales 40106N (IC15), para los sensores ópticos de los finales de carrera

El LCD de 2 líneas y 16 columnas que se usa para mostrar los datos ingresados por la PC.

El LM3585-2.5 para la tensión de referencia, ello tiene un amplificador operacional LM358N.

Tenemos una entrada de voltaje alterna, conectados a un rectificador de diodos para transformar el voltaje continuo necesario para el funcionamiento del microchip y otros componentes.

La entrada USB RS232, no va directo al michrochip, para ello se usa un transformador MAX232, que transforma la señal del RS232 a señales digitales DTL y recién enviar señales al microchip.

Tenemos las salidas para las lámparas y el ventilador conectadas con opto acopladores enviadas al microchip.

3.3. SOFTWARE

Se implementó un sistema de control automático de temperatura dentro de la cámara de deposición. Esto se logra incorporado al software un algoritmo de control PID (proporcional, Integral y derivativo) asociado a un modulador de ancho de pulsos PWM (pulse-width modulation) que controle la potencia en las lámparas calefactores.

Se diseñó el diagrama de flujo con todas las funciones necesarias para el equipo, para luego controlar.

3.3.1. PASOS DEL FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO:

a. Se programará desde la computadora en número de Inmersiones, las velocidades alta y baja (inmersión y extracción), temperatura de pre secado (lámparas). Estas se podrán corroborar en la pantalla LCD de la caja electrónica.

b. Nos fijamos que el indicador de los sensores estén ubicadas en los sensores superiores y conectamos el equipo.

c. Cuando el equipo se conecte, las lámparas serán activadas automáticamente, y debemos revisar en la pantalla LCD que la temperatura del sensor llegue al nivel indicado, en nuestro caso fue de 60ºC.

d. Si la temperatura alcanza lo indicado, el piñon del motor girará en sentido horario y el eje de las pinzas con los sustratos empezarán a descender con una velocidad rápida, obviando el sensor del medio hasta el sensor de la parte inferior. En este proceso los sustratos serán sumergidos en la solución.

e. Si el indicador del sensor se encuentre en la parte inferior, el piñon del motor girará en sentido anti horario y el eje de las pinzas empezarán a subir con una velocidad muy lenta (en nuestro caso, un aproximado de 0.08 mm/s) hasta llegar al sensor intermedio. Este pequeño desplazamiento de 8 cm servirá para la extracción del sustrato.

f. Una vez que el indicador del sensor esté ubicado en el sensor intermedio, la velocidad cambiará de lenta a rápida, hasta que el eje de las pinzas con los sustratos lleguen al nivel de las lámparas para su pre secado respectivo.

g. Si el Indicador del sensor llega al sensor superior, el movimiento se detendrá y las lámparas se activarán automáticamente.

h. Una vez activadas las lámparas, empezará el proceso de pre secado 60ºC, cuando esto se cumpla todo el proceso desde c hasta f se volverá a repetir.

i. Todo el proceso terminará cuando el indicador del sensor haya pasado por el sensor superior el número de Inmersiones indicadas en la programación desde la computadora.

Después de que el número de inmersiones se hayan cumplido, retiramos los sustratos depositados para trasladarlos al horno para la formación de los cristales del material depositado. Para nuestras muestras se colocaron a temperaturas de 300, 400, 500 y 600ºC, todas por una hora.

3.3.2. DIAGRAMA DE FLUJO

El diagrama de flujo de la figura 34 está descrito por variables y comandos señalados en el programa realizado para el microcontrolador (Apéndice D). Este diagrama solo es del proceso cero (P0) encargado del funcionamiento horario y antihorario del motor de pasos, velocidades, número de inmersiones, temperatura de pre secado y posiciones de los sustratos con ayuda del indicador de metal. Todo el proceso de funcionamiento descrito en la sección anterior.

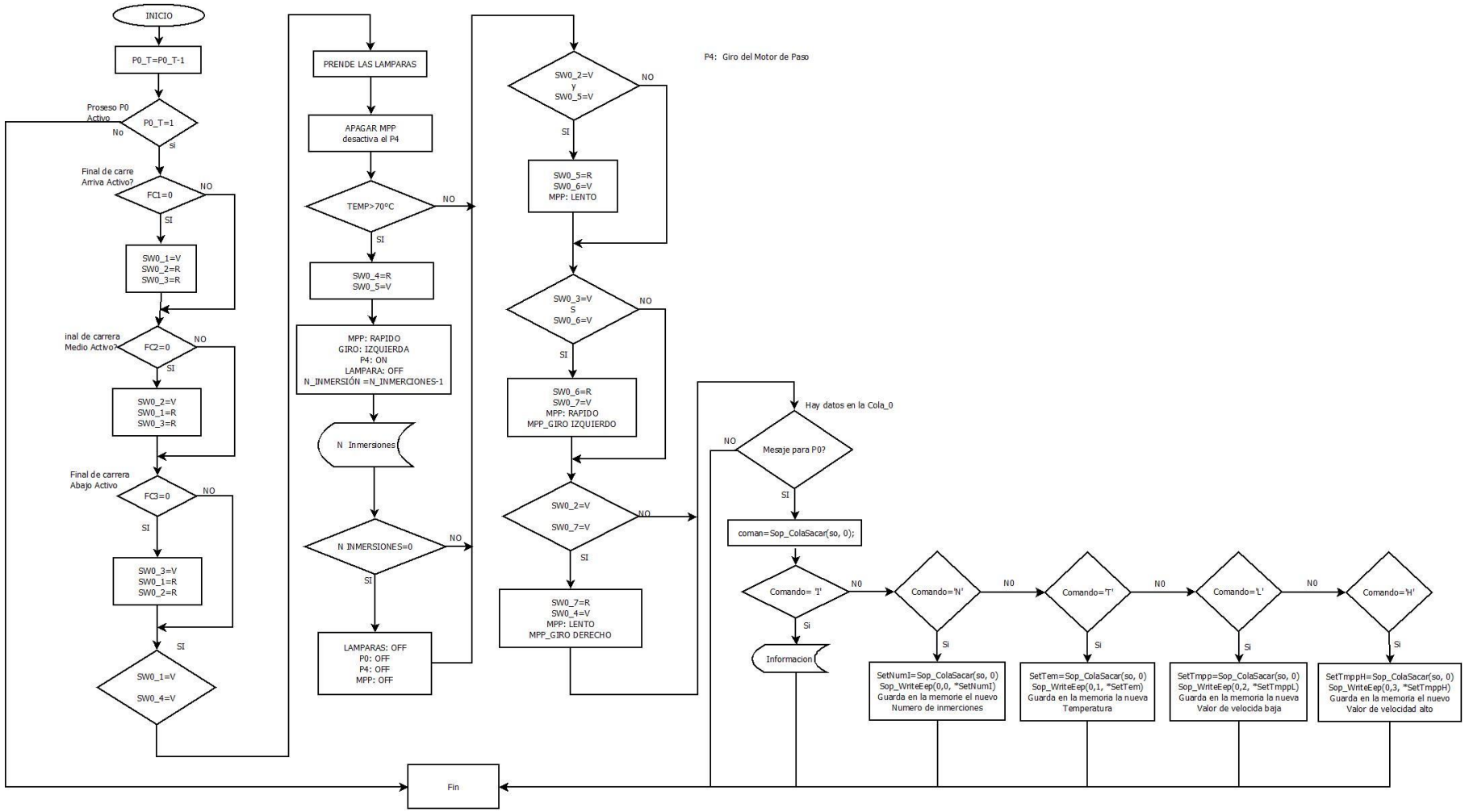


Figura 33: *Diagrama de Flujo del Circuito General*

3.3.1. PROGRAMACIÓN DESDE LA COMPUTADORA:

Para poder programar en la computadora, usamos un HyperTeminal, programa que graba los mensajes enviados o recibidos por servicios o equipos situados al otro extremo de la conexión. Por esta razón, puede actuar como una valiosa herramienta para solucionar problemas de configuración y uso del módem. Puede enviar comandos a través de HyperTerminal y ver los resultados. HyperTerminal ofrece la funcionalidad de desplazamiento, que le permite revisar el texto recibido que sobrepase el espacio de la pantalla.

Después de ser instalado este programa en nuestro computador, debemos conocer los siguientes comandos y sus usos, todos ellos enunciados en el programa del microcontrolador (Apéndice D).

Proceso 0 (P0): Maneja los finales de carrera, posición de la película y velocidad del motor de pasos.

Proceso 1 (P1): Muestra los datos en el LCD

Proceso 2 (P2): Lee la temperatura del sensor

Proceso 3 (P3): Envía comunicación a la Computadora

Proceso 4 (P4): Maneja el motor de Pasos, dirección horaria y anti horaria.

Para la programación en la computadora los siguientes parámetros nos dan las siguientes funciones.

I: MUESTRA LA INFORMACIÓN

N0: EL PROCESO 0 SE EJECUTA

T0: P0 SE EJECUTA CADA 10 ms

R0: ACTIVA EL PROCESO 0

K0: MATA O DESACTIVA EL PROCESO 0

NUESTRA PROGRAMACIÓN DESDE EL COMPUTADOR:

En la Tabla 8 tenemos la programación que se hizo en el computador a través del HyperTerminal, para que nuestro equipo Dip Coating funcione de manera automática.

- Enviamos un mensaje al proceso cero (M0) con el número (N) de inmersiones (10).
- Enviamos un mensaje al proceso cero (M0) con velocidad “baja” (Low,L) de 10, este valor es un código de tiempo proporcionado por el computador como t_c, que es inversamente proporcional a nuestra velocidad v, en este caso 10 equivale a una velocidad aproximada de 0.82 mm/s, como podemos ver en el Apéndice E.
- Enviamos un mensaje al proceso cero (M0) con velocidad “alta” (High,H) de 100, este valor es un código de tiempo proporcionado por el computador como t_c, que es inversamente proporcional a nuestra velocidad v, en este caso 100 equivale a una velocidad aproximada de 0.08 mm/s, como podemos ver en el Apéndice E.
- Enviamos un mensaje al proceso cero (M0) con temperatura (T) de (60°C).

Tabla 8: *Programación en el Computador a través del HyperTerminal, para el funcionamiento automático de nuestro equipo*

MENSAJE AL PROCESO	INDICADORES	VALOR
M0	N	10
M0	L	10
M0	H	100
M0	T	60

CAPITULO IV

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. DIÓXIDO DE ESTAÑO (SNO_2)

El dióxido de estaño es un compuesto inorgánico con la fórmula SnO_2. El nombre dado al dióxido de estaño SnO_2, proviene del griego kassiteros que significa casiterita. (Blackie, et. al., 1998). La forma mineral del SnO_2 se llama casiterita y es el principal mineral del estaño.

En la figura 35 tenemos a la casiterita que está compuesta de un 77.6% de estaño y un 21.4 % de oxígeno, el resto puede estar compuesto de hierro, tantalio, niobio y otros elementos. Este material es duro, denso, frágil y químicamente estable ante el ataque de ácidos. Es habitual encontrarla en forma de gránulos globulares sueltos, aunque también se puede hallar en forma acicular o con aspecto leñoso. (webmineral, s.f.)

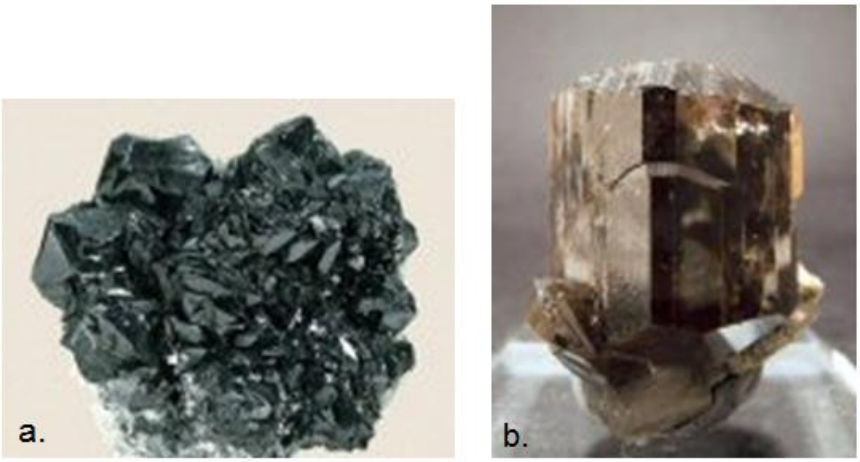


Figura 34: *Casiterita*

a. Cristales negros muy brillantes de casiterita en mica blanca.

b. Gema, biterminados casiterita en matriz de cuarzo-mica

El SnO_2 como material puro, es un semiconductor transparente tipo n y debido a las vacancias de oxígeno, presenta gran estabilidad térmica, química y mecánica.

4.1.1. ESTRUCTURA DEL CRISTAL Y LOS PARÁMETROS DE RED:

La fase más estable del SnO_2 es la estructura cristalina tetragonal, perteneciente al grupo del rutilo como se muestra en la figura 36.

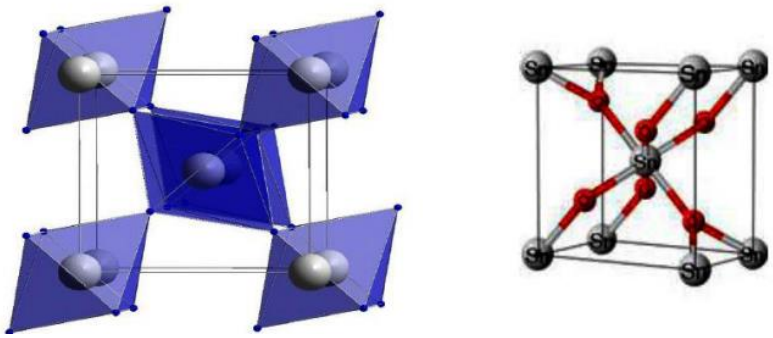


Figura 35: *Estructura tipo Rutilo*

Esta estructura se caracteriza por tener un número de coordinación 6:3, en donde el empaquetamiento poco compacto, ya que cada átomo de estaño está ligado a seis átomos de oxígeno en los vértices de un octaedro ligeramente distorsionado y donde cada átomo de oxígeno está rodeado por tres átomos de estaño coplanares como vecinos más próximos y situados en los vértices de un triángulo aproximadamente equilátero.

Al igual que el rutilo, la anatasa cristaliza en el sistema tetragonal, como se muestra en la figura 37. Aunque el grado de simetría sea el mismo para ambas especies, no hay ninguna relación entre los ángulos interfaciales de los dos minerales, excepto en la zona del prisma.

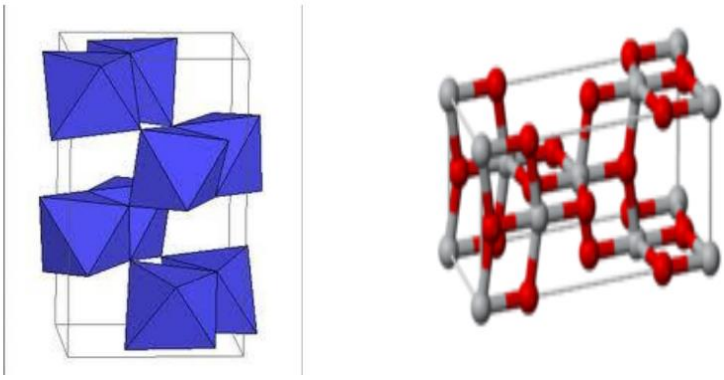


Figura 36: *Estructura de Anatasa*

La pirámide habitual de la anatasa, paralela a las caras que tienen exfoliación perfecta, presenta un ángulo sobre el borde polar de 82°9', mucho mayor que el correspondiente ángulo del rutilo (56°52 ½').

Existen importantes diferencias físicas entre ambas especies minerales; la anatasa no es tan dura y es menos densa que el rutilo, y su brillo es más adamantino.

4.2. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este trabajo usamos las siguientes técnicas: difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido SEM, fluorescencia.

4.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX) se refiere a la dispersión de los rayos X por un sólido cristalino. Con los patrones de difracción es posible deducir el ordenamiento de los átomos en la red sólida. En 1912, el físico alemán Max von Laue sugirió que debido a que la longitud de onda de los rayos X es comparable con la magnitud de las distancias que hay entre los puntos reticulares en un cristal, la red sería capaz de difractar los rayos X. Un patrón de difracción de rayos X es consecuencia de las interferencias en las ondas asociadas a los rayos X que dependen de las distancias interplanares de la red. Para entender cómo se genera un patrón de difracción, se analizará la difracción de los rayos X por los átomos de dos planos paralelos como

se observa en la figura 38. Al principio, los rayos incidentes están en fase, uno respecto del otro (sus máximos y mínimos coinciden en las mismas posiciones). La onda superior es dispersada, o reflejada, por un átomo del primer plano, en tanto que la onda inferior es dispersada por un átomo de segundo plano.

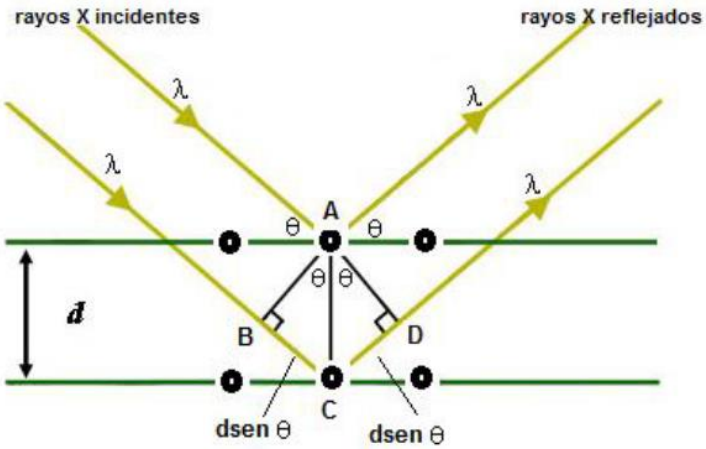


Figura 37: *Difracción de Rayos X en un cristal*

Para que estas dos ondas entren en fase de nuevo, la distancia adicional que recorre la onda inferior debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda (λ) de los rayos X; es decir: cuando un haz de rayos X choca con la superficie del cristal con un ángulo de incidencia θ; la difracción tiene lugar como consecuencia de la interacción con los átomos localizados en A y C. Los haces difractados en A y C estarán en fase si cumple la expresión de la ecuación 11.

$$BC + CD = n\lambda \qquad n = 1,2,3,... \tag{11}$$

donde n es un número entero, ahora se obtiene una nueva expresión dada en la ecuación 12.

$$BC + CD = dsen\theta \tag{12}$$

Por lo tanto la ecuación 11 se transforma en la ecuación 13, esta ecuación se conoce como ecuación de Bragg en honor de William H. Bragg y Sir William L. Bragg.

$$n\lambda = 2dsen\theta \qquad (13)$$

donde *d* es la distancia interplanar del cristal, O es el ángulo entre los rayos X y el plano del cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X. De la ecuación 13 se despeja d para obtener la distancia interplanar.

$$d = \frac{n\lambda}{2sen\theta} \qquad (14)$$

El parámetro *d* se relaciona con los índices de Miller (*hkl*) y las dimensiones de la celda unitaria (hexagonal) del cristal por la ecuación 15.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \qquad (15)$$

donde *a* y *c* son los parámetros de la celda unitaria hexagonal. Con la ecuación de Scherrer, se puede determinar el tamaño promedio de la cristalita.

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta_B} \qquad (16)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, el tubo de Rayos-X tiene un ánodo de cobre (Cu) que emite radiación CuKα con una longitud de onda ($\lambda(CuK\alpha) = 1.5406\overset{0}{A}$), β es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra (FWHM, por sus siglas en inglés) medido en radian y θ_B es la mitad del ángulo del pico máximo de la posición del pico de difracción, el valor 0.9 es el factor del cristal (K). Para determinar el volumen de la celda se emplea la ecuación 17.

$$V = \frac{\sqrt{3a^2c}}{2} = 0.866a^2c \qquad (17)$$

Una aplicación frecuente de la técnica XRD es la identificación de la fase en la que se encuentra el material. Esto se hace comparando las posiciones de los picos de los difractogramas y sus intensidades con

alguna referencia, como la base de datos del comité de normas de difracción (JCPDS, Joint Comité on Powder Diffraction Standards).

El equipo que se utilizó para la caracterización de DRX de las películas obtenidas fue el DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X PANALYTICAL X'Pert³ Powder, adquirido por la Universidad Mayor de San Andrés, La Paz – Bolivia, como se muestra en la Figura 39, que es un sistema de difracción de rayos X más reciente basado en la plataforma totalmente renovado. Con la nueva electrónica de control, el cumplimiento de las últimas y más estrictas normas de seguridad de rayos X. El sistema ofrece una solución económica para alto rendimiento, la identificación de alta calidad fase y la cuantificación, el análisis de tensiones residuales, difracción de incidencia rasante, la reflectometría de rayos X, la dispersión de ángulo pequeño de rayos X, análisis de la función de distribución de pares y la difracción en el ambiente. (PANalytical, 2014)

Figura 38: *Equipo Difractómetro de Rayos X- X PANalytical x'pert³ Powder, adquirido por la Universidad Mayor de San Andrés, La Paz –Bolivia en el año 2015*

La figura 40 muestra el patrón de difracción de una película delgada de óxido de estaño, en el que se observan picos picos en 2θ = 26°, 34°, 38º, 52°, que corresponden respectivamente a los planos (110), (101), (200) y (211) de la fase casiterita del SnO_2. (JCPDS, ICDD, 2015)

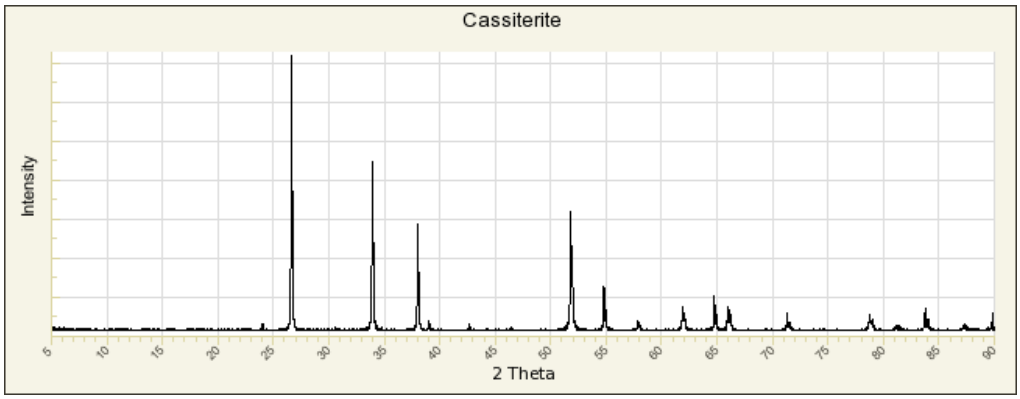


Figura 39: *Picos de RX en la casiterita* (Lafuente, et.al., 2015)

4.2.2. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

La Fluorescencia de Rayos X (FRX) consiste en emisión de rayos X secundarios (o fluorescentes) característicos de un material que ha sido excitado al ser «bombardeado» con rayos X de alta energía o rayos gamma. Este fenómeno es muy utilizado para análisis elemental y análisis químico, particularmente en la investigación de metales, vidrios, cerámicos y materiales de construcción, así como en la de geoquímica, ciencia forense y arqueología.

En la figura 41 tenemos el equipo utilizado para el análisis de floerescencia de rayos X, de marca Rigaku adquirido por la Universidad Mayor de San Andrés, La Paz –Bolivia.

Figura 40: *Espectrómetro de fluorescencia de rayos X, Rigaku adquirido por la Universidad Mayor de San Andrés, La Paz –Bolivia*

Al exponer un material a rayos X de longitudes de onda cortas o a rayos gamma, pueden ionizarse los átomos que constituyen el material. La ionización consiste en eyección de uno o más electrones desde el átomo. Puede ocurrir si a éste se le expone a radiación cuya energía exceda la del potencial de ionización.

Tanto los rayos X como los gamma pueden ser suficientemente energéticos para desprender electrones fuertemente ligados en los orbitales internos del átomo. Tal remoción electrónica deja en condición inestable a la estructura electrónica del átomo, y los electrones de orbitales más elevados «caen» hacia el orbital más bajo, que luego ocupan los huecos de los electrones internos desprendidos.

En esta caída, o transición, se genera energía mediante emisión de un fotón. El valor de la energía de este corpúsculo es igual a la diferencia de energía entre los dos orbitales involucrados. Por lo tanto el material emite radiación cuya energía es característica de los átomos componentes del material. El término *fluorescencia* se usa para denominar el fenómeno por el cual la absorción de radiación de una energía específica genera reemisión de radiación de una energía diferente, generalmente menor.

4.2.3. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido (SEM), permite analizar de manera microscópica la topografía de una muestra. El principio básico de un microscopio electrónico de barrido consiste en hacer incidir un haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV) sobre la muestra. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra y usando un juego de lentes electromagnéticas y deflectores de haz se realiza un barrido siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, se producen distintas interacciones que dan lugar a la serie de señales que se presentan en la Figura 42.

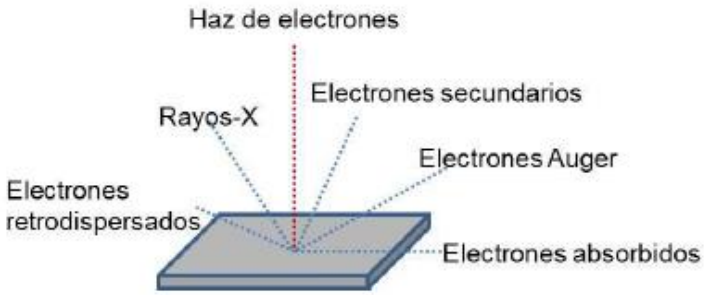


Figura 41: *Interacción de un haz de electrones sobre la superficie de una muestra*

Estas señales son electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones transmitidos, rayos X, electrones Auger y electrones absorbidos. Todas estas señales se pueden aprovechar empleando analizadores adecuados según el proceso a estudiar (de ahí el nombre de cada técnica), y así obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición química, estructura cristalina).

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos que son fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz incidente que han interacdonado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, ese decir depende de la topografía de la muestra. Los electrones secundarios se aprovechan principalmente para contraste topográfico y los retrodispersados llevan información relacionada con la composición de la superficie.

El análisis de microscopía, se realizaron con un equipo SEM adquirido por la Universidad Mayor de San Andrés, La Paz –Bolivia, no tenemos

la marca ni el año de este equipo, por ser muy antiguo. Actualmente se usa para muestras de geología, y la resolución no es tan buena para superficies de espesores pequeños como nuestras películas delgadas. En la figura 43, tenemos una referencia de este equipo.

Figura 42: *Microscopio Electrónico de Barrido*

CAPITULO V

RESULTADOS

5.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y SOLUCIÓN DE SnO_2

Para la limpieza de los sustratos fue realizado el siguiente procedimiento. Primeramente se lavó los sustratos de vidrio, con detergente y agua, seguidamente enjuagadas con agua destilada, luego fue sumergido por 5min en ácido clorhídrico (HCl) y finalmente enjuagadas con agua destilada. Esto con el objetivo de remover cualquier componente como grasas, que no permita la fijación de la película delgada SnO_2.

La Solución de SnO_2 fue sintetizada por el Dr. Fermín Herrera Aragón en los laboratorios de la Universidad de Brasilia. Los reactivos químicos utilizados son: etileno glicol ($HOCH_2CH_2OH$), ácido cítrico ($HOC(CH_2CO_2H)_2CO_2H$), dicloreto de estaño dihidratado ($SnCl_2 : {}_2H_2O$), solución de amonio (NH_3H_2O) y ácido nítrico (HNO_3). La síntesis comienza con la preparación de citrato de estaño escogido como precursor catiónico ya que el aníon correspondiente puede ser fácilmente pirolizado y eliminado durante la calcinación.

En la figura 44 se presenta un esquema de los principales pasos para la obtención de la solución de SnO_2. Seguidamente se presenta un resumen del procedimiento usado para la obtención.

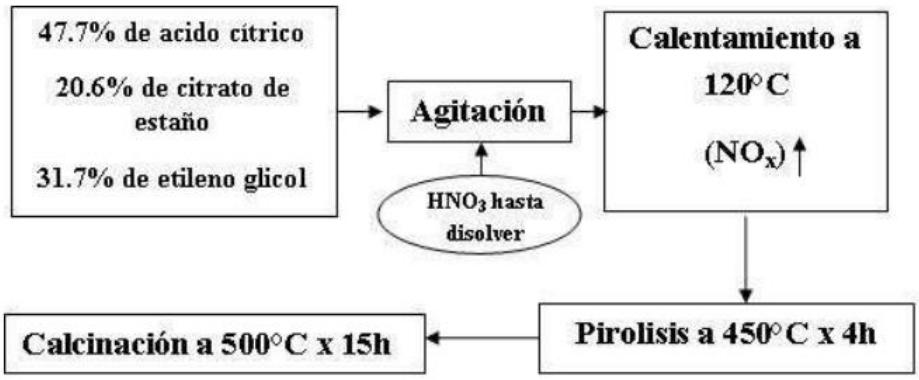


Figura 43: *Ruta de preparación de la solución usada para la obtención de películas de SnO_2 utilizados en el presente trabajo.* (Herrera H. , 2010)

A 100cm^3 de una solución de ácido cítrico más citrato de estaño más etileno glicol se le añadió una solución de amonio (2mol/L) gota a gota a temperatura ambiente, cuando el PH de la solución alcanzó el valor de 3 se precipitó el citrato de estaño, este fue lavado abundantemente con agua destilada y secada a 60°C, el citrato de estaño fue diluido nuevamente en ácido cítrico y etileno glicol y añadido HNO_3 hasta su completa disolución luego esta solución fue calentada a 120°C donde se observó la emisión de vapores de gas NO_2 siendo esta emisión asociada a la oxidación de estaño (II) a estaño (IV). La reacción continuó hasta la formación de un polímero viscoso y transparente. (Herrera A. , 2011)

5.2. RECUBRIMIENTO DE LAS PELICULAS

Se utilizó el equipo Dip Coating con el sistema de movimiento vertical, el cual permitió la obtención de películas delgadas de SnO_2 transparente y visiblemente homogéneas. El rango de velocidades aproximadas, en la inmersión fue de 0.81 mm/s y de extracción fue de 0.08 mm/s, unida a la cantidad de inmersiones, permitió la fabricación de películas delgadas con diferentes espesores.

En el proceso de deposición, después de cada inmersión se realizó un pre-secado a 60°C durante 15 min con las lámparas, con el fin de fijar la solución al sustrato.

Este proceso de inmersión es repetitivo hasta que se hayan completado el número de inmersiones programado en el equipo. Una vez completada el número de inmersiones se retiraron las muestras del equipo Dip Coating y fueron llevadas al horno *Eurotherm* (Scheneider, 1991). Finalmente se realizaron tratamientos térmicos en el horno a diferentes temperaturas por una hora.

En la tabla 9 tenemos las siete muestras de películas delgadas obtenidas, a los que se les asignaron diferentes códigos (01-300, 01-400, 02-400,…), con su número de inmersiones respectivas, todas con la misma temperatura de pre-secado (60°C) y cada una con tratamientos térmicos por una hora a diferentes temperaturas.

Tabla 9: *Muestras de películas obtenidas*

CODIGO DE MUESTRAS	NRO DE INMERSIONES	TEMEPERATURA DE PRE-SECADO (°C)	TRATAMIENTO TÉRMICO POR 1h (°C)
01-300	10	60	300
01-400	10	60	400
02-400	10	60	400
03-400	10	60	400
01-500	10	60	500
02-500	23	60	500
01-600	10	60	600

5.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La estructura cristalina de las películas delgadas de SnO_2 fue analizada a través del Difractómetro de Rayos X (Figura 39). En las siguientes figuras del 45 al 51 se presentan los difractogramas de SnO_2 con tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Los picos de difracción observados en todas las muestras analizadas fueron comparados con la base de datos del comité de normas de difracción (JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Como ya se vio en el capítulo 4, el patrón de difracción de una película delgada de óxido de estaño tienen picos en 2θ = 26°, 34°, 38º, 52° que corresponden a la difracción de los planos (110), (101), (200) y (211) del SnO_2 (Lafuente, et.al., 2015).

En las tablas del 10 al 15 se recogen los datos de los diagramas experimentales de las respectivas muestras, donde observamos diferentes datos como: la posición del máximo (indicado en valores de difracción 2θ), la intensidad absoluta del pico de difracción (Height, indicado en cuentas, [cts]), los errores de medida de 2θ (FWHM [°2Th.]), la intensidad relativa (Rel. Int. [%], referenciada al máximo de mayor intensidad en cuentas).

5.3.1. MUESTRA EN SUSTRATO SIN DEPOSITAR LA SOLUCIÓN DE SnO_2

Se sometió el sustrato de vidrio sin la deposición de la solución a la Difracción de Rayos X (XRD) para observar los cambios correspondientes (Figura 45).

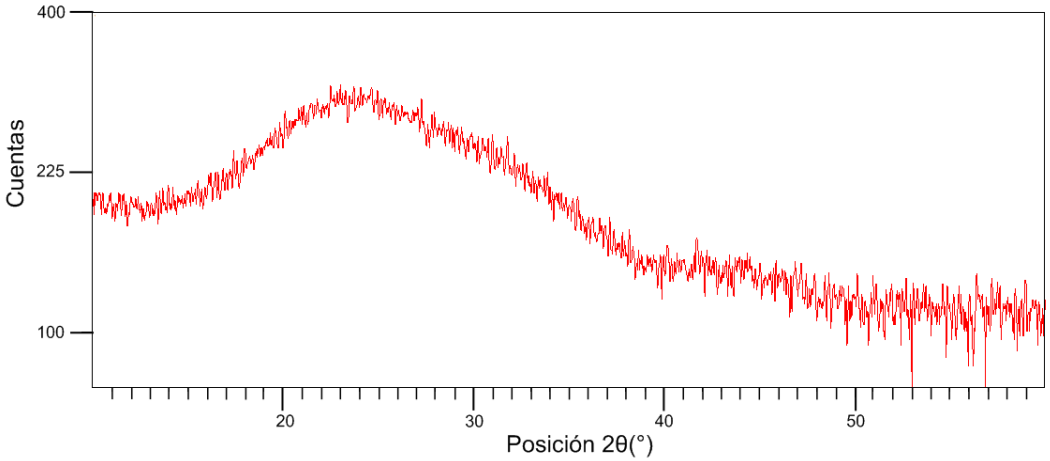


Figura 44: *DRX - Muestra en sustrato sin depositar*

5.3.2. MUESTRA 01- 300

En la figura 46 tenemos a la muestra sometida a un tratamiento térmico de 300 ºC por una hora en el horno, vemos que no se ha formado ningún pico, por lo tanto no hay cristalización del material.

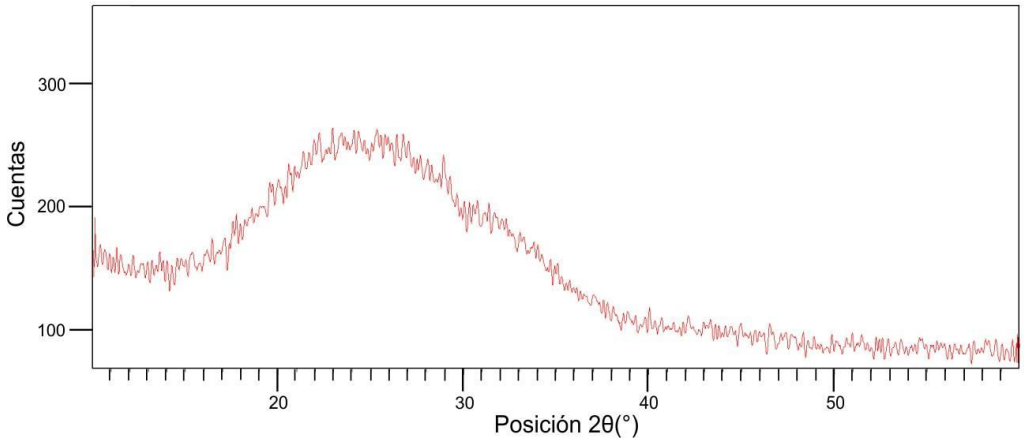


Figura 45: *DRX - Muestra 01 -300*

5.3.3. MUESTRA 01-400

En la figura 47 tenemos pequeños picos formados en la muestra sometida al tratamiento térmico de 400ºC por una hora con 10

inmersiones (sustrato ubicado en el extremo izquierdo del eje de los sustratos).

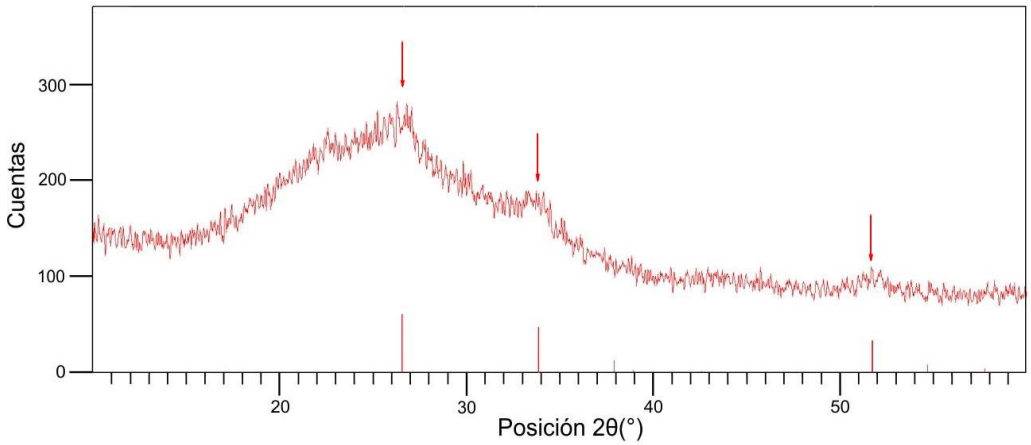


Figura 46: *DRX - Muestra 01-400*

La Tabla 10 nos indica los datos obtenidos de la muestra 01-400, tenemos ángulos de posición de 26.66º, 33.74º, 51.77º que ya indican ser del SnO_2

Tabla 10: *Resultados DRX para la muestra 01-400*

Cassiterite SnO_2				
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
26,6647	64,45	0,2967	3,34319	100,00
33,7452	32,57	0,1570	2,65617	50,54
51,7700	23,18	0,0900	1,76591	35,97

5.3.4. MUESTRA 02- 400

En la figura 48 tenemos picos formados en la muestra sometida al tratamiento térmico de 400ºC por una hora con 10 inmersiones (sustrato ubicado en el centro del eje de los sustratos)

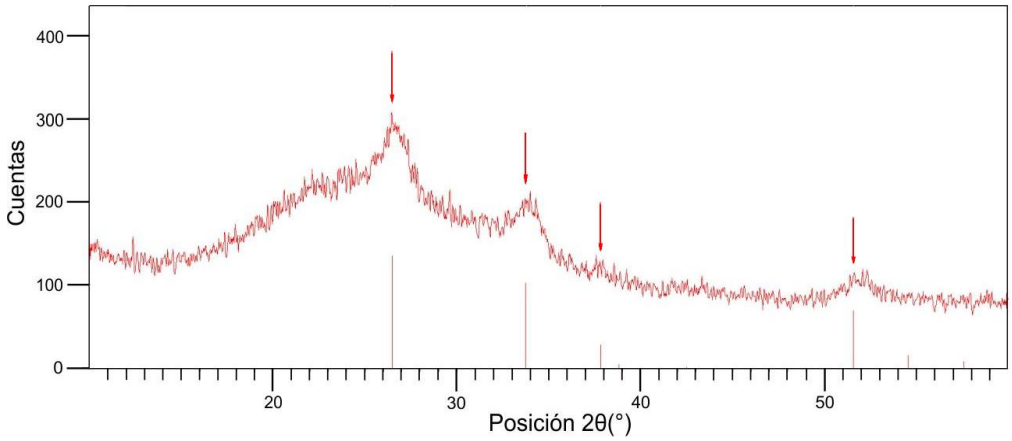


Figura 47: *DRX - Muestra 02 -400*

La Tabla 11 nos indica los datos obtenidos de la muestra 02-400, tenemos ángulos de posición de 26.46º, 33.78º, 37.81º y 51.57º que indican ser del SnO_2

Tabla 11: *Resultados DRX para la muestra 02-400*

Cassiterite SnO_2				
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
26,4658	334,02	0,5759	3,36786	100,00
33,7817	197,72	0,9839	2,65338	59,19
37,8100	60,00	0,0900	2,37944	17,96
51,5700	49,00	0,0900	1,77229	14,67

5.3.5. MUESTRA 03-400

En la figura 49 tenemos picos formados en la muestra sometida al tratamiento térmico de 400ºC por una hora con 10 inmersiones (sustrato ubicado en el extremo derecho del eje de los sustratos, junto al eje de tornillo)

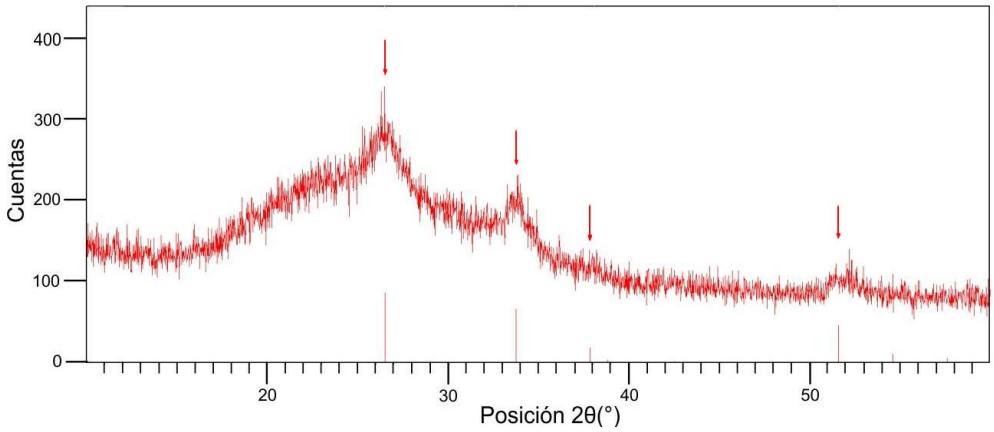


Figura 48: *RX - Muestra 03 – 400*

La Tabla 12 nos indica los datos obtenidos de la muestra 03-400, tenemos ángulos de posición de 26.49º, 33.76º, 37.09º y 51.67º que indican ser del SnO_2

Tabla 12: *Resultados DRX para la muestra 03-400*

Cassiterite SnO_2				
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
26,4908	172,18	0,5065	3,36474	100,00
33,7624	50,72	0,9600	2,65265	29,46
38,0900	23,30	0,0900	2,36259	13,53
51,6700	23,78	0,0900	1,76909	13,81

5.3.6. MUESTRA 01-500

En la figura 50 tenemos picos formados en la muestra sometida al tratamiento térmico de 500ºC por una hora con 10 inmersiones (sustrato ubicado en el centro del eje de los sustratos)

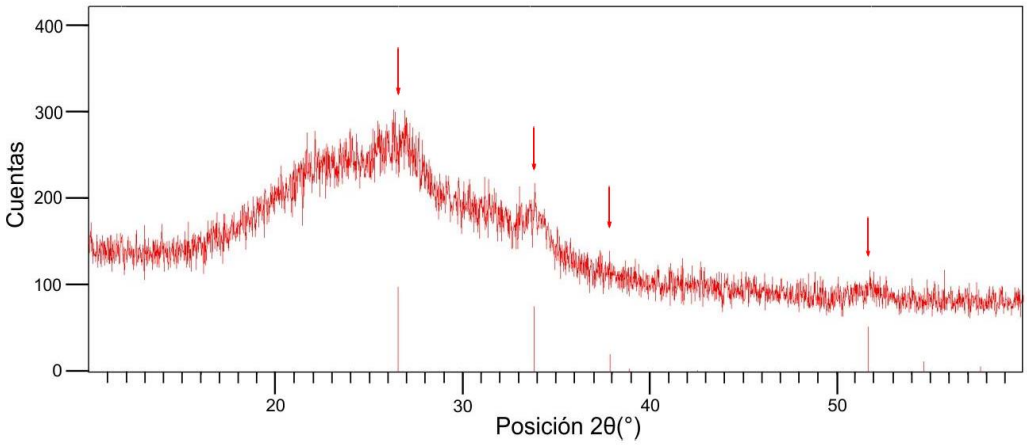


Figura 49: *RX - Muestra 01 – 500*

La Tabla 13 nos indica los datos obtenidos de la muestra 01-500, tenemos ángulos de posición de 11.74º, 26.56º, 33.60º y 51.87º que indican ser del SnO_2

***Tabla 13**: Resultados DRX para la muestra 01-500*

Cassiterite SnO_2				
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
11,7407	140,35	0,1043	7,53771	100,00
26,5647	112,80	0,4065	3,35555	80,37
33,6046	105,88	0,2077	2,66695	75,44
51,8700	13,51	0,0900	1,76274	9,63

5.3.7. MUESTRA 02-500

En la figura 51 tenemos picos formados en la muestra sometida al tratamiento térmico de 500ºC por una hora con 23 inmersiones (sustrato ubicado en el centro del eje de los sustratos)

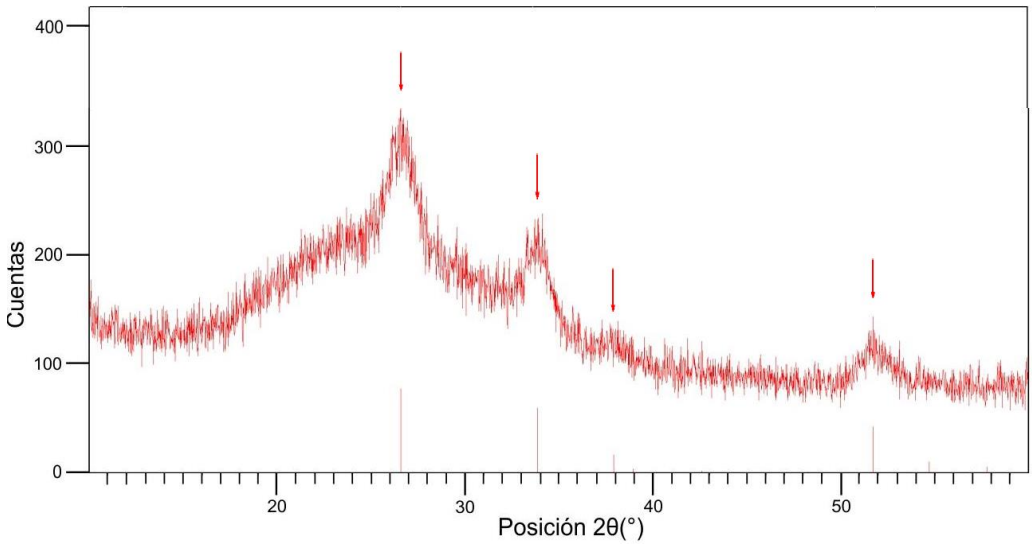


***Figura 50:** RX - Muestra 02 - 500*

La Tabla 14 nos indica los datos obtenidos de la muestra 02-500, tenemos ángulos de posición de 26.45º, 33.74º, 37.95º y 51.77º que indican ser del SnO_2

***Tabla 14:** Resultados DRX para la muestra 02-500*

Cassiterite SnO_2				
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
26,4454	203,54	0,2877	3,37041	100,00
33,7404	124,17	0,1357	2,65653	61,01
37,9500	18,74	0,0900	2,37098	9,21
51,7700	24,45	0,0900	1,76591	12,01

5.3.8. MUESTRA 01 – 600

En la figura 52 tenemos picos formados en la muestra sometida al tratamiento térmico de 600ºC por una hora con 10 inmersiones (sustrato ubicado en el centro del eje de los sustratos)

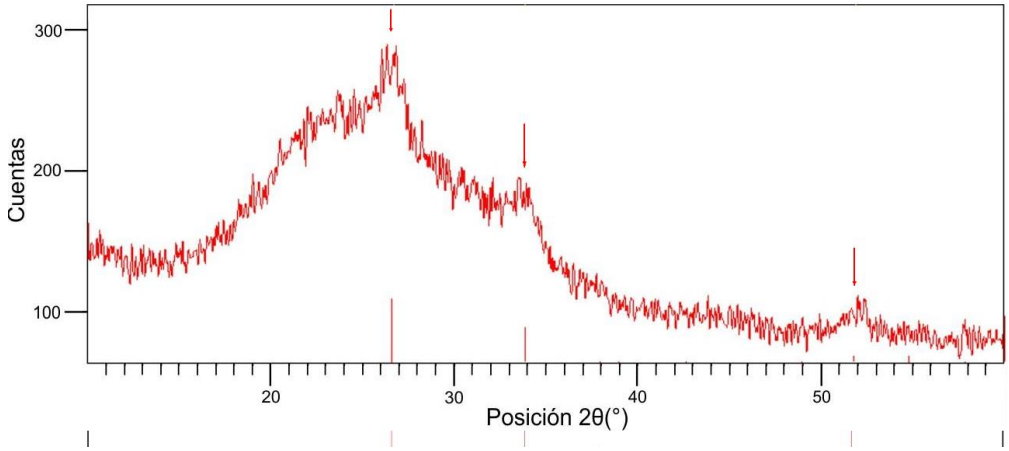


Figura 51: *RX - Muestra 01 - 600*

La Tabla 15 nos indica los datos obtenidos de la muestra 01-600, tenemos ángulos de posición de 26.71º, 33.85º, 51.87º que indican ser del SnO_2

Tabla 15: *Resultados DRX para la muestra 01-600*

Cassiterite, syn SnO_2				
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
26,7100	75,65	0,0010	3,33762	100,00
33,8596	21,19	1,1520	2,64526	28,01
51,8700	7,36	0,0900	1,76274	9,73

Podemos observar que la muestra 02-500 tiene los picos más altos y correspondientes a la casiterita, es decir hay presencia del SnO_2 en la película delgada, los cristales han sido formados.

Entonces es necesaria una mayor cantidad de inmersiones,

5.4. FLUORESCENCIA DE RX

En la figuras del 53 al 58, tenemos el espectros de Fluorescencia de Rayos X (XRF), en todas ellas se observa en mayor cantidad al estaño (Sn), también encontramos al cromo (Cr) que corresponde al blanco utilizado en la capa inferior del equipo de XRF y elementos menos abundantes como el circonio (Zr), estroncio (Sr) y hierro (Fe) correspondientes al sustrato.

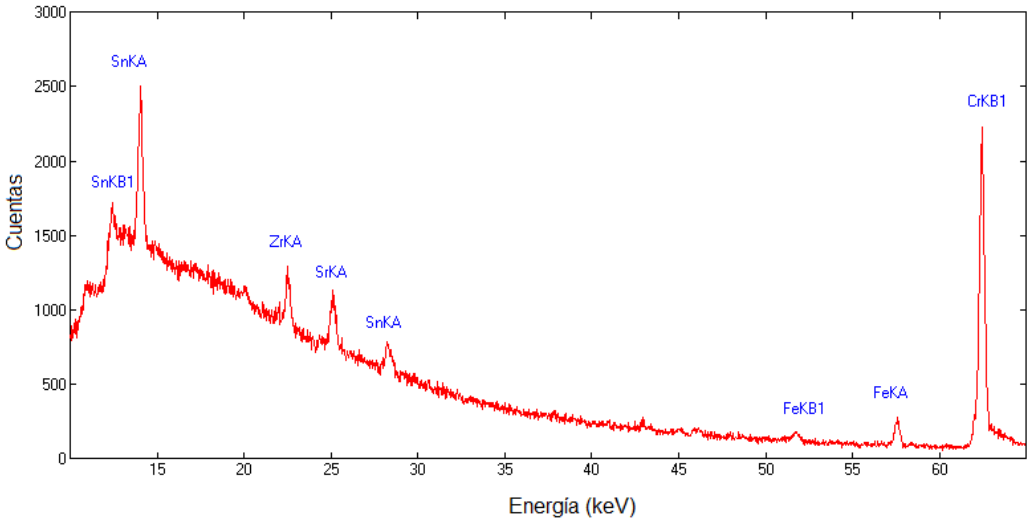


Figura 52: *Fluorescencia de Rayos X de la muestra 01-300*

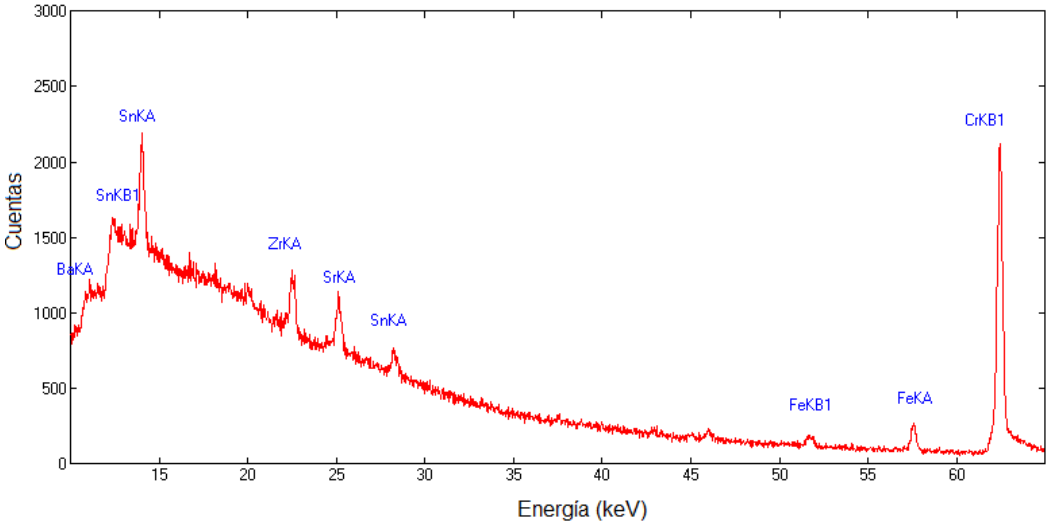


Figura 53: *Fluorescencia de Rayos X de la muestra 01-400*

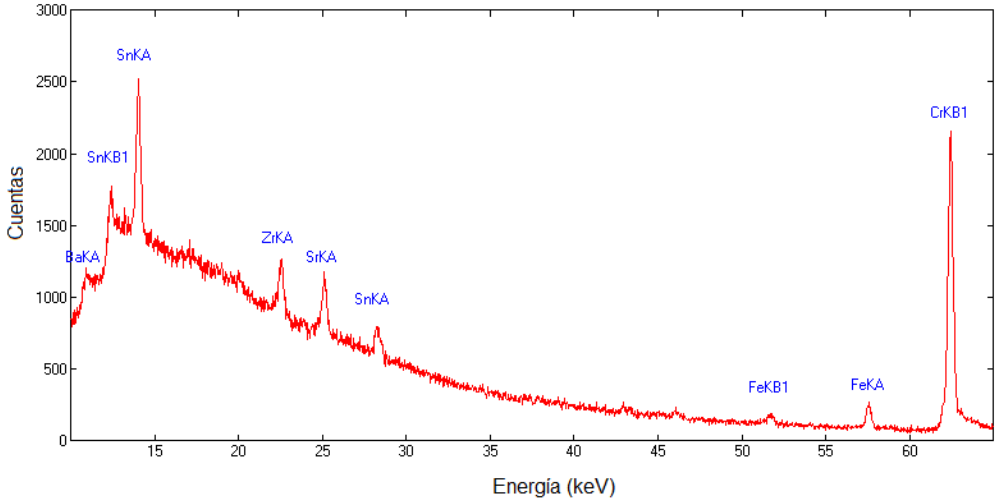


Figura 54*: Fluorescencia de Rayos X de la muestra 02-400*

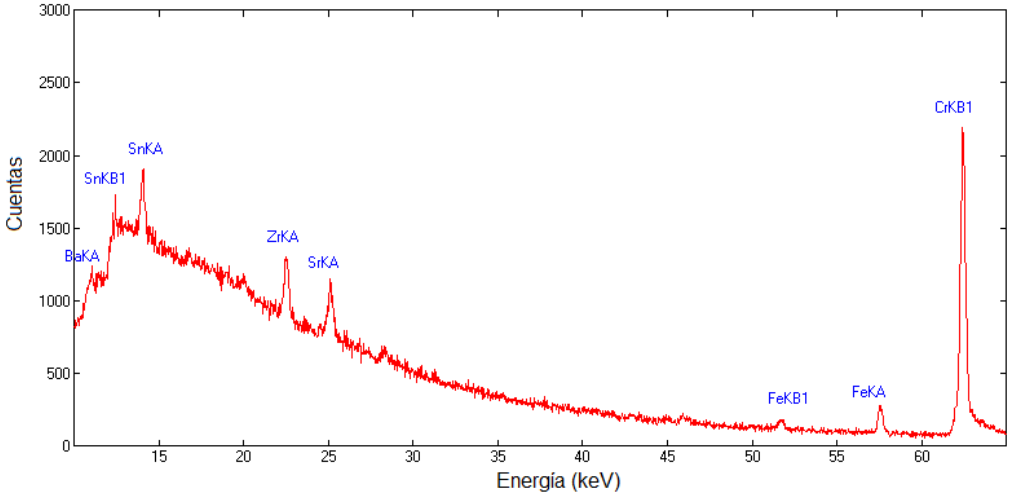


Figura 55*: Fluorescencia de Rayos X de la muestra 03-400*

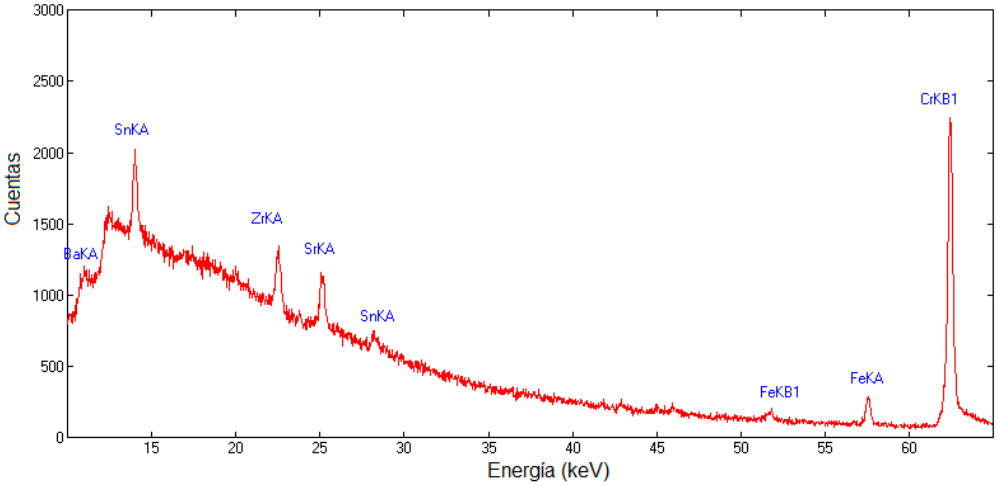


Figura 56: *Fluorescencia de Rayos X de la muestra 01-500*

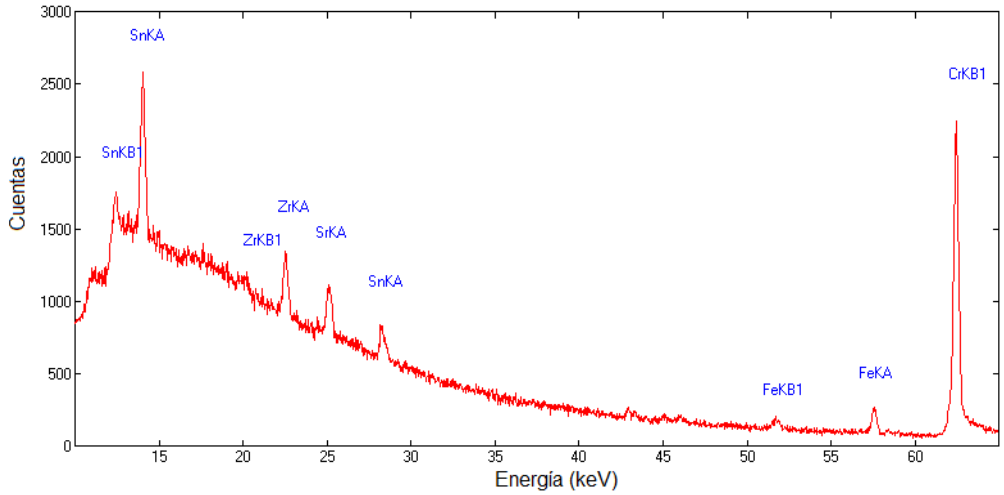


Figura 57*: Fluorescencia de Rayos X de la muestra 02-500*

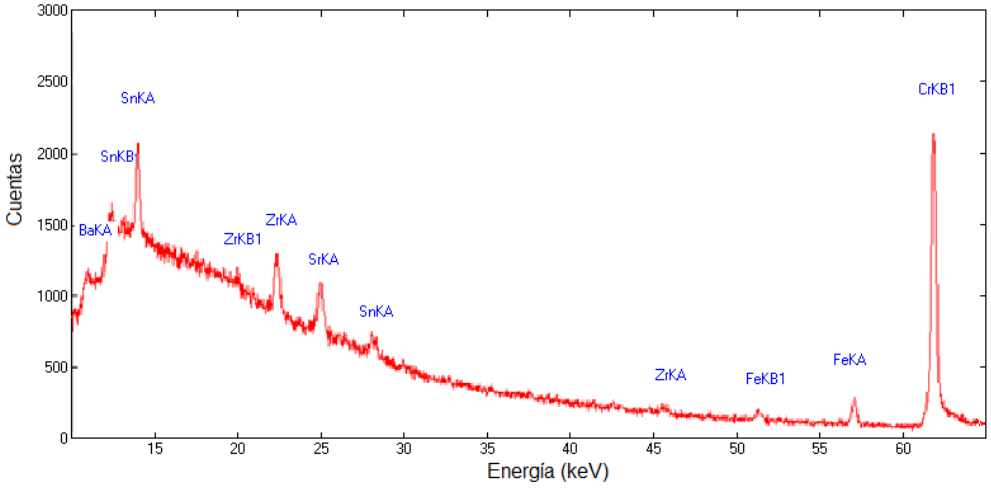


Figura 58: *Fluorescencia de Rayos X de la muestra 01-600*

5.4. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Debido a que la superficie de las películas no tiene un espesor considerable, no se ha podido observar con claridad los cristales formados sobre el sustrato.

En la figura 59 observamos una superficie amorfa que no indica claramente la presencia de los cristales.

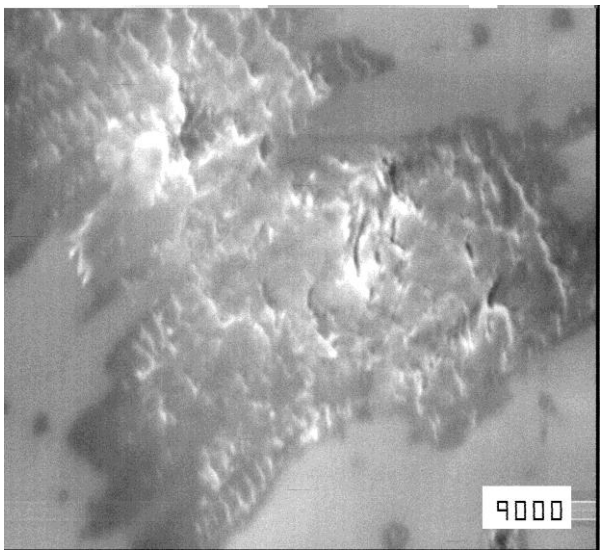


Figura 59: *Imágenes SEM de la Muestra 02 – 400, Películas de SnO_2 depositadas con 10 inmersiones, pre-secado de 60°C y llevadas al horno por una hora a 400°C*

En la figura 60 notamos algunos tramos rectos, figuras geométricas, que puede indicar la presencia de los cristales.

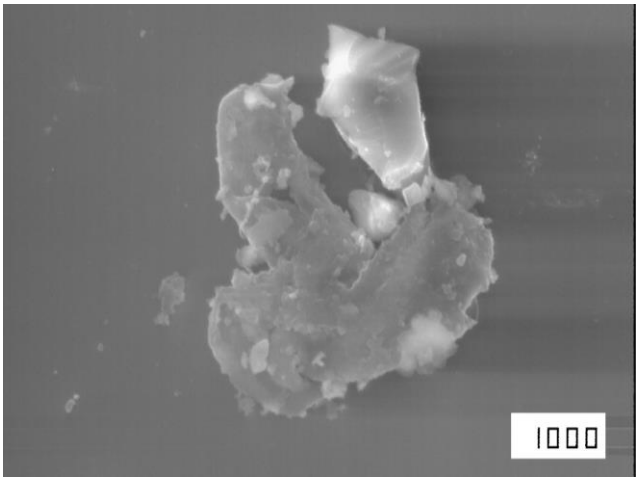


Figura 60: *Imágenes SEM de la Muestra 01 – 500a, Películas de SnO_2 depositadas con 10 inmersiones, pre-secado de 60°C y llevadas al horno por una hora a 500°C*

En las figuras 61 y 62 se observan cortes rectos que puede señalar la presencia de los cristales.

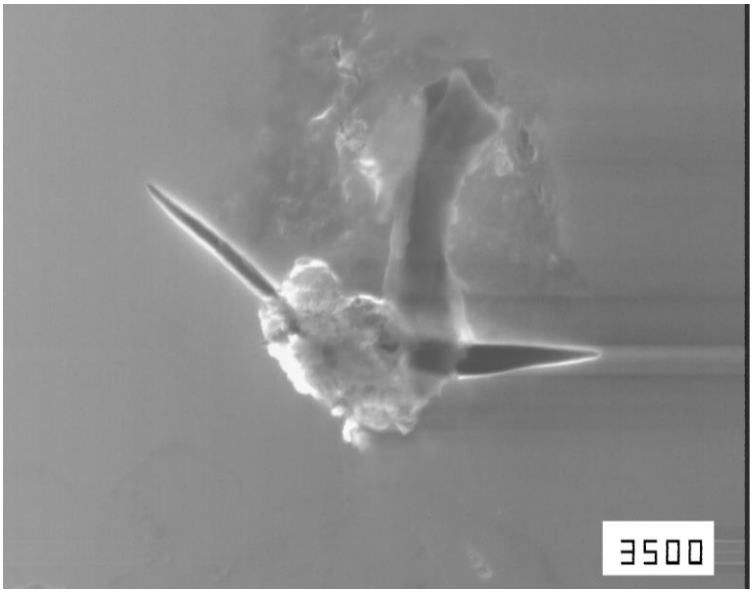


Figura 61: *Imágenes SEM de la Muestra 01 – 500b, Películas de SnO_2 depositadas con 10 inmersiones, pre-secado de 60°C y llevadas al horno por una hora a 500°C*

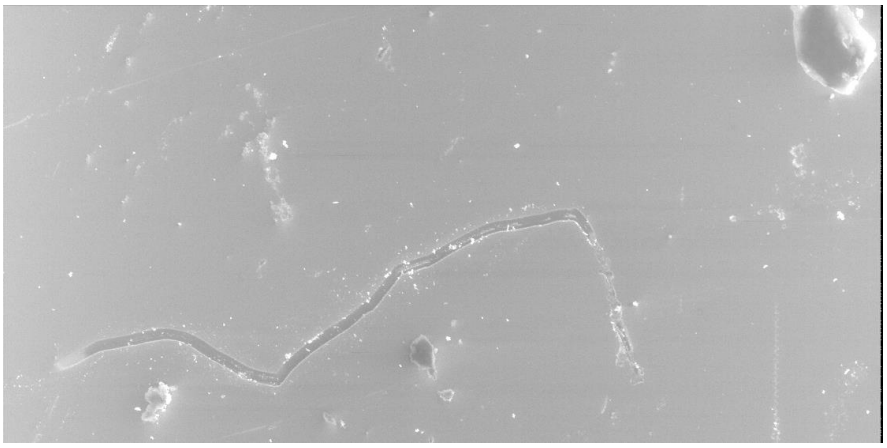


Figura 62: *Imágenes SEM de la Muestra 01 – 600, Películas de SnO_2 depositadas con 10 inmersiones, pre-secado de 60°C y llevadas al horno por una hora a 600°C*

CONCLUSIONES

1. Al plantear la problemática es este proyecto de investigación, podemos notar que es necesario el estudio de Películas Delgadas, por los sin números de aplicaciones que se pueden realizar, estudiar y analizar.

2. Se logró la construcción del Equipo Dip Coating, con las características necesarias para la deposición de películas delgadas.

3. El equipo diseñado en la Escuela Profesional de Física de la UNSA, ha sido mejorada en cuanto a otros diseños existentes en el mercado, como la lámpara de pre secado para que la adhesión de la solución al sustrato sea más rápida, las velocidades programables de inmersión y extracción.

4. Una de las ventajas de nuestro equipo Dip Coating, es que tenemos la opción de programar desde la computadora, la temperatura de pre secado durante las inmersiones, el número de inmersiones, la velocidad de inmersión y extracción. Esto dependerá a la aplicación y solución que se tenga para la película delgada.

5. Ya que no fue posible obtener la concentración de nuestra solución, pudimos observar que mientras más inmersiones tuvo el sustrato de vidrio, los picos en la prueba de Rayos X, son mejores. Como nuestra muestra 2-500 de 23 inmeriones a 500ºC de secado en el horno.

6. La muestra 2-500 tiene los picos más altos en los siguientes ángulos 26.45º, 33.74º, 37.95º, 51,77º. Lo que se acerca mucho a los picos de la casiterita. (figura 50)

7. Según experiencias previas de este trabajo podemos observar que la mejor temperatura de secado en el Horno es de 500°C por una hora como la Muestra 2-500.

8. Las pruebas con fluorescencia indican que hay presencia del estaño en todas películas analizadas.

9. En la pruebas de Microscopía Electrónica de Barrido SEM no fue posible observar con claridad los cristales, debido a que las superficies de las películas no fueron las adecuadas.

SUGERENCIAS

1. EQUIPO:

- Ajustar todas las paredes de la caja protectora.
- Colocar una base que ayude en la disminución de la vibración, puede ser un base de goma.
- Diseñar una puerta de vidrio de tal manera que se pueda abrir y cerrar fácilmente al ingresar los sustratos y soluciones.
- Colocar el ventilador, para la extracción de aire y/o agentes externos a la solución como polvos.
- Para los cálculos de velocidad trabajados en el Apéndice E, tomar más datos y usar equipos electrónicos en las mediciones de tiempo y desplazamiento para obtener resultados más precisos.
- Se puede cambiar un motor de pasos a continuo, para disminuir la vibración.

2. DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS:

- En la limpieza del sustrato antes de la deposición usar el ácido clorhídrico el más puro posible.
- Si se quiere tener películas con las mismas características, medir la viscosidad cada vez que se necesite hacer una deposición de película delgada.

REFERENCIAS

Albella, J. (2003). *Láminas delgadas y recubrimeintos.Preparación, propiedades y Aplicaciones.* Biblioteca de Ciencias11. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Arian (2016), Control & Instrumentación, Nota Técnica 3, Rev.b. Obtenido de *http://www.arian.cl/downloads/nt-002.pdf*

Bahrami, B.; Khodaddi,M. (2008). Enhanced cosensitivity and selectivity of gold nanoparticles-doped SnO_2 sensor in presence of propane and methane. *Sensors and Actuators B Chemical*, 133,352-356.

Blackie Academic; Professional. (1998). *Chemistry of Tin.* Smith P.J.

Bombino.L. (2007). *Problemas globales y las metas del milenio: Dimensiones éticas y humanísticas.*

Boylestar, R. (2007). Teoría de circuitos y dispositivos electrónicos. Op.Cit. 852.

Brinker, J.; Hurt,A. (1994). *Fundamentals of sol-gel dip-coating*. Obtenido de HAL Archives-Ouvertes: https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00249179/document

Casella, M. (2015). *Nanotecnologías-Los desafios del futuro.*

Delgado, R.(2002). *Sensores de gases basados en óxidos de estaño: una aproximación electroquímica.* Tesis doctoral, Universidad de Barcelona, Obtenido de http://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/42850/6/Tol1226.pdf

E-Flex. (2016). *System of Dip Coater*. Obtenido de http://www.e-flex.co.kr/systemdc.html

Espinós, J.P. (2010). *Aplicaciones tecnológicas de películas delgadas.* Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja (CICIC). Obtenido de http://digital.csic.es/bitstream/10261/40689/1/P%C3%A1ginas%20de%20EVENTOS309994%5B1%5D.pdf

Gao, X.; Li,X.M.; Yu,W.D. (2004). Structure and UV photoluminescence of nanocrystalline ZnO films prepared by thermal oxidation of ZnS films Mater. *Sci.Eng.*, 274-278.

Herrera, A. (2011). *Tesis "Estudio de las Propiedades en la Evolución de Tamaños de Nanopartículas de SnO_2 para Aplicaciones en Sensores de Gases".* Arequipa.

Herrera, H. (2010). Experimental study of the structural, microscopy and magnetic properties of ni-doped sno2 nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids 356*, 2960-2964.

JCPDS, ICDD. (2015). *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) and International Centre for Diffraction Data (ICDD) PDF card no. 41-1445.*

Kittel, C. (2003). *Introduction to Solid State Physics.* Barcelona, España. Editorial Reverté. Tercera Edición.

Lafuente, B.; Downs, R. T.;Stone, N. (2015). *RRUFF project*. Obtenido de RRUFF project: http://rruff.info/cassiterite/display=default/R040017

Mckelvey, J. P. (1976). *Física del estado sólido y de Semiconductores.* México.Limusa.

Nadetech Innovations. (2016). *ND-DC Dip Coater*. Obtenido de Nadetech Innovations: http://www.nadetech.com/index.php/en/products

Nieto, E.; Fernandez, J., Duran, P.; Moure, C. (1994). Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. 245-259. Obtenido de Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.

PANalytical. (2014). *X´Pert3 Powder Dedication to X-ray Powder diffraction.* Obtenido de file:///C:/Users/Luis/Downloads/X'Pert3_Powder_brochure_PANAlytical.pdf

Perez, J.; Merino, M. (2016). Obtenido de http:definicion.de/semiconductor

Pérez, P., & Merino,M. (2014). *Definición de*. Obtenido de http://definicion.de/semiconductor/

Punnoose, A. (2006). Magnetic gas sensing Magnetic gas sensing. *Applied Physics Latters, 89*, 112509.

Rey, D.; Valenzuela,E.;Niño, M. (2012). Tesis *"Preparación de Películas Delgadas de n-Tio$_2$ / 304ss a partir de Soles Estables para la Degradación de Fenol por Fotoectrocatálisis usando Luz Visible". Revista Colombiana de Materiales*, 257-262.

Santos, L., & Balarezo, D. (2010). *Universidad Politécnica Salesiana - Ecuador.* Obtenido de http://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/98/10/UPS-CT001662.pdf

Tecnomomatic.(2011) Instrumentación y Control Automático. Obtenido de *http://www.mantenimientomundial.com/sites/mm/tablas/termocuplaK.pdf*

Tirado, G.;Olvera,A.R. (2014). "P*ropiedades de Películas Delgadas ZnO/Cr Preparadas por Sol-Gel.* Obtenido de ISSSD 2014: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/45/110/45110572.pdf

Tirado, G., & Sánchez,Z.F.E. (2011). *Sensores del Gas Co en Película Delgada ee SnO$_2$:Cu.* Obtenido de http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/009/43009450.pdf

webmineral. (s.f.). *Cassiterite Mineral Data*. Obtenido de Mineral of the Month Club: http://webmineral.com/data/Cassiterite.shtml#.V9_fBYjhDIU

APENDICE

APENDICE A: CALCULOS DE CONVERSION PARA LA TERMOCUPLA

A partir de las Leyes de Kirchoff, teoría de Termocuplas, tenemos la deducción de la relación de conversión de Tensión (V) a Temperatura (°C)

En la Figura A-1, tenemos Circuto de un Amplificador de Instrumentación para el cálculo de amplificadores en la Termocupla.

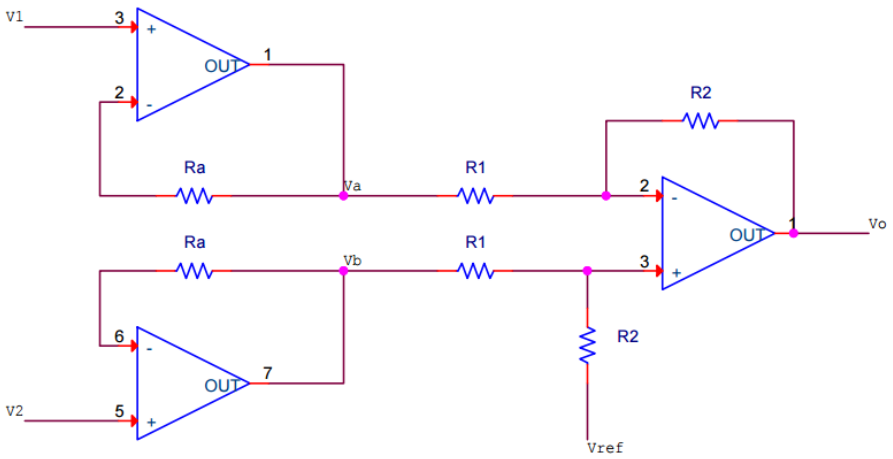


Figura A-1. *Circuto para el modelado de un Amplificador de Instrumentación*

En la salida de V_0 usamos la ley de nodos

$$\frac{V_o - V_-}{R_2} + \frac{V_a - V_-}{R_1} = 0$$

$$\frac{V_o}{R_2} + \frac{V_a}{R_1} = \frac{V_-}{R_2} + \frac{V_-}{R_1}$$

$$\frac{V_{ref} - V_+}{R_2} + \frac{V_b - V_+}{R_1} = 0$$

$$\frac{V_{ref}}{R_2} + \frac{V_b}{R_1} = \frac{V_+}{R_2} + \frac{V_+}{R_1}$$

Como: $\boxed{V_- = V_+}$

Igualamos las ecuaciones anteriores y tenemos:

$$\frac{V_o}{R_2} + \frac{V_a}{R_1} = \frac{V_{ref}}{R_2} + \frac{V_b}{R_1}$$

$$\frac{V_o}{R_2} = \frac{V_b}{R_1} + \frac{V_a}{R_1} + \frac{V_{ref}}{R_1}$$

$$\frac{V_o}{R_2} = \frac{(V_b - V_a)}{R_1} + \frac{V_{ref}}{R_1}$$

$$\boxed{V_o = \frac{R_2}{R_1}(V_b - V_a) + \frac{R_2}{R_1}V_{ref}} \qquad \text{.....} \qquad \textbf{(1)}$$

Usando las leyes de Kirchoff en la Figura A:

$$\frac{V_a - V_1}{R_a} + \frac{V_2 - V_1}{R_g} = 0$$

$$\frac{V_a}{R_a} + \frac{V_2}{R_g} = \frac{V_1}{R_a} + \frac{V_1}{R_g}$$

$$\frac{V_a}{R_a} = \frac{V_1}{R_a} + \frac{V_1}{R_g} - \frac{V_2}{R_g}$$

$$\frac{V_a}{R_a} = \frac{V_1}{R_a} + \frac{(V_1 - V_2)}{R_g}$$

$$V_a = V_1 + (V_1 - V_2)\frac{R_a}{R_g}$$

$$\frac{V_b - V_2}{R_a} + \frac{V_1 - V_2}{R_g} = 0$$

$$\frac{V_b}{R_a} + \frac{V_1}{R_g} = \frac{V_2}{R_a} + \frac{V_2}{R_g}$$

$$\frac{V_b}{R_a} = \frac{V_2}{R_a} + \frac{V_2}{R_g} - \frac{V_1}{R_g}$$

$$\frac{V_b}{R_a} = \frac{(V_2 - V_1)}{R_g} + \frac{V_2}{R_a}$$

$$V_b = (V_2 - V_1)\frac{R_a}{R_g} + V_2$$

Remplazando V_a y V_b en la ecuación (1)

$$V_o = \frac{R_2}{R_1}(V_b - V_a) + \frac{R_2}{R_1}V_{ref}$$

$$V_o = \frac{R_2}{R_1}\left[(V_2 - V_1)\frac{R_a}{R_g} + V_2 - V_1 + (V_2 - V_1)\frac{R_a}{R_g}\right] - \frac{R_2}{R_1}V_{ref}$$

$$V_o = \frac{R_2}{R_1}(V_2 - V_1)\left(\frac{R_a}{R_g} + \frac{R_a}{R_g} + 1\right) + \frac{R_2}{R_1}V_{ref}$$

$$V_o = \frac{R_2}{R_1}(V_2 - V_1)\left(2\frac{R_a}{R_g} + 1\right) + \frac{R_2}{R_1}V_{ref}$$

Para nuestro caso: $R_2 = R_1$

$$V_o = (V_2 - V_1)\left(2\frac{R_a}{R_g} + 1\right) + V_{ref} \qquad \textbf{... (2)}$$

En la Figura A-2, tenemos el circuito el modelado de la relación de tensión y temperatura para una termocupla.

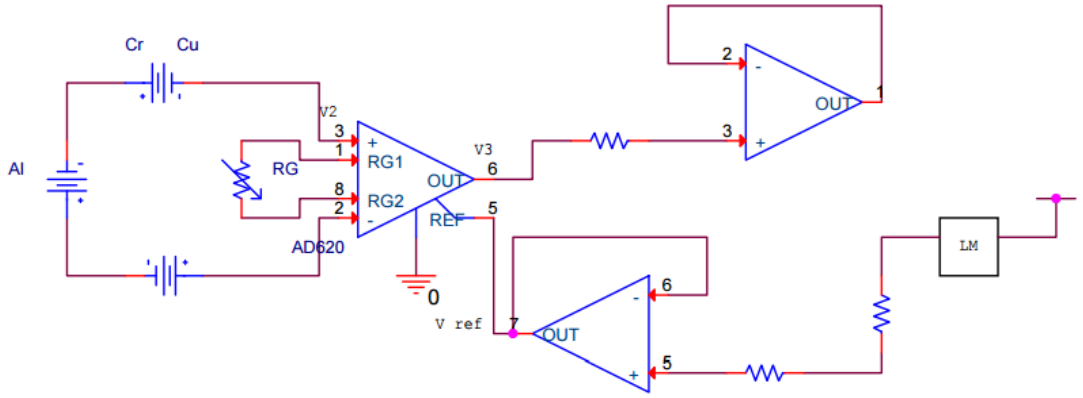


Figura A-2. *Circuto para el modelado de la Conversión de Tensión a Temperatura en una termocupla*

De la Ecuación 2 obtenida anteriormente, reescribimos análogamente para la figura A-2.

$$V_3 = (V_+ - V_1)G + V_{ref}$$

$$V_3 = \left[V_{\frac{Cr}{Al}}(T) - V_{\frac{Cr}{Al}}(T_o)\right]G + V_{ref}$$

$$V_3 = (V_2 - V_1)\left(2\frac{R_a}{R_g} + 1\right) + V_{ref}$$

$$V_3 = [\underbrace{V(T)}_{S_kT} - \underbrace{V(T_o)}_{S_kT_o}]\left(2\frac{R_a}{R_g} + 1\right) + V_{ref}$$

$$V_3 = S_k(T - T_o)\left(2\frac{R_a}{R_g} + 1\right) + V_{ref}$$

$$V_3 = (S_k.T - S_k.T_o)\left(2\frac{R_a}{R_g} + 1\right) + V_{ref}$$

$$V_{\frac{Cr}{Al}} - (V_{\frac{Cr}{Cu}} + V_{\frac{Al}{Cu}})$$

$$V_{\frac{Cr}{Al}}(T) - V_{\frac{Cr}{Al}}(T_o)$$

$$G = \frac{2R_a}{R_g} + 1$$

$$V_1 = 0$$

$$V_2 = V_{\frac{Cr}{Al}} - V_{\frac{Cr}{Cu}} - V_{\frac{Al}{Cu}}$$

$$V_2 = V_{\frac{Cr}{Al}} - \left(V_{\frac{Cr}{Cu}} + V_{\frac{Al}{Cu}}\right)$$

$$V_3 = S_k.T\left(2\frac{R_a}{R_g}+1\right) - S_k.T_o\left(2\frac{R_a}{R_g}+1\right) + V_{ref}(T_a)$$

$$S_k.T_a\left(2\frac{R_a}{R_g}+1\right) = \frac{10x10^{-3}.T_aR_1}{R_1+R_2}$$

$$S_k\left(2\frac{R_a}{R_g}+1\right) = 10x10^{-3}\frac{R_1}{R_1+R_2} \text{.....} \quad (I)$$

Pero: $S_kT_a\left(2\frac{R_a}{R_g}+1\right) = V_{ref}(T_a)$

$$V_{LM35} = 10_{mV}(T_a)$$

$$V_{ref} = \frac{V_{LM35}.R_1}{R_1+R_2}$$

$$V_{ref} = \frac{10_{mV}(T_a)R_1}{R_1+R_2}$$

S: Sensibilidad

$$S = \frac{dV_3}{dt}$$

$$S = S_k\left(2\frac{R_a}{R_g}+1\right)$$

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{2,5-0}{100-0}$$

$$S = 25\ mV/°C$$

$$S_k\left(2\frac{R_a}{R_g}+1\right) = 25\frac{mV}{°C} \text{.....} \quad (II)$$

$$V_3 = S_k^{100}T\left(2\frac{R_a}{R_g}+1\right) - S_k^{40}T_o\left(2\frac{R_a}{R_g}+1\right) + 10x10^{-3}\frac{T_o.R_1}{R_1+R_2}$$

De la Ec. (II)

$$S_k\left(2\frac{R_a}{R_g}+1\right) = 25x10^{-3}$$

$$2.49x10^{-3}\left(2\frac{R_a}{R_g}+1\right) = 25x10^{-3}$$

$$R_a = 24.7x10^{-3}$$

Por las Ec. (I) y (II)

$$V_3 = S_k^{100} T \left(2\frac{R_a}{R_g} + 1 \right)$$

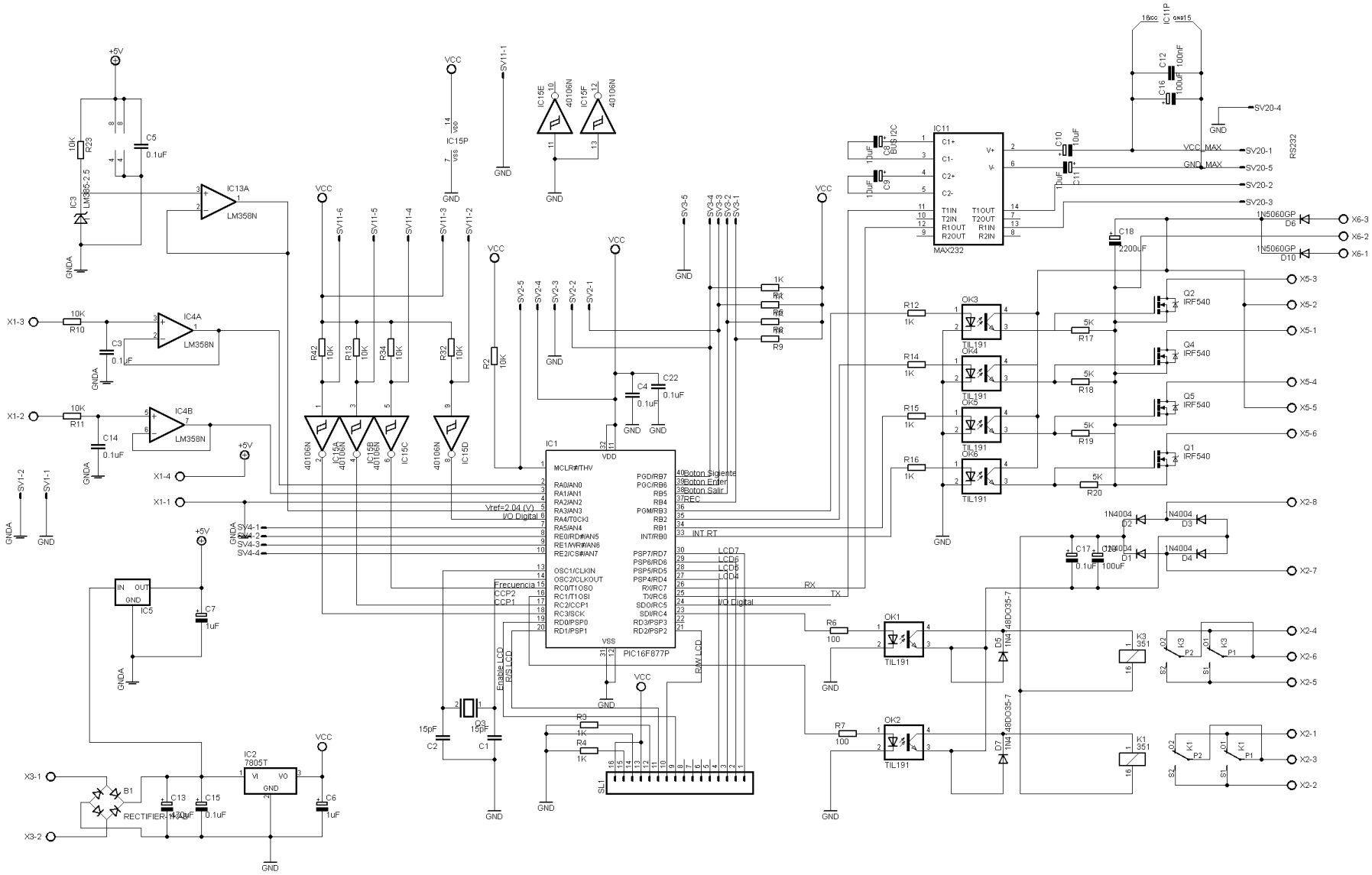
$$T = \frac{V_3}{\left(2\frac{R_a}{R_g} + 1 \right) S_k^{100}}$$

$$T = \frac{V_3}{\left[2\left(\frac{24.7}{5.46}\right) + 1 \right] (2.49x10^{-3})}$$

$$\boxed{T = 39.98\ V_3}$$

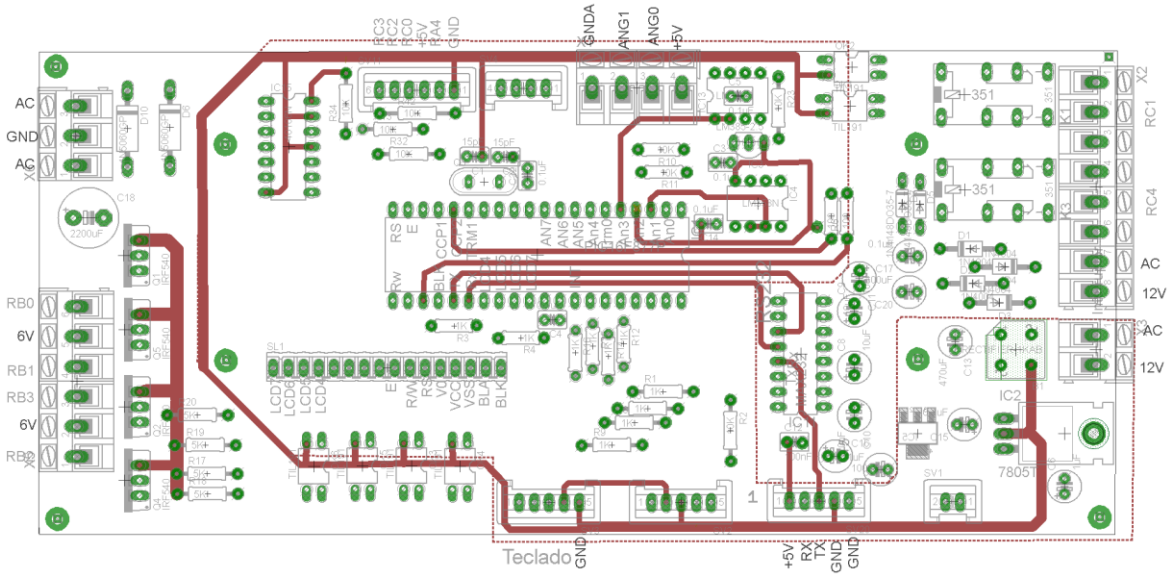
Conversión para temperatura a partir del voltaje.

APENDICE B: CIRCUITO ELECTRÓNICO GENERAL

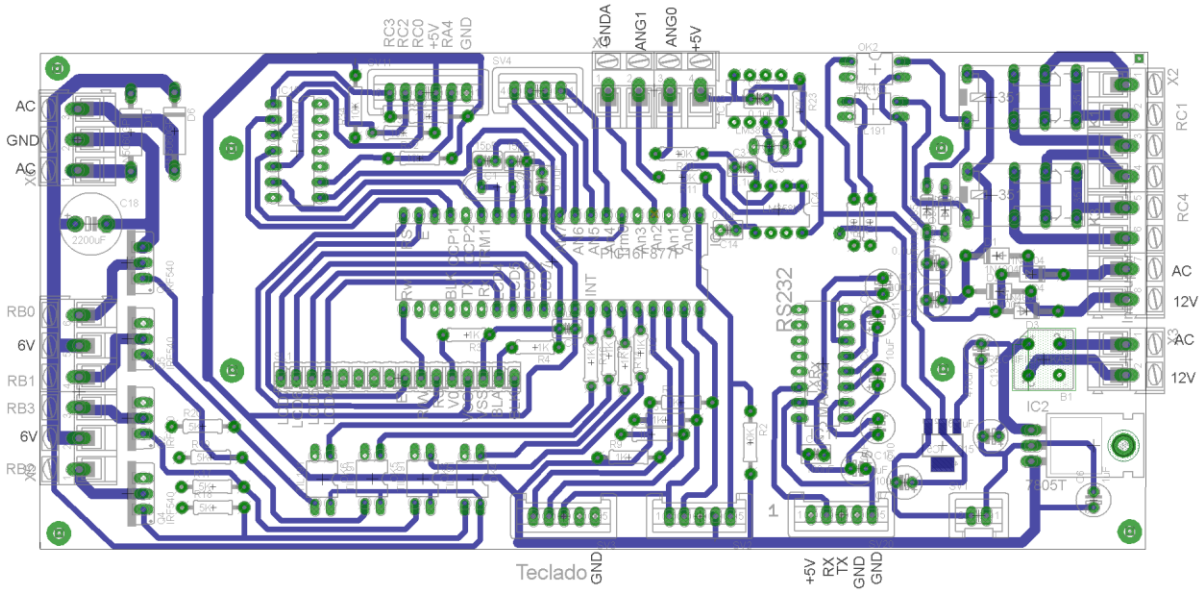


APENDICE C: DIAGRAMAS DE PISTAS Y COMPONENTES, ARRIBA - ABAJO

ARRIBA



ABAJO



APENDICE D: PROGRAMACIÓN GENERAL EN C++

```
//#device PIC16F877
#define NPROCS 5

#include <LibPic_01/OSuMed.c>
#include <LibPic_01/analog_filt.c>
#include <LibPic_01/digit.c>
#include <LibPic_01/mpp.h>

void P0_Fcrr( TpSop *so, TpMpp *Mpp, TpAng *DatAng, char *SetTem, char
                *SetNumI,char *SetTmppL, char *SetTmppH );
void P1_Lcd( TpSop *so, TpAng *DatAng);
void P2_Analogic( TpSop *so,TpAng *DatAng);
void P3_Com1( TpSop *so,  TpAng *DatAng);

//#define TIEMPO 10          //
void main()
{ TpSop    so[NPROCS];       //declaración de variables    del sistema operativo
  TpAng    DatAng;           //Variables de configuración y buffer de canales analógicos
  TpMpp    Mpp;

  char     SetTemp;          //Temperatura que alcanza antes de apagarlas lámparas
  char     SetNumI;          //Numero de inmersiones
  char     SetTmppL;         //Periodo Bajo,  giro rápido del motor de paso
  char     SetTmppH;         //Periodo Alto, Giro lento del motor de paso

  TRISA  = 0b11111111;
  TRISE  = 0b11111111;
  TRISB &= 0b11110000;
  TRISC &= 0b11101101;
  TRISD =  0b00000000;

  //-----------------------------------------------------------------------------------
  sop_ini(so, 10,10);  //Inisialisa el sistema operativo, tiempo mínimo 10 ms, cristal 10MHz
  anolog_ini(&DatAng);
  mpp_ini(&Mpp);
  lcd_init();

  SetNumI =  Sop_ReadEep(0, 0);  //numero de inmerciones
  SetTemp =  Sop_ReadEep(0, 1);  //Set point temperaura
  SetTmppL = Sop_ReadEep(0, 2);  //Periodo de Guiro rapido del mpp
  SetTmppH = Sop_ReadEep(0, 3);  //Periodo de Guiro rapido del mpp
```

```
  lcd_gotoxy(1,1);
  printf(lcd_putc,"N:%d T:%d V:%d",SetNumI, SetTemp, SetTmppL);

  //-----------------------------------------------------------------------------------------
  TMR1L=0;
  TMR1H=0;
  TMR1HH=0;

  Sop_SmfSetV(so, 0, 4);            //semaforo activo final de carrera
  PORTC |= 0b00010000;              //relay 2 activado ventilador

 do{
    sop_rum(so);        //Funcion Sistema operativo
                        // se ejecuta el proseso Id:0 cada 1000ms  finales de carrera y control
    if( sop_dt(so,0))   P0_Fcrr(so,&Mpp, &DatAng, &SetTemp, &SetNumI, &SetTmppL, &SetTmppH);
    if( sop_dt(so,1))   P1_Lcd(so,  &DatAng);                    // se ejecuta cada 500 ms  LCD
    if( sop_dt(so,2))   P2_Analogic(so,  &DatAng);                // lee la temperatura
    if( sop_dt(so,3))   P3_Com1(so, &DatAng);                     // Comunicacion serie
    if( sop_dt(so,4))   mpp_Rum(&Mpp);                           // Motor de Paso
  } while(1);
}
  void P0_Fcrr(TpSop *so, TpMpp  *Mpp, TpAng *DatAng, char *SetTem, char *SetNumI, char *SetTmppL,
char *SetTmppH )

{  //char  Tmin=10;
   char  Coman, fc=0;

   fc=PORTC;
   if( (fc & 0b00001000) ==0   ){ Sop_SmfSetV(so, 0, 1); Sop_SmfSetR(so, 0, 2); Sop_SmfSetR(so, 0, 3);}
//0b00001000 RC3: Final de Carrera arriva
   if( (fc & 0b00000001) ==0   ){ Sop_SmfSetV(so, 0, 2); Sop_SmfSetR(so, 0, 1); Sop_SmfSetR(so, 0, 3);}
//0b00000001 RC0: Final de Carrera medio
   if( (fc & 0b00000100) ==0   ){ Sop_SmfSetV(so, 0, 3); Sop_SmfSetR(so, 0, 1); Sop_SmfSetR(so, 0, 2);}
//0b00000100 RC2: Final de carrera abajo
                                                          //FC_1    Smf_1   (Arriva)
                                                          //FC_2    Smf_2    (mitad)
                                                          //FC_3    Smf_3    (abajo)
   if( (Sop_SmfTest(So, 0, 1)=='V')  &&  (Sop_SmfTest(so, 0, 4)=='V')  ){  //RC3==1?
      PORTC |= 0b00000010;  // Relay 1 prendido  RC1 lámpara de pre secado
      mpp_Off();            // libera el motor
      Sop_DstPrs(so,4);     // desactiva proseso 4

      if(DatAng->Volt > *SetTem) {
           Sop_SmfSetR(so, 0, 4);
           Sop_SmfSetV(so, 0, 5);
```

```
Sop_NewT(so,4,*SetTmppL);   //Cambia el periodo de ejecución del proceso 4 velocidad del mpp rapida
  Mpp->control=1;            //la muestra o sustrato bajando
  Sop_ActPrs(so, 4);         //activa el proceso 4  motor de paso

  PORTC &= 0b11111101;       //Relay 1 apagado, apaga la lámpara de pre secado
  lcd_gotoxy(4,1);
  (*SetNumI)--;
  printf(lcd_putc,"%d ",*SetNumI);  //muestra el número de inmersiones restantes
  if(*SetNumI==0)  {PORTC &=0b11111101;   Sop_DstPrs(so, 0); Sop_DstPrs(so,4); mpp_Off(); }
 }}
 if(  (Sop_SmfTest(so,  0,  2)=='V')  &&  (Sop_SmfTest(So,  0,  5)=='V'))      //final  de  carrera
                                        en el sentro y paso por  arriba
  { Sop_SmfSetR(so, 0, 5);
    Sop_SmfSetV(so, 0, 6);
    Sop_NewT(so,4,*SetTmppL);}     //cambia  El  periodo  e  ejecucion  el  proseso  4
                                        Velocidad del mpp Lento

 if(  (Sop_SmfTest(so,  0,  3)=='V')  &&  (Sop_SmfTest(So,  0,  6)=='V')      ){      //  F.C.  abajo  y
                                        paso por el sentro
  Sop_SmfSetR(so, 0, 6);
  Sop_SmfSetV(so, 0, 7);
  Sop_NewT(so,4,*SetTmppH);
  Mpp->control=2;} //muestra subiendo, invierte el guiro del mpp

if( (Sop_SmfTest(so, 0, 2)=='V') && (Sop_SmfTest(So, 0, 7)=='V') ) { //F.C. en el centro y paso por abajo
  Sop_NewT(so,4,*SetTmppL);
  Sop_SmfSetR(so, 0, 7);
  Sop_SmfSetV(so, 0, 4); }

 if(Sop_ColaStd(so, 0) ){    //hay mensaje para el proceso 0?
   coman=Sop_ColaSacar(so, 0);
   switch (coman){
    case  'I':    printf("N:%d  T:%d  L:%d  H:%d\n\r>>",*SetNumI,  *SetTem,  *SetTmppL,  *SetTmppH);
//Inormacion
        break;
    case 'N':  *SetNumI=Sop_ColaSacar(so, 0);          //Numero e inmersiones
        Sop_WriteEep(0,0, *SetNumI);
        break;
    case 'T':  *SetTem=Sop_ColaSacar(so, 0);           //Set Point Temperatura
        Sop_WriteEep(0,1, *SetTem);
        break;
    case 'L':  *SetTmppL = Sop_ColaSacar(so, 0);
        Sop_WriteEep(0,2, *SetTmppL);
        break;
    case 'H':  *SetTmppH = Sop_ColaSacar(so, 0);
```

```
                Sop_WriteEep(0,3, *SetTmppH);
                break;
        }}
    if( !Sop_ColaStd(so, 1)  ){ //cola de mensajes para el proseso 1 basia, lcd
        Sop_ColaPoner(so, 1, *SetNumI);
        Sop_ColaPoner(so, 1, *SetTem);     }

    //lcd_gotoxy(1,1);
    //printf(lcd_putc,"N:%d T:%d V:%Lu  ",*SetNumI,*SetTem, Sop_GetT(so,4));
        }

void P1_Lcd(TpSop *so, TpAng *DatAng)
{
  if(Sop_SmfTest(So, 1, 1) == 'V'){
      Sop_SmfSetR(so, 1, 1);  //El semaforo lo setea el proseso ID:2 (Analog)
      lcd_gotoxy(1,2);
      printf(lcd_putc,"Temp: %3.1f"    ,DatAng->Volt);
      lcd_putc(0xDF); lcd_putc("C ");
     }
   if( Sop_ColaStd(so, 1)  ) {
      lcd_gotoxy(1,1);
      printf(lcd_putc,"N:%d T:%d V:%Lu  ",Sop_ColaSacar(so, 1),Sop_ColaSacar(so, 1), Sop_GetT(so,4));
   }
}

void P2_Analogic(TpSop *So, TpAng *DatAng)
{
   analog_get(DatAng);
   Sop_SmfSetV(so, 1, 1);
   Sop_SmfSetV(so, 3, 1);
 }

void P3_Com1( TpSop *so, TpAng *DatAng)
{
    if(Sop_SmfTest(So, 3, 1)=='V'){     //Datos analogicos por COM
        Sop_SmfSetR(so, 3, 1);
        printf("%f\n\r",DatAng->Volt);
        //printf("\n\r");
        }
 }
```

APENDICE E: CALCULOS PARA HALLAR LA VELOCIDAD DE INMERSIÓN Y EXTRACCIÓN.

En nuestra programación de la computadora para enviar información a través del HyperTerminal, encontraremos unos códigos de velocidad (t_c) que es un tiempo codificado en la programación del microchip.

Se hicieron mediciones de tiempo con un cronómetro de mano más no con aparatos electrónicos y sólo cinco datos, entonces nuestras velocidades tal vez no sean tan precisas sino referenciales o aproximadas como mencionamos en los capítulos anteriores.

En la tabla E-1 tenemos cinco tiempos tomados experimentalmente cuando el equipo funcionaba a una velocidad de código t_c en recorridos de 10 milímetros, a cada una de ellas se sacó un promedio.

Tabla E-1. *Tiempos en determinados códigos t_c*

t_c	tiempo (s)					PROMEDIO t(s)
20	24.96	24.08	24.68	23.85	23.38	24.19
40	47.1	48.94	48.24	47.61	48.95	48.168
60	71.75	70.56	73.02	72.87	70.06	71.652
80	95.81	99.24	94.48	90.95	95.44	95.184
100	122.03	117.84	120.7	120.96	120.91	120.488

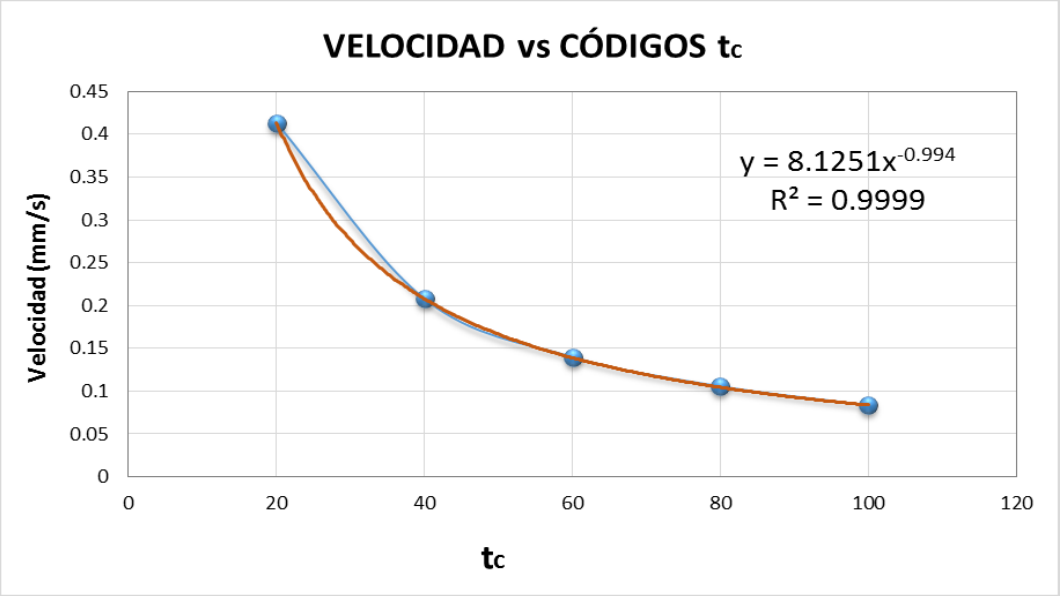
En la tabla E-2 tenemos los códigos t_c y velocidad para poder obtener una relación entre ellas. La velocidad se obtuvo con el desplazamiento de 10 mm y los tiempos promedio de la tabla A.

Tabla E-2. *Códigos t_c y velocidades respectivas*

t_c	v(mm/s)
20	0.413393964
40	0.20760671
60	0.139563446
80	0.105059674
100	0.082995817

En la gráfica E-1 tenemos la gráfica de los códigos t_c en función de la velocidad v, para poder observar y obtener la relación que existe entre ellas.

Gráfica E-1. *Velocidad en función de los códigos t_c*



De la gráfica E-1 encontramos la relación de velocidad y los códigos t_c como:

$$\boxed{v = 8.1251\ t_c^{-0.994}} \qquad \text{(E - 1)}$$

En la tabla E-3 podemos observar la velocidad respectiva para los códigos que pudiéramos ingresar a través del HyperTerminal, según la fórmula E-1.

Tabla E-3. *Códigos t_c y velocidades respectivas*

tc	v(mm/s)
10	0.82381314
20	0.413623208
40	0.207673501
60	0.138786228
80	0.104269494
100	0.083527352

De la tabla E-3 podemos concluir que nuestra velocidad de inmersión con código 10 fue de 0.82 mm/s y nuestra velocidad de extracción con código 100 fue de 0.08 mm/s.

APENDICE F: DATOS DE LA PELÍCULA 02-500

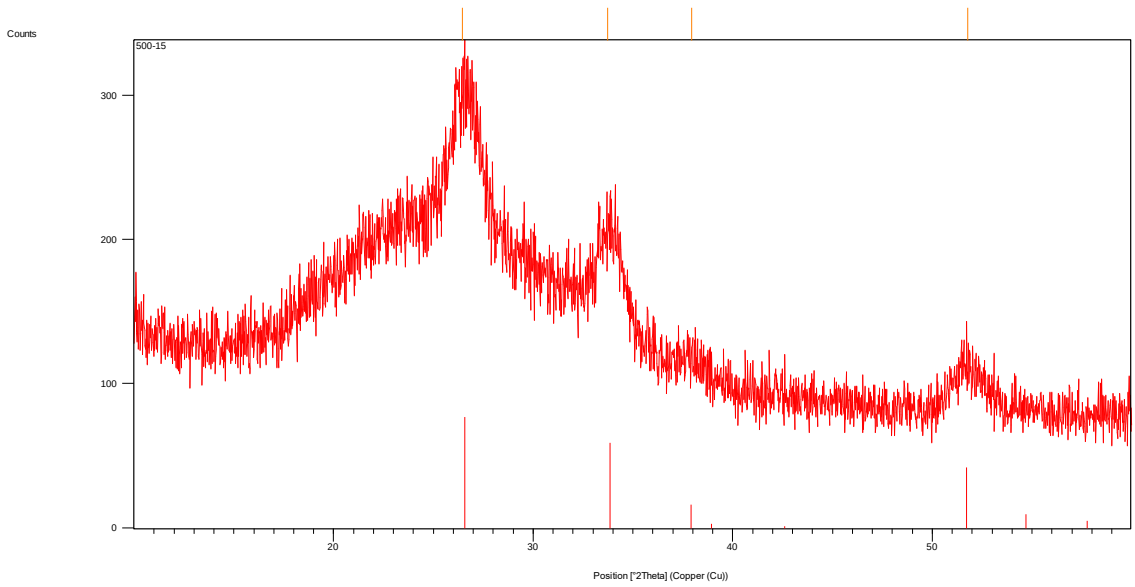
En vista de que la película o muestra 02-500, de 23 inmersiones con 60 °C de pre-secado y llevadas al horno por una hora a 500 ° C fue en la que mejor se observa los picos de difracción en los análisis de Rayos X, en este apartado se encuentra la ficha de información obtenida del equipo PANALYTICAL X'Pert³ Powder.

Measurement Conditions: (Bookmark 1)

Dataset Name	500-15
File name	H:\YESSY\500-15.xrdml
Comment	Configuration=IGEMA, Owner=User-1, Creation date=09/09/2014 10:26:08
	Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta); Minimum step size 2Theta:0.001; Minimum step size Omega:0.001
	Sample stage=PW3071/xx Bracket
	Diffractometer system=XPERT-3
	Measurement program=C:\PANalytical\Data Collector\Programs\parametros standard.xrdmp, Identifier={327285F0-E3A3-4D93-B591-0B448F1663A7}
Measurement Date / Time	30/06/2016 13:00:09
Operator	Intel
Raw Data Origin	XRD measurement (*.XRDML)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	10,0100
End Position [°2Th.]	59,9900
Step Size [°2Th.]	0,0200
Scan Step Time [s]	0,7000
Scan Type	Continuous
Offset [°2Th.]	0,0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0,4354

Specimen Length [mm]	10,00
Receiving Slit Size [mm]	0,3800
Measurement Temperature [°C]	25,00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1,54060
K-Alpha2 [Å]	1,54443
K-Beta [Å]	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0,50000
Generator Settings	40 mA, 40 kV
Diffractometer Type	0000000011152674
Diffractometer Number	0
Goniometer Radius [mm]	240,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	100,00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

Main Graphics, Analyze View: (Bookmark 2)



Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
26,4454	203,54	0,2877	3,37041	100,00
33,7404	124,17	0,1357	2,65653	61,01
37,9500	18,74	0,0900	2,37098	9,21
51,7700	24,45	0,0900	1,76591	12,01

Pattern List: (Bookmark 4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-077-0449	29	Cassiterite, syn	0,000	0,475	Sn O2

Document History: (Bookmark 5)

Insert Measurement:

- File name = "500-15.xrdml"
- Modification time = "01/07/2016 15:55:51"
- Modification editor = "Blanco"

Default properties:

- Measurement step axis = "None"
- Internal wavelengths used from anode material: Copper (Cu)
- Original K-Alpha1 wavelength = "1.54060"
- Used K-Alpha1 wavelength = "1.54060"
- Original K-Alpha2 wavelength = "1.54443"
- Used K-Alpha2 wavelength = "1.54443"
- Original K-Beta wavelength = "1.39225"
- Used K-Beta wavelength = "1.39225"
- Irradiated length = "10.00000"
- Spinner used = "No"
- Linear detector mode = "None"
- Length linear detector = "2"
- Step axis value = "0.00000"
- Offset = "0.00000"
- Sample length = "10.00000"
- Modification time = "01/07/2016 15:55:51"
- Modification editor = "Blanco"

Determine Background:

- Correction method = "Automatic"
- Bending factor = "5"
- Use smoothed input data = "Yes"
- Granularity = "20"
- Add to net scan = "Nothing"
- Modification time = "22/02/2001 10:17:43"
- Modification editor = "PANalytical"

Search Peaks:

- Minimum significance = "2,00"
- Minimum tip width = "0,01"
- Maximum tip width = "1,00"
- Peak base width = "2,00"
- Method = "Minimum 2nd derivative"

- Modification time = "20/02/2001 11:55:18"
- Modification editor = "PANalytical"

Search & Match:
- Data source = Profile
- Restriction = "Restriction set"
- Description = "Common phases subfile only"
- All of: elements = ""
- At least one of: elements = ""
- None of: elements = ""
- Maximum no. of elements = "105"
- Skip marked as deleted by ICDD = "No"
- Skip marked as deleted by a user = "No"
- Skip non ambient pressure = "No"
- Skip non ambient temperature = "No"
- Skip alternate patterns = "No"
- Quality marks set = ""
- Subfiles = "Common Phase"
- Scoring schema = "Multi phase"
- Auto residue = "Yes"
- Match intensity = "Yes"
- Demote unmatched strong = "Yes"
- Allow pattern shift = "No"
- Two theta shift = "0"
- Identify = "Yes"
- Max. no. of accepted patterns = "5"
- Minimum score = "27"
- Search depth = "6"
- Min. new lines / total lines = "40"
- Minimum new lines = "3"
- Minimum scale factor = "0,06"
- Modification time = "16/02/2001 15:30:09"
- Modification editor = "PANalytical"

Insert Peak:
- **Peak position [°2Th.] = "33,7404"**
- **Modification time = "01/07/2016 15:56:24"**
- **Modification editor = "Blanco"**

Insert Peak:
- **Peak position [°2Th.] = "26,4454"**
- **Modification time = "01/07/2016 15:56:27"**
- **Modification editor = "Blanco"**

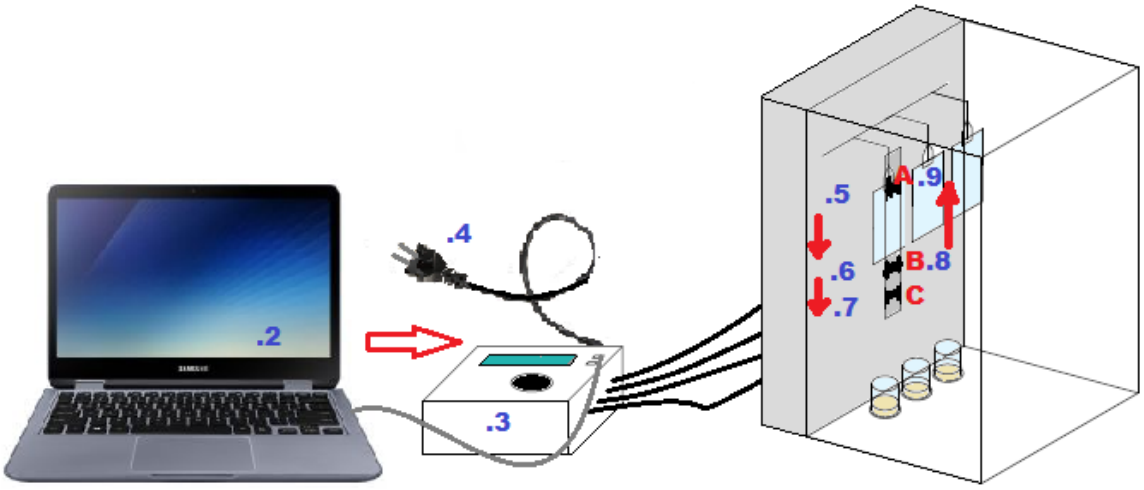
Insert Peak:
- **Peak position [°2Th.] = "51,7700"**
- **Modification time = "01/07/2016 15:56:31"**
- **Modification editor = "Blanco"**

Insert Peak:
- **Peak position [°2Th.] = "37,9500"**
- **Modification time = "01/07/2016 15:56:34"**
- **Modification editor = "Blanco"**

Search & Match:
- Data source = "Profile and peak list"
- Restriction = "Restriction set"
- Description = "Minerals subfile only"
- All of: elements = ""
- At least one of: elements = ""
- None of: elements = ""
- Maximum no. of elements = "105"
- Skip marked as deleted by ICDD = "No"
- Skip marked as deleted by a user = "No"

- Skip non ambient pressure = "No"
- Skip non ambient temperature = "No"
- Skip alternate patterns = "No"
- Quality marks set = ""
- Subfiles = "Mineral"
- Scoring schema = "Multi phase"
- Auto residue = "Yes"
- Match intensity = "Yes"
- Demote unmatched strong = "No"
- Allow pattern shift = "No"
- Two theta shift = "0"
- Identify = "No"
- Modification time = "11/01/2001 10:27:07"
- Modification editor = "PANalytical"

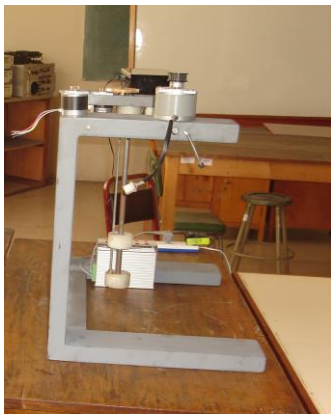
APENDICE G: PROCESO DE FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO DIP COATING

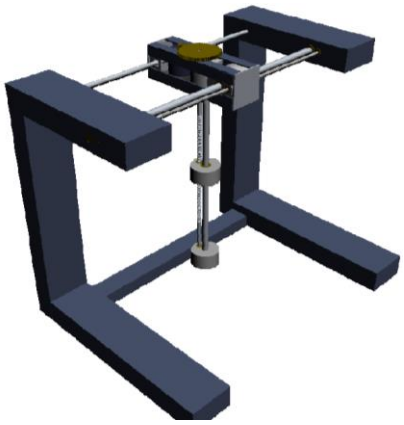


1. Encendemos la computadora.
2. Incertamos condiciones de deposición (velocidades, temperatura de lámparas secadoras y numero de inmersiones)
3. Verificamos datos en la pantalla Led de la Caja Electrónica.
4. Conectamos el equipo para iniciar el proceso de inmersiones.
5. Verificar que el interruptor metálico esté en el sensor **A** y los sustratos sujetos en las pinzas empezarán a descender.
6. El interruptor metálico pasa por **B**, la velocidad disminuirá para el proceso de inmersión (verificar la velocidad en la pantalla Led).
7. El interruptor metálico llega a **C**, los sustratos estarán totalmente sumergidos en la solución contenida en lo vasos (parte inferior) y observamos en la pantalla Led el cambio del número de inmersión.
8. El interruptor metálico llegará al sensor **B**, la velocidad aumentará (observar en la pantalla Led).
9. El interruptor metálico pasa por **C**, ese número de inmersión habrá finalizado, iniciando una nueva.
10. Cuando se hayan completado el número de inmersiones programado inicialmente, el proceso finaliza y el Equipo Dip Coating se apagará automáticamente.

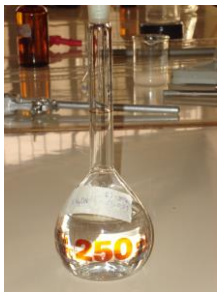
APENDICE H: FOTOS

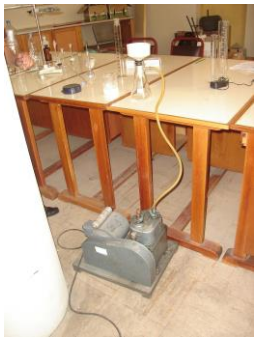
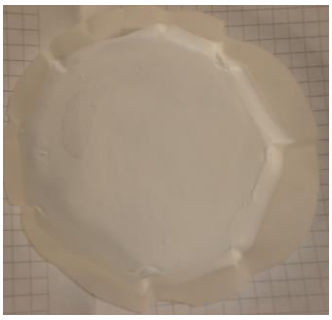
a. FOTOS DE EQUIPO PREVIO AL FINAL

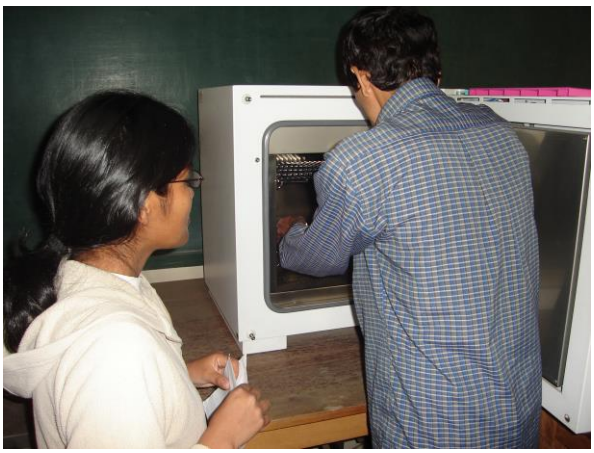




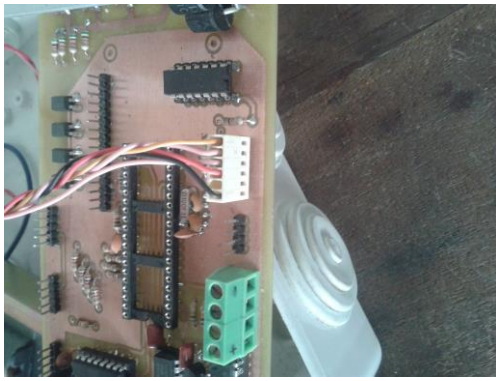
b. FOTOS DE LA PREPARACIÓN ESTAÑO EN POLVO

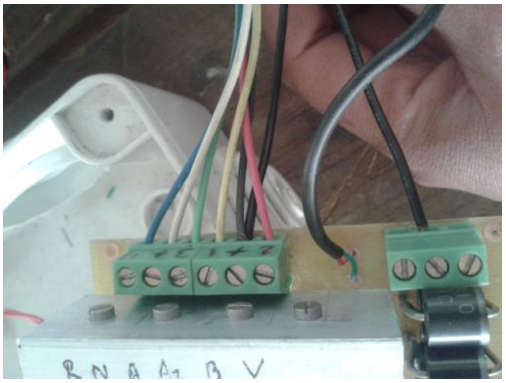


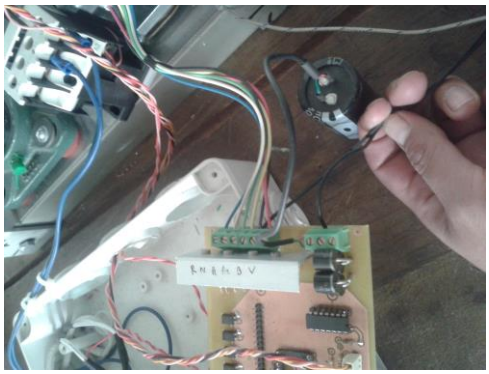



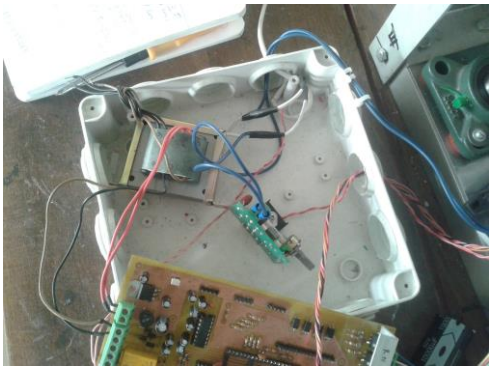


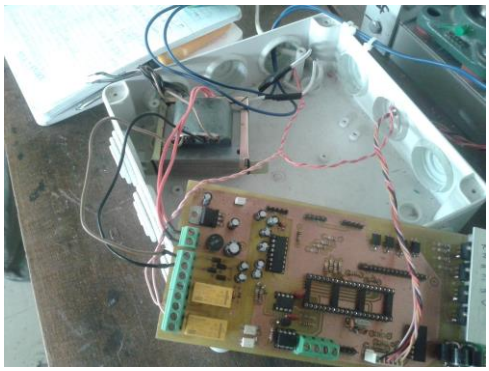
c. EQUIPO FINAL DIP-COATING

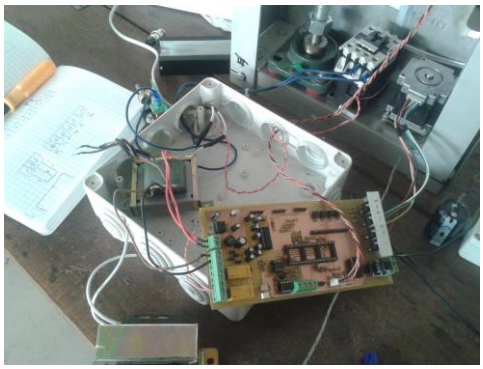




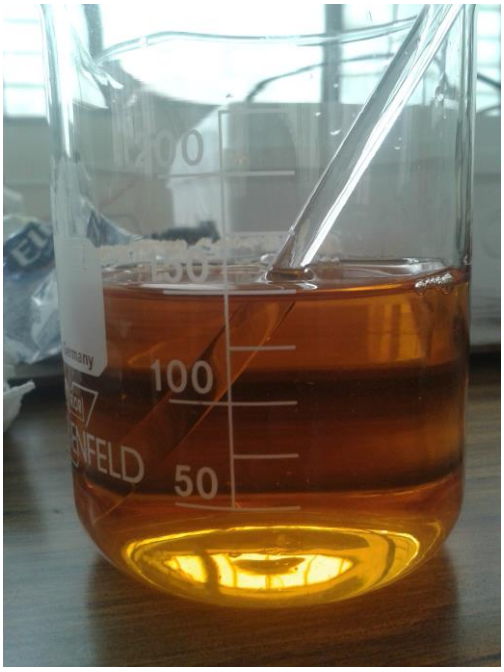








TNI-U
TNI-U


100
50