

UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMAN
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y
TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FISICA



TESIS DE LICENCIATURA

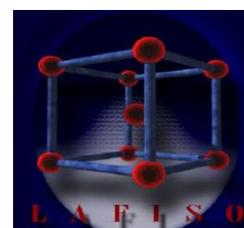
**“ÓXIDOS TRANSPARENTES CONDUCTORES CON
APLICACIONES EN LA INDUSTRIA OPTOELECTRÓNICA:
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN”**

Patricio Alastuey

Directora: Dra. Mónica Tirado

Codirector: Dr. Oscar Marín Ramírez

Junio 2016



Autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología:

Decano: Ing. Sergio José Pagani

Vice Decana: Lic. Patricia Mónica Fernández

Vicedecano Subrogante: Ing. Sergio Saade

Sec. Académico: Dra. Estela del Valle Ruiz

Sec. de Asuntos Administrativos: CPN Mónica Huerta Mendoza de Labastida

Sec. de Asuntos Estudiantiles: Ing. Aída Olmos

Jefe del Departamento de Física: Dr. Gustavo Mansilla

Comisión de Seguimiento

Dr. David Mario Comedi

Ing. Miguel Angel Carrillo

Dra. Mónica Tirado

Suplente:

Dra. Mónica Gramajo

Integrantes del Jurado:

Titulares:

Dr. David Mario Comedi (UNT-CONICET)

Ing. Miguel Angel Carrillo (UNT)

Dra. Mónica Gramajo (UNT)

Suplentes:

Dra. Mónica Tirado (UNT-CONICET)

Dr. Manuel Villafuerte (UNT-CONICET)

Esta Tesis se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la Universidad Nacional de Tucumán para optar al grado de Licenciado en Física. Fue realizada en el Grupo de Investigación Nano Project, en el Laboratorio de Nanomateriales y Propiedades Dieléctricas, en el Laboratorio de Física del Sólido y en el Laboratorio de Transductores y Física Nuclear, todos pertenecientes al Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología.

Ha sido financiado por la Secretaría de Ciencia, Arte e Innovación Tecnológica de la UNT a través del Proyecto de Investigación PIUNT E/535. Esta Tesis se realizó en el marco de las Becas de Estímulo a las Vocaciones Científicas 2014 y 2015 otorgada por el Consejo Interuniversitario Nacional (CIN).

Cabe destacar que se cumplieron todos los objetivos presentados en el plan de labor sometido a la Comisión Académica del Departamento de Física FACET UNT.

Patricio Alastuey

Tesista

Dra. Mónica Tirado

Directora

Dr. Oscar Marín Ramírez

Codirector

San Miguel de Tucumán, Junio de 2016.

Agradecimientos

Deseo expresar mi profundo agradecimiento:

A mi madre, a mi padre, a mis hermanos Laura y Luis, que me acompañaron, me dieron aliento y me ayudaron cada vez que fue necesario.

A mi abuela Blanca.

A las parejas de mis hermanos Leandro y Emily.

A mi tía Rosa, quien me ayudó mucho en momentos decisivos poniendo el oído y dando sabios consejos.

A mis amigos, Franco, Cristian, Ramiro, Sebastián y Gonzalo.

A mis compañeros José, Gonzalo, Vale, Ana, Martín, Javi, Bruno, Lucio, Valentín que ayudaron infinitas veces brindando el soporte necesario para llevar adelante la carrera.

A María Julia, muchas gracias por tanta ayuda!

A Alejandra, quien me apoyó y estuvo a mi lado en la mayor parte de la carrera.

A Miguel Carrillo, gracias por compartir su conocimiento y por sobretodo, por la paciencia que tuvo conmigo. Tuvo la ardua tarea de enseñarme lo que sé de electrónica desde qué es un diodo hasta cómo fabricar dispositivos microcontrolados.

A David Comedi, por estar disponible en todo momento para cualquier consulta, gracias por tanta ayuda.

A mis compañeros del Nano Project, Ezequiel, Cecilia, Pablo, Gustavo y Jorge.

A mi codirector Oscar Marín, quien tuvo la dura tarea de integrarme en el laboratorio y enseñarme lo necesario para poder llevar a cabo gran parte de esta tesis.

A todo el personal del Laboratorio de Físicoquímica por toda la ayuda que me dieron al permitirme utilizar sus instalaciones sin restricciones.

Al personal del Laboratorio de Física del Sólido, quienes pusieron a disposición todo el equipamiento las veces que fue necesario y me ayudaron siempre que tuve alguna consulta.

A mi directora Mónica Tirado, no me alcanzan las palabras para agradecer todo lo que hizo por mí, desde desvelarse para ayudarme a llenar formularios para presentaciones hasta compartir conmigo conocimientos valiosísimos, junto con Oscar, David y Miguel me enseñaron a trabajar dentro de un laboratorio, a trabajar en equipo, a preparar seminarios y, entre otras tantas cosas, a redactar una tesis.

Mis más sinceros agradecimientos a todos!

Resumen

Los óxidos transparentes conductores (TCO) tienen amplias aplicaciones tecnológicas, debido a la combinación de dos propiedades físicas, en principio, excluyentes: transparencia en la región visible y alta conductividad. Las

aplicaciones de estos materiales incluyen sensores de luz UV, electrodos transparentes para celdas solares, pantallas, sensores químicos, entre otras. El ZnO se puede considerar uno de los TCO más importantes; este material tiene un gap de 3.3 eV, una energía de ligadura electrónica a temperatura ambiente de 60 meV y una conducción intrínseca dominada por electrones (tipo n), siendo difícil la obtención de ZnO dopado tipo p (conducción por huecos).

Por otra parte, una de las características más sobresalientes del NiO es que la conductividad está controlada intrínsecamente por huecos. La combinación de ambos materiales tiene potenciales aplicaciones en el diseño de diodos emisores de luz (LED) y fotodiodos. Estos materiales pueden ser sintetizados por vías húmedas, donde la técnica Sol-Gel se presenta como la mejor opción, debido a su escalabilidad, reproducibilidad y el control fino de las propiedades de los materiales a partir de las condiciones de fabricación. Generalmente esta técnica implica la deposición de una película sobre un sustrato a través de diferentes métodos, tal como drop-coating, spin-coating y dip-coating. Para sustratos rectangulares, la técnica que permite una mayor homogeneidad de las películas es el dip-coating. En este trabajo se presenta el diseño, construcción y calibración de un sistema de dip-coating para la síntesis de películas delgadas de ZnO y NiO, además se presenta un resumen del proceso de fabricación, la caracterización óptica y estructural de las películas obtenidas.

Durante la fabricación del equipo, se evaluó cuales son los parámetros claves de la técnica utilizada, se entendió también cuales son los límites de aplicabilidad de la misma. Se fabricaron dos prototipos de dispositivo, el primero se hizo con un motor paso a paso 28BYJ48 con un driver ULN2003 controlado por un microcontrolador Arduino® Uno R3. Debido a su limitado rango de velocidades de trabajo y a la precariedad de las piezas mecánicas, se procedió a hacer un segundo prototipo de dip-coater. La segunda versión se diseñó teniendo en cuenta las limitaciones de la anterior, se utilizó un sistema de ejes de acero inoxidable con bujes de bronce para minimizar el juego entre las piezas mecánicas y se utilizó un motor NEMA 17, estas modificaciones

además de permitir conseguir una mejor calidad de las películas delgadas hicieron el equipo adaptable a un amplio rango de soluciones. Se programó el microcontrolador Arduino UNO R3. Dado que se pretendía mejorar la usabilidad del dispositivo utilizando un control a distancia, se diseñó una aplicación para android con el fin de que ésta sirva para controlar el equipo a distancia y con un sinfín de botones comunicándose con el microcontrolador a través de un módulo bluetooth HC-05.

Utilizando el dip-coater de fabricación propia se realizó la deposición de películas delgadas. Con el primer prototipo se fabricaron, a una velocidad de emersión de 1 cm/min, muestras de NiO en vidrio, ZnO en vidrio y ZnO en sustrato de silicio, utilizando soluciones de 0,1M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en butanol y 0,35M de $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en etanol y dietanolamina 1:1 en relación molar como estabilizante. Para las muestras de NiO en vidrio, se estudió la variación de la morfología de las láminas obtenidas en función de la atmósfera utilizada en el recocido a 450°C. Se estudió la morfología de las láminas delgadas de ZnO en vidrio y en Silicio monocristalino. Se determinó que para trabajar con sustratos de silicio era necesario aumentar la velocidad de emersión por lo que se llevó a cabo una serie de modificaciones al dispositivo.

Con el segundo prototipo de dip-coater se propuso la fabricación de 3 grupos de muestras:

En el primero, se utilizó la solución de Acetato de Zinc 0,3M en etanol, una atmósfera de recocido de 30 sccm de Oxígeno, 125 sccm de Argón, temperatura de sinterizado de 600°C y se varió la cantidad de inmersiones (1, 4, 8) fijando la velocidad en 5cm/min. En el segundo se utilizaron tanto la misma solución como la misma atmósfera de sinterizado y se varió la velocidad de inmersión (5, 9 y 16 cm/min) fijando en 4 la cantidad de inmersiones. En el tercero se analizó el sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x$ para $x = 0,00; 0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50$ utilizando la misma atmósfera de sinterizado que en los anteriores, fijando la velocidad en 5 cm/min y la cantidad de inmersiones en 4.

Las muestras obtenidas fueron finalmente caracterizadas con Microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD) y fotoluminiscencia (PL). Se obtuvieron láminas delgadas homogéneas de ZnO nanocristalinas de un espesor controlado de entre 50 nm hasta 200 nm. Mediante la medición de XRD se confirmó la presencia de la estructura cristalina tipo “Wurzita” con orientación preferencial de crecimiento en el plano (002) (a lo largo del eje “c”).

Se identificó el régimen compuesto del sistema $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Para $x \geq 0,20$ se detectó la fase cristalina del NiO (fcc). Se detectó la fase cristalina del NiO (fcc con motivo, tipo NaCl) en la muestra correspondiente a $x = 0,20$ a través del difractograma donde se pueden distinguir claramente los picos a $2\theta = 37,3^\circ$ del plano (111) y $2\theta = 43,3^\circ$ del plano (200). Se observó que el coeficiente de textura del plano cristalino preferencial, $\text{TC}\langle 002 \rangle$ llega a su mayor valor a concentraciones bajas de Níquel (1%at). Se consiguió eliminar la emisión del ZnO en el visible utilizando Níquel.

Resultados originados a partir del contenido de esta tesis:

Presentaciones a congresos:

- “Construcción y calibración de un equipo de dip-coating para fabricación de películas delgadas de ZnO y NiO” ha sido expuesto en la 100^a Reunión Nacional de Física de la Asociación Física Argentina, llevada a cabo los días 22, 23, 24 y 25 de Septiembre de 2015 en la ciudad de Villa de Merlo, San Luis, Argentina. Poster n° 494. Páginas 267 y 268 del libro de resúmenes.

Charlas y conferencias:

- “Synthesis of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films by dip-coating”. P. Alastuey, O. Marín, M. Carrillo, D. Comedi, M. Tirado. 23th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials: ISMANAM 2016, Nara-City, Japón, del 3 al 8 de Julio de 2016. Aceptado ORAL.

A publicar en revistas:

- “Preferential c-axis orientation and quenching of visible emission induced by nickel in $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ thin films synthesized by sol-gel technique”. Patricio Alastuey, Oscar Marin, Joseba Oribe, Edgar Mosquera, David Comedi y Mónica Tirado.

Índice

Introducción	10
Capítulo I: Marco teórico	14
I.1 Introducción a la Nanotecnología	14
I.2 Métodos Generales de la Nanotecnología	18
I.2.a Nanotecnología de arriba hacia abajo	18
I.2.b Nanotecnología de abajo hacia arriba	19
I.3 Nanomateriales	20
I.3.a Nanomateriales de dimensión cero (0D)	21
I.3.b Nanomateriales monodimensionales (1D)	21
I.3.c Nanomateriales bidimensionales (2D)	22
I.4 Películas Delgadas	22
I.5 Técnicas Sol-Gel.....	23
I.6 Técnica de deposición: dip-coating	24
I.7 Semiconductor: ZnO.....	26
I.8 Semiconductor: NiO	27
I.9 Junturas p-n.....	27
Capítulo II: Construcción de un equipo de recubrimiento por inmersión .	29
II.1 Implementación	29
II.2 Requisitos de partida	30
II.3 Primer prototipo de dipcoater	31
II.3.1 Componentes mecánicos.....	31
II.3.2 Módulos electrónicos.....	32
II.4 Segundo prototipo del equipo de dip-coating.....	39
II.4.1 Módulos electrónicos.....	41

II.5 Software.....	43
II.5.1 Microcontrolador Arduino UNO R3.....	44
II.5.2 Aplicación para sistema operativo Android.....	46
II.6 Protocolo de uso del dispositivo.....	47
Capítulo III: Fabricación y caracterización de las muestras.....	50
III.1 Fabricación de las muestras	50
III.1.1 Preparación de soluciones químicas.....	50
III.1.2 Fabricación de láminas delgadas	60
III.2 Caracterización de muestras.....	68
III.2.1 Imágenes SEM.....	68
III.2.2 Fotoluminiscencia.....	77
III.2.3 Difractogramas de rayos X.....	81
Capítulo IV: Análisis de resultados, discusión y conclusiones.....	83
IV.1 Objetivos generales.....	83
IV.2 Grupo 2A	84
IV.3 Grupo 2B.....	87
IV.4 Grupo 2C.....	90
IV.5 Conclusiones	95
Apendice “A” Programación de Arduino UNO R3	96
Apendice “B” Programación de aplicación para Android	103
Apendice “C” Medidas de precaución	107
Referencias.....	111

Introducción

Un número inmenso de nuevos materiales con propiedades inéditas se han desarrollado en los últimos años y continúan emergiendo como resultado de la nanotecnología [1-18].

Dentro del grupo de nanoestructuras semiconductoras, los óxidos transparentes tienen un amplio potencial en la industria electrónica ya que permiten el desarrollo de una “electrónica transparente”, teniendo aplicaciones en la fabricación de pantallas, LEDs y fotosensores [19-21]. Uno de los retos principales a la hora del desarrollo de esta nueva tecnología es el diseño y fabricación de junturas pn que sean transparentes [21–24].

El ZnO y sus diversas morfologías nanoestructuradas (nanohilos, películas delgadas nanocristalinas, etc.) ha sido eje principal de grandes avances y continuos retos a nivel nanotecnológico. Estos intereses se ven dominados por el hecho de presentar una energía de ligadura excitónica de 60 meV y un ancho de banda prohibida de 3,37 eV, haciendo de este un gran candidato para aplicaciones en optoelectrónica (LEDs, fotosensores, pantallas, etc.) [25]. Además de esto, el ZnO presenta una alta transparencia en la región visible y es un óxido dopado tipo n de forma intrínseca [26,27].

Pese a las grandes ventajas del ZnO, una de sus limitaciones para su aplicación en la electrónica moderna es la dificultad de obtener estructuras dopadas tipo p de forma reproducible, lo cual no permite, por ejemplo el desarrollo de junturas pn que sean transparentes en el espectro visible. Una de las alternativas más viables para salvar esta limitación, es la fabricación de óxidos conductores que sigan siendo transparentes en la región visible pero que su dopaje intrínseco sea tipo p, permitiendo de esta forma la fabricación de dispositivos transparentes y conductores de alto interés para la industria electrónica [28]. Estas características están presentes en el NiO el cual, además presenta un ancho de banda prohibida de 3,8 eV y una alta estabilidad química [29-31].

Dentro de las técnicas de fabricación de nanoestructuras de estos óxidos transparentes, las técnicas húmedas acompañadas de recocidos en atmósfera controlada, otorgan grandes ventajas a la hora de su elaboración, debido al control fino de las propiedades físicas a partir de las condiciones de fabricación. Un caso importante de esto es el crecimiento en planos cristalográficos preferenciales que se observan cuando

se fabrica películas nanocristalinas de ZnO usando distintos precursores químicos. Además se domina el grado de cristalinidad controlando la temperatura/atmósfera de recocido y se controla la conductividad ajustando el grado de impurezas presentes al realizar las soluciones precursoras.

Dentro de las diversas técnicas de fabricación de nanoestructuras se encuentran las técnicas de deposición química Sol-Gel, las cuales consisten en fabricar una solución precursora usando sales metálicas que contengan el elemento deseado (p. ej. NiCl, CH₃COOZn, ZnCl, etc.), solvente (p. ej. etanol) y un agente estabilizante (p. ej. dietanolamina), para después depositar sobre un sustrato ya sea mediante recubrimiento por inmersión conocido por su término en inglés como dip-coating o mediante la técnica de recubrimiento por movimiento giratorio o más conocida por su término en inglés como spin-coating. Estas técnicas surgen como procesos de fabricación confiables, de bajo costo y fácilmente escalables a la producción en masa [14-18].

La técnica de dip-coating permite fabricar películas delgadas sobre diferentes sustratos. En este proceso el sustrato se sumerge dentro de la solución del material de recubrimiento, el sustrato permanece en la solución por cierto lapso de tiempo y luego es retirado a una velocidad muy controlada. La capa delgada se deposita en el sustrato mientras es extraído de la solución y luego se realiza el proceso de recocido térmico, el que permite mediante el control de temperatura y atmósferas, lograr diferentes propiedades de los materiales fabricados. Este será el método a utilizar a lo largo de esta Tesis para la fabricación de las muestras de láminas delgadas de óxidos transparentes conductores (TCOs por su acrónimo en inglés).

Finalizada la deposición por dip-coating, se obtiene el óxido deseado realizando un recocido térmico. Dentro de las ventajas que ofrece esta técnica destaca el hecho de poder controlar fácilmente el espesor de las películas fabricadas ajustando la velocidad y el número de veces que se realiza el procedimiento, además del control del dopaje del material ajustando las sales metálicas precursoras (por ejemplo se puede utilizar una sal de Zn y pequeñas cantidades de una sal de aluminio para dopar el ZnO) y por último otra ventaja importante que brinda este método, es la homogeneidad de las películas fabricadas.

Para aprovechar las ventajas de la técnica hace falta tener conocimiento de las soluciones precursoras que se van a usar para la fabricación de las nanoestructuras, en donde es fundamental entender los procesos que rigen las interacciones de las partículas y su influencia en los procesos de deposición [16,17,32-35].

En este trabajo de Tesis se presenta la fabricación completa de un equipo de dip-coating con las mismas prestaciones de un equipo comercial y se describe el plan de desarrollo de accesorios para el mismo con miras a la fabricación de películas delgadas con un control de espesores nanométricos. La fabricación del dip-coater surge para cubrir las necesidades experimentales presentes en el Grupo de investigación Nano Project, sumado a la imposibilidad económica de comprar un equipo nuevo presente en el mercado, además se plantea proveerle al equipo una versatilidad personalizada para atender las necesidades del grupo de investigación.

A partir de la fabricación del dip-coater se realizó la deposición de películas delgadas partiendo de la preparación de las soluciones químicas necesarias y se variaron diferentes parámetros como velocidad de la deposición, sustratos, concentración de impurezas y método de recocido. Las muestras obtenidas fueron finalmente caracterizadas con diferentes métodos, lo que permitió hacer un análisis de la influencia de algunos parámetros en las propiedades de las mismas.

En el Capítulo I se presenta una síntesis de los conceptos más importantes y necesarios para el desarrollo de esta Tesis, tales como las definiciones de nanomateriales, nanotecnología, materiales semiconductores, descripción de los procesos de fabricación y procesado de los nanomateriales, entre otros. En vista a que se fabricaron películas delgadas semiconductoras de ZnO, NiO y del compuesto $Zn_{1-x}Ni_xO$, se hace una síntesis de las principales propiedades físicas y químicas de estos materiales, describiendo además las ventajas que presentan para aplicaciones en nanotecnología. Entre los diferentes métodos posibles para la fabricación de películas delgadas se focaliza la descripción en las técnicas Sol-Gel y sus ventajas frente a otros métodos de deposición haciendo énfasis en dip-coating.

En el Capítulo II, se presenta el diseño y la fabricación del equipo de dip-coating, así como también la verificación experimental del funcionamiento del mismo con su correspondiente calibración. Para la fabricación del primer prototipo de dip-coater se usó un motor paso a paso 28BYJ48 con un driver ULN2003 controlado por un microcontrolador Arduino® Uno R3. Este dispositivo resultó tener un limitado rango de trabajo y el sistema de movimientos era precario, por lo que se procedió a hacer un segundo prototipo de dip-coater. Esta versión fue diseñada teniendo en cuenta las limitaciones de la anterior, por lo que se diseñó un sistema de ejes de acero inoxidable con bujes de bronce para minimizar el juego entre las piezas mecánicas y se utilizó un motor NEMA 17 de alto torque, debido al alto consumo del mismo (picos de hasta

1,7A) se tuvo que cambiar la interfaz de potencia por un driver Pololu A4988 con soporte para micropasos, estas modificaciones además de permitir conseguir una mejor calidad de las películas delgadas hicieron el equipo adaptable a un amplio rango de soluciones. En el Apéndice A se detalla de qué manera fue programado el microcontrolador Arduino UNO R3, ya que el mismo utiliza un lenguaje propio basado en el lenguaje de programación “Processing” que, a su vez, es similar a C++. El mismo soporta todas las funciones estándar de C y algunas de las de C++. Dado que se pretendía mejorar la usabilidad del dispositivo utilizando un control a distancia, se diseñó una aplicación para android con el fin de que ésta sirva para controlar el equipo a distancia y con un sinfín de botones comunicándose con el microcontrolador a través de un módulo bluetooth HC-05. En el Apéndice B, se explica en qué consiste la estructura de esta aplicación y de qué manera se procedió a redactarla con la ayuda del “M.I.T. App inventor 2” [36].

En el Capítulo III se presenta una descripción detallada de los materiales y métodos utilizados en la fabricación de las películas delgadas sobre sustratos de vidrio y Silicio. Además, también se detalla las caracterizaciones realizadas a las mismas. Las películas delgadas fueron sintetizadas por la técnica de Sol-Gel usando para su deposición el equipo de dip-coating de fabricación propia y un horno tubular para el recocido térmico y la correspondiente formación del óxido deseado. Finalmente se realiza un breve resumen de las técnicas que se usan en esta Tesis para la caracterización de las muestras obtenidas, tales como Microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y fotoluminiscencia.

En el capítulo IV se presentan, discuten y procesan los resultados obtenidos de la caracterización estructural, morfológica y óptica de las muestras fabricadas. Al final de este capítulo se presentan las conclusiones en este trabajo de tesis.

En el apéndice A se expone el código cargado en el microcontrolador utilizado.

En el apéndice B se expone el código utilizado para hacer la aplicación para el sistema operativo de celulares Android ®.

En el apéndice C se exhibe las medidas de precaución para trabajar con los químicos correspondientes a este trabajo de tesis.

Capítulo I: Marco teórico

I.1 Introducción a la Nanotecnología

La nanotecnología comprende el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nivel nanométrico.

Nano es un prefijo griego, que significa enano. Este prefijo se utiliza actualmente para indicar una medida, el nanómetro:

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

Ó también:

$$1000000000 \text{ nm} = 1 \text{ m}$$

Un ejemplo para manejar los órdenes de magnitud con los que se va a trabajar: un alfiler tiene una cabeza con una superficie del orden de 1 mm^2 o 10^{-6} m^2 , un campo de fútbol tiene una superficie de aproximadamente 10^4 m^2 . En esta tesis se exhibe, entre sus resultados, haber logrado películas delgadas homogéneas en muestras de aproximadamente 1 cm^2 o 10^{-4} m^2 , compuesta de nanoestructuras de ZnO/NiO que tienen un diámetro del orden de las decenas de nanómetro que tienen una superficie de 10^3 nm^2 o 10^{-15} m^2 . Para tener una idea de la escala, esto es equivalente a cubrir la superficie de 10 campos de fútbol con alfileres clavados uno al lado del otro.

En la figura I.1.a se presenta una gráfica que permite comparar los tamaños de algunos objetos familiares que son submúltiplos del metro. Las imágenes permiten visualizar los cambios de órdenes de magnitud entre el tamaño de un cabello humano con células, bacterias, virus, moléculas y hasta con los átomos. Un cabello mide alrededor de 75000 nanómetros de ancho, las células biológicas miden unos miles de nanómetros, el ADN mide sólo unos dos nanómetros de ancho, mientras que los átomos individuales tienen tamaños de algunos angstroms (10^{-10} m ó $0,1 \text{ nm}$). A modo de ejemplo, es interesante saber que las uñas del ser humano crecen a razón de un nanómetro por segundo.

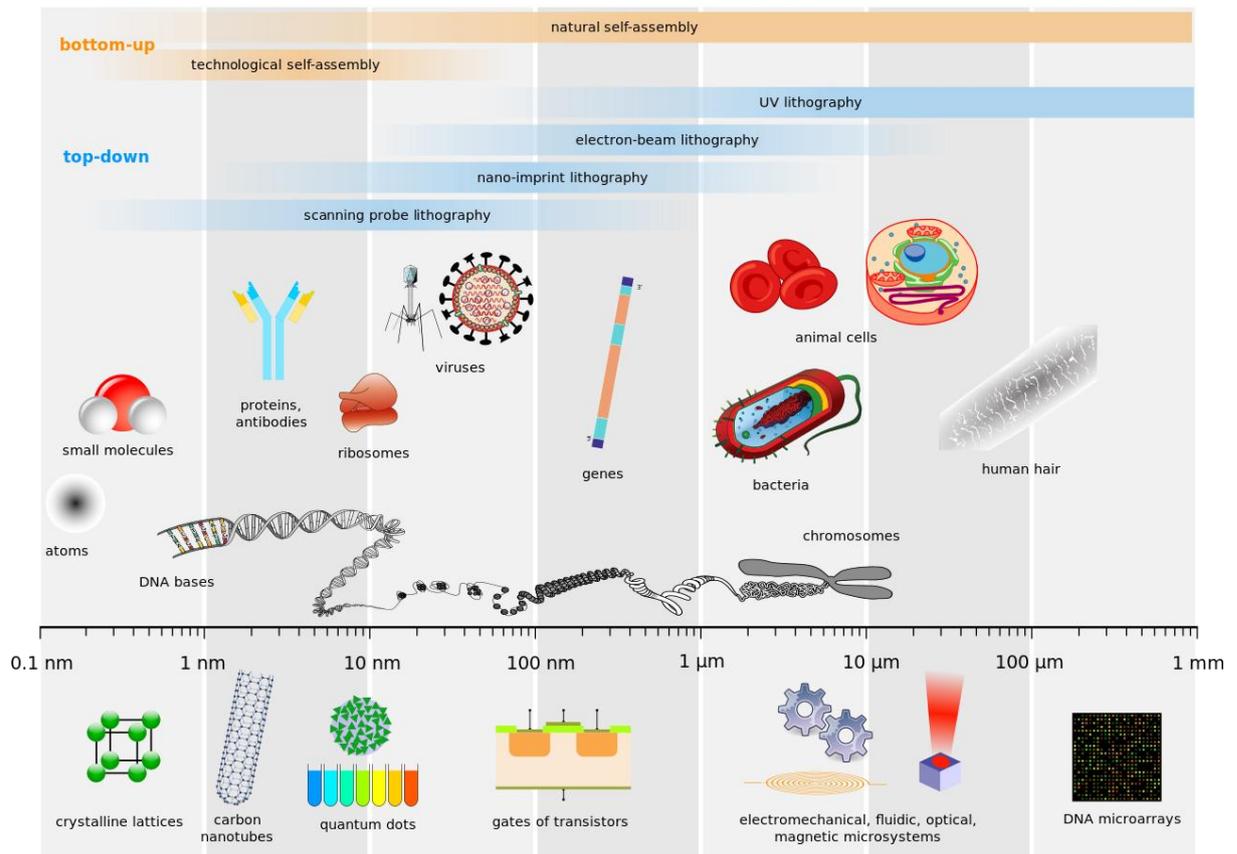


Figura I.1.a Comparación del tamaño de algunos objetos conocidos [37].

Lo que hace interesante a la nanotecnología es que las propiedades que se conocen de los materiales y/o sistemas a nivel macroscópico (macrométrico) se ven modificadas, a veces radicalmente, cuando se trata con dimensiones nanométricas. Aparecen cambios en las propiedades de la materia que resultan ser más pronunciados a medida de que el tamaño del sistema disminuye. Estos incluyen efectos mecánicos estadísticos, así como efectos mecánicos cuánticos, por ejemplo el “efecto del tamaño del Cuanto” donde las propiedades electrónicas de los sólidos son alteradas debido a grandes reducciones en el tamaño de la partícula. Este efecto no se ponen en juego al ir desde las dimensiones macro a las dimensiones micro. Sin embargo, los efectos cuánticos pueden convertirse en significantes cuando el tamaño del nanómetro es alcanzado, normalmente para dimensiones de 100 nanómetros o menos, lográndose así el llamado dominio cuántico. Adicionalmente, una variedad de propiedades físicas (mecánicas, eléctricas, ópticas, etc.) cambian cuando se las compara con los sistemas macroscópicos.

Por ejemplo: La temperatura de fusión del oro, al disminuir el diámetro de las nanopartículas, disminuye como se muestra en la figura I.1.b [38].

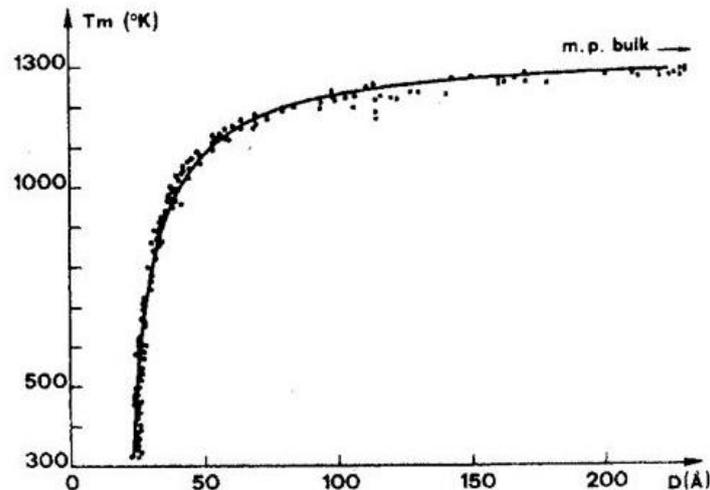


Figura 1.1.b Temperatura de fusión en función del diámetro de las nanopartículas de Au.

Otros ejemplos interesantes resultan cuando las sustancias opacas pueden convertirse en transparentes (cobre); los materiales estables pueden convertirse en combustible (aluminio); los materiales insolubles pueden resultar solubles (oro). Un material tal como el oro, que es químicamente inerte a escala macroscópica, puede servir como un potente catalizador químico en la nanoescala. La mayor parte de la fascinación con la nanotecnología surge de estos fenómenos cuánticos y de superficie que la materia exhibe en la nanoescala [39].

A nivel macroscópico las propiedades de un material están, en general, dadas por las propiedades del mismo en su volumen o “bulk” (término en inglés de uso común en ciencia de materiales). En cambio cuando vamos a un nivel nanométrico, la superficie comienza a tomar un papel importante e inclusive en algunos casos hasta a apantallar el comportamiento del bulk dejando salir a la luz propiedades antes desconocidas de los materiales.

Un ejemplo que suele ser didáctico a la hora de explicar la importancia de la superficie es el siguiente: si se piensa que se tiene un cubo, de un metro de lado que tiene por lo tanto 1 m^3 de volumen y 6 m^2 de superficie. Lo dividimos a la mitad utilizando planos paralelos a cada una de sus caras y obtenemos un cubo con el mismo volumen pero ahora con 12 m^2 de superficie. Lo volvemos a dividir de la misma forma a cada cubo y así sucesivamente unas 30 veces con las que llegaríamos al régimen nanométrico. Hay que notar que la superficie después de dividir 30 veces, se duplicó esas 30 veces también, por lo que aumentó en unas mil millones de veces aun

manteniendo el volumen constante. Si pretendíamos utilizar este cubo como un sensor cuya sensibilidad depende linealmente de la superficie, ahora es mil millones de veces más sensible ocupando el mismo volumen o también, si la sensibilidad que tenía era la suficiente ahora podemos hacerlo mil millones de veces más chico. Ésa es básicamente la esencia de la nanotecnología, la que se caracteriza por lo tanto, por ser un campo esencialmente multidisciplinar, y cohesionado exclusivamente por la escala de la materia con la que trabaja.

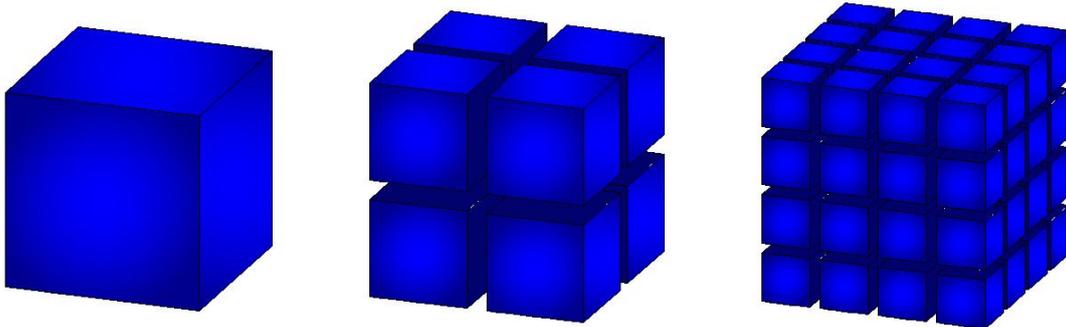


Figura I.1.c. Volúmenes equivalentes con diferentes superficies debido a sucesivas subdivisiones.

La nanotecnología definida por el tamaño es naturalmente un campo muy amplio, que incluye diferentes disciplinas de la ciencia tan diversas como la ciencia de superficies, química, física, electrónica, biología molecular, medicina, bioquímica, ciencia de materiales, etc. [40]. Las investigaciones y aplicaciones asociadas son igualmente diversas, yendo desde extensiones de la física de los dispositivos a nuevas aproximaciones basadas en el autoensamblaje molecular, desde el desarrollo de nuevos materiales con dimensiones en la nanoescala al control directo de la materia a escala atómica.

Actualmente los científicos están debatiendo el futuro de las implicaciones de la nanotecnología. La nanotecnología puede ser capaz de crear nuevos materiales y dispositivos con un vasto alcance de aplicaciones, tales como en almacenamiento, producción y conversión de energía; armamento y sistemas de defensa; producción agrícola; tratamiento y remediación de aguas; diagnóstico y cribado de enfermedades; sistemas de administración de fármacos; procesamiento de alimentos; remediación de la contaminación atmosférica; informática; biomateriales; cambios térmicos moleculares (Nanotermología); electrónica, dispositivos opto-electrónicos, entre muchos otros [3, 25, 41].

I.2 Métodos Generales de la Nanotecnología

Desde su surgimiento la Nanotecnología se caracterizó por ser desarrollada a través de dos métodos generales tanto experimental como teóricamente. Estos métodos generales están caracterizados por la forma en que se producen, se caracterizan y se modelan los nanomateriales. Estos métodos generales se conocen hoy en día como Nanotecnología de arriba hacia abajo (Top-down) y Nanotecnología de abajo hacia arriba (Bottom-up) [5].

Por otra parte también se puede clasificar o subdividir la nanotecnología según el ámbito de aplicación, de esta forma se puede dividir como seca y húmeda. Esta clasificación se determina según el medio en y para el cual se genera tal aplicación, el medio puede ser acuoso (nanotecnología húmeda) y el caso de la ausencia de un entorno húmedo (nanotecnología seca).

La aplicación de la nanotecnología húmeda va dirigida generalmente al desarrollo de sistemas biológicos, éstos incluyen la manipulación de material genético, membranas, enzimas y otros componentes celulares, que están inmersos en un medio acuoso. Por parte de la nanotecnología seca, se resalta como característica su predominante aplicación en el campo de la electrónica y se puede mencionar como ejemplo el magnetismo, dispositivos ópticos y desarrollo de materiales inorgánicos [42, 43].

I.2.a Nanotecnología de arriba hacia abajo

El método conocido como “de arriba hacia abajo”, consiste en diseñar y miniaturizar el tamaño de estructuras para obtener a nanoescala sistemas funcionales. Se busca obtener estructuras muy pequeñas desde materiales de mayores dimensiones. A través de este método se puede acercar a la precisión necesaria gradualmente, sobre todo mediante refinamientos de diferentes tecnologías de fabricación. La capacidad de controlar la precisión de fabricación hasta esos extremos está proporcionando muchos beneficios –a veces inesperados– que van más allá de la capacidad de producir un objeto con una forma muy bien definida. Los procedimientos técnicos más utilizados para proceder de Arriba hacia Abajo son: el mecanizado ultrapreciso, técnicas litográficas tales como: fotolitografía, litografía por haces de electrones, o técnicas litográficas avanzadas que utilizan radiación UV o bien Rayos X “duros” de longitud de onda corta

[44]. Este tipo de técnicas son de elevado coste y además la complejidad de los patrones obtenidos está altamente restringida. Sin embargo, el mayor problema que presenta la aproximación por el método descendente es la imperfección de la estructura en la superficie. Es conocido que las técnicas de litografía convencionales pueden causar daños cristalográficos en el proceso de impresión [45], y generar defectos estructurales adicionales durante la etapa de ataque (etching) [46]. Por ejemplo, los hilos moleculares hechos por litografía no son lisos y pueden contener muchas impurezas y defectos estructurales en la superficie. Tales imperfecciones tienen un efecto significativo en las características físicas y químicas del nanomaterial, ya que la superficie por unidad de volumen en los nanomateriales es muy grande. La imperfección superficial daría lugar a una conductividad térmica reducida debido a la dispersión superficial inelástica, que llevaría a la generación de calor en exceso [47].

I.2.b Nanotecnología de abajo hacia arriba

El enfoque “de abajo hacia arriba” o bottom-up consiste en imitar a la naturaleza mediante el desarrollo de estructuras a partir de los niveles atómicos y moleculares. La misma se centra en la construcción de estructuras y objetos más grandes a partir de sus componentes atómicos y moleculares, este tipo de nanotecnología es acogida como el enfoque principal de la nanotecnología ya que permite que la materia pueda controlarse de manera extremadamente precisa, ya que la organización de la estructura se consigue con un control preciso de las interacciones existentes entre los bloques de construcción, átomos o moléculas, gracias a su autoensamblaje. Esta estrategia puede dar lugar a arquitecturas más complejas en una superficie, lo cual puede resultar en una mejora de sus capacidades. El método ascendente promete la oportunidad de obtener nanomateriales con menos defectos y una composición química más homogénea. Esto es debido a que la aproximación ascendente produce nanoestructuras y nanomateriales en un estado cercano al equilibrio termodinámico.

Es altamente conocido que la tecnología de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) se emplea para obtener imágenes a escala atómica de variadas estructuras materiales. Sin embargo esta tecnología también puede emplearse para recoger y reemplazar átomos en una superficie, o empujarlos de un lado a otro, aplicando impulsos eléctricos. Ejemplo de esto ha sido la obtención de los llamados fullerenos [48].

Otra área de trabajo de esta tecnología de abajo hacia arriba es la fabricación de materiales en los que algunos componentes se estructuran deliberadamente para que estén en la zona nanométrica. Estos materiales se denominan materiales de nanofase. Ejemplo de estos tipo de materiales nanoestructurados son las heteroestructuras semiconductoras nanométricas que consisten en uniones de diferentes compuestos semiconductores obtenidos por métodos ya tan conocidos como la Epitaxia por Haces Moleculares (MBE), la Deposición Química de Vapores Metalorgánicos (MOCVD), la Deposición de Vapores Químicos (CVD) y la Epitaxia por Haces Químicos (CBE). En las heteroestructuras semiconductoras la diferencia de la banda prohibida (“gap”) permite el confinamiento espacial de portadores inyectados por dopamiento; por otra parte la diferencia del índice de refracción entre las distintas regiones de la heteroestructura puede ser usada para formar guías de ondas ópticas. Los espesores de las capas semiconductoras que provocan nuevos y trascendentes efectos son de entre algunas decenas de nanómetros hasta cientos de ellos. El campo de los materiales de nanofase se ha ampliado hasta incluir el estudio de las propiedades electrónicas y ópticas de los polvos ultrafinos. En la actualidad, científicos y tecnólogos estudian las propiedades ópticas de una amplia gama de materiales, especialmente semiconductores, en forma de polvos ultrafinos con fines bioinformáticos, en salud y en cosmetología, entre otras aplicaciones.

I.3 Nanomateriales

En la actualidad, la síntesis de nanomateriales es una de las ramas más activas dentro de la nanotecnología. La definición de nanomaterial engloba a los materiales que tienen al menos una de sus dimensiones en el rango de la nanoescala (es decir, inferior a 100 nanómetros).

Como ya se dijo anteriormente, los efectos cuánticos pueden llegar a dominar el comportamiento de la materia en la nanoescala, afectando a sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. El incremento del área superficial y de los efectos cuánticos puede producir cambios significativos en sus propiedades en comparación con su análogo en volumen, por lo que se considera que al disminuir la dimensionalidad se obtiene un nuevo material.

Una de las clasificaciones propuestas para los nanomateriales los divide en base a sus dimensiones o la de alguno de sus componentes [49,50]. Se establecen así cuatro

categorías: 0D, 1D, 2D y 3D, indicándose con esta nomenclatura cuántas de las dimensiones de la nanoestructura superan el rango de la nanoescala. Según la definición de nanomaterial no se deberían incluir en la categoría de nanoestructuras los nanomateriales 3D, salvo que su estructura interna sea nanoestructurada. De manera que los nanomateriales 3D no se incluirán en este análisis.

I.3.a Nanomateriales de dimensión cero (0D)

Una estructura 0D es el bloque de construcción más simple que se puede utilizar para el diseño de los nanomateriales. En este caso, las tres dimensiones están en régimen nanométrico y tienen un diámetro inferior a 100 nm. A este grupo corresponden las nanopartículas, nanocristales y nanoclusters [51].

El término nanopartícula se utiliza generalmente para definir todas las nanoestructuras 0D (sin importar el tamaño y la morfología), o aquellas que son amorfas y poseen una forma irregular. De modo que, de acuerdo con la definición anterior, las nanopartículas pueden ser de origen natural, semiconductoras, metálicas, óxidos, fullerenos o puntos cuánticos. Sin embargo, una definición más exacta de nanopartícula es la de una nanoestructura amorfa o semicristalina, cuyo tamaño oscila entre los 10 nm y 100 nm. Durante la fabricación, las nanopartículas que forman los nanomateriales pueden ser de diferentes tamaños, que pueden variar en más de un 15% y aún así formar el nanomaterial sin afectar a su diseño.

Por otro lado, los nanoclusters, como las nanopartículas, poseen una estructura amorfa o bien semicristalina, pero son más pequeños que las nanopartículas: su diámetro oscila entre 1 y 10 nm. Además, los nanoclusters son sensibles a su tamaño y pueden ser más reactivos si se aumentan o se reducen proporcionalmente. Esta distinción es una simple extensión del término cluster que se utiliza en química organometálica para describir las jaulas moleculares de tamaños fijos.

Por último, los nanocristales son nanoestructuras monocristalinas, cuyo tamaño varía entre 1 y 30 nm. Los nanocristales semiconductores se conocen más comúnmente como puntos cuánticos [52,53].

I.3.b Nanomateriales monodimensionales (1D)

Tienen una longitud variable conservando dos dimensiones (altura y anchura) en régimen de nanómetros; a estos corresponden los nanohilos y nanotubos [54,55].

Los nanohilos son estructuras cristalinas alargadas que se destacan por sus propiedades conductoras o semiconductoras [56,57]. Se han obtenido nanohilos de diversos materiales metálicos [58], semiconductores [59], óxidos [60], etc.

En los últimos años, los nanohilos han mostrado especial interés científico debido a sus posibles aplicaciones en nanoelectrónica, optoelectrónica, sensores [61], celdas solares [62], etc.

Un nanotubo es una estructura tubular con su interior hueco. Existen nanotubos sintetizados y caracterizados a partir de materiales laminares inorgánicos. Sin embargo, los más estudiados son los nanotubos de carbono (CNTs, en inglés, carbón nanotubes) [63].

I.3.c Nanomateriales bidimensionales (2D)

Son los nanomateriales formados por capas muy finas: nanocapas o películas delgadas con áreas de tamaño indefinido y un espesor entre 10 y 100 nm. El confinar el material en una dimensión a un tamaño nanométrico hace que el sistema se comporte como uno de dos dimensiones. Esto modifica fuertemente algunas propiedades del sistema como la densidad de estados.

Como ejemplo más destacable se encuentra el grafeno ya que, debido a sus múltiples y excepcionales propiedades, posee el potencial suficiente para revolucionar la tecnología. Sus posibles aplicaciones se extienden a áreas muy diversas, que van desde la miniaturización de dispositivos electrónicos, a la elaboración de detectores de células cancerígenas en medicina [38].

I.4 Películas Delgadas

La gran mayoría de los dispositivos electrónicos de la actualidad requieren en algún momento de su construcción de la síntesis y el apilamiento sucesivo de láminas delgadas. Por su extrema delgadez y fragilidad estas películas no se suelen emplear aisladas, sino que se hallan soportadas sobre sustratos de mayor grosor y distintas propiedades físicas o químicas.

Dos de las aplicaciones más importantes de las láminas delgadas son las siguientes: la más simple, optimizar alguna o varias de las propiedades de los sustratos a los que recubren o incluso dotarlos de propiedades nuevas. En este caso nos referimos a las películas delgadas con el término “recubrimiento”. La segunda aplicación general es la

fabricación de dispositivos con propiedades fisicoquímicas específicas y singulares, que guardan muy poca o ninguna relación con las propiedades iniciales del sustrato, que se comporta aquí como un mero soporte físico. En esta tesina se trabaja con este último caso.

En los últimos años se ha estudiado extensamente las películas delgadas de ZnO (Óxido de Zinc) debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos piezoeléctricos [65], optoelectrónicos [66], fotovoltaicos [67], etc.

A continuación se resumen las principales rutas químicas utilizadas en la síntesis sol-gel de películas delgadas de ZnO y se destaca la química y parámetros físicos que influyen en sus propiedades estructurales. A continuación se va a hacer una breve descripción de las técnicas húmedas de crecimiento de películas delgadas.

I.5 Técnicas Sol-Gel

Las técnicas Sol-Gel han sido usadas en los últimos años para preparar muchos materiales debido a que son fácilmente escalables a un nivel industrial ya que, en general, no involucran procesos de alta temperatura ni de alto vacío. Estas técnicas son comúnmente utilizadas para fabricar películas delgadas ya que se puede trabajar con prácticamente cualquier tipo de sustrato siempre y cuando tanto el sustrato como el ambiente de trabajo se mantengan sumamente limpios. Además permiten obtener materiales de alta pureza y homogeneidad e inclusive son utilizadas para preparar sistemas multicomponente.

Las principales ventajas de estas técnicas se muestran a continuación:

- No son necesarias altas temperaturas en el proceso.
- No es necesario trabajar con alto vacío.
- Se consiguen films homogéneos sumamente delgados del orden de las decenas de nanómetros hasta los milímetros.
- Con los debidos cuidados en términos de pureza y condiciones ambientales se pueden obtener películas de alta calidad.
- Permite trabajar con óxidos semiconductores transparentes y obtener con ellos films de alta calidad óptica.

En la última década, se ha hecho un progreso considerable en el entendimiento de la química del proceso y de los mecanismos físicos involucrados en las etapas del sinterizado de los geles obtenidos desde las soluciones precursoras. La técnica Sol-Gel

ha sido explotada para elaborar nuevas composiciones de cristales, nuevos sistemas cerámicos y compuestos de útiles propiedades.

La mayoría de los procesos sol-gel constan de los pasos descritos en la figura I.5.a

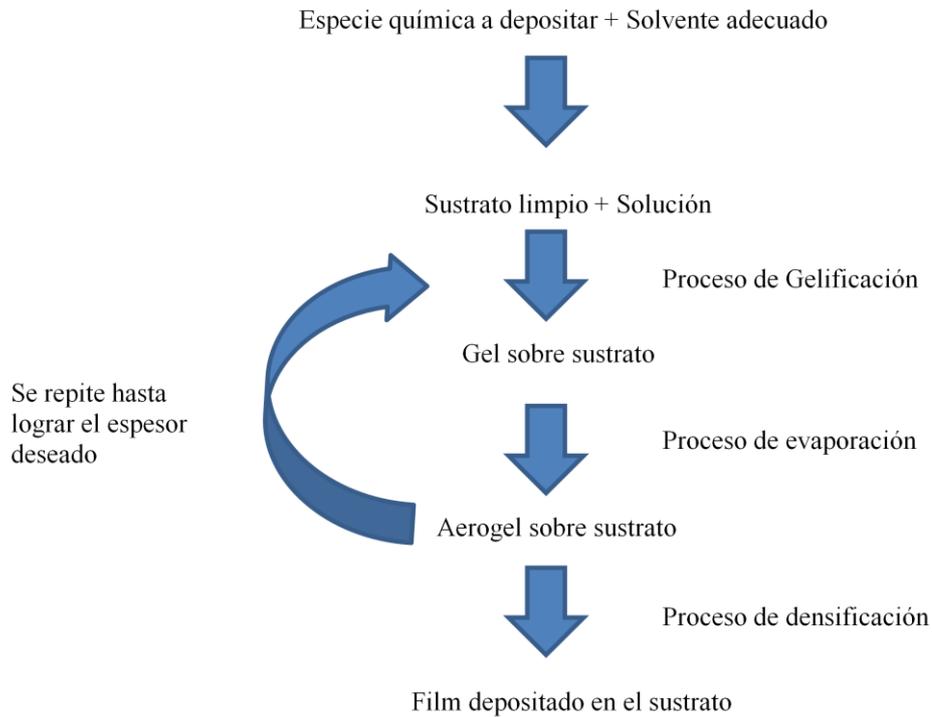


Figura I.5.a Esquema de pasos en técnicas sol-gel.

Como puede observarse en la figura I.5.a, una vez evaporado el solvente se puede repetir el proceso de gelificación. Esto es a veces necesario para mejorar la homogeneidad de la película o también para aumentar el grosor de la misma.

Estas técnicas se caracterizan por ser de las más sencillas para la fabricación de películas delgadas. Actualmente son muy utilizadas en la industria para “revestir” metales o vidrios con casi cualquier óxido mono o multicomponente.

I.6 Técnica de deposición: dip-coating

La técnica conocida como dip-coating puede resumirse en los 4 pasos antes descritos típicos de cualquier técnica sol-gel, solo que hay que hacer énfasis en el proceso utilizado para la gelificación. En él, el sustrato se sumerge dentro de una solución del material del cual se quiere hacer la película delgada, el sustrato permanece en la solución por cierto lapso de tiempo y luego es extraído de la solución a una velocidad, temperatura y humedad controladas. En la figura I.6.a se esquematiza las diferentes etapas involucradas en el proceso de gelificación correspondientes a la técnica de dip-coating.

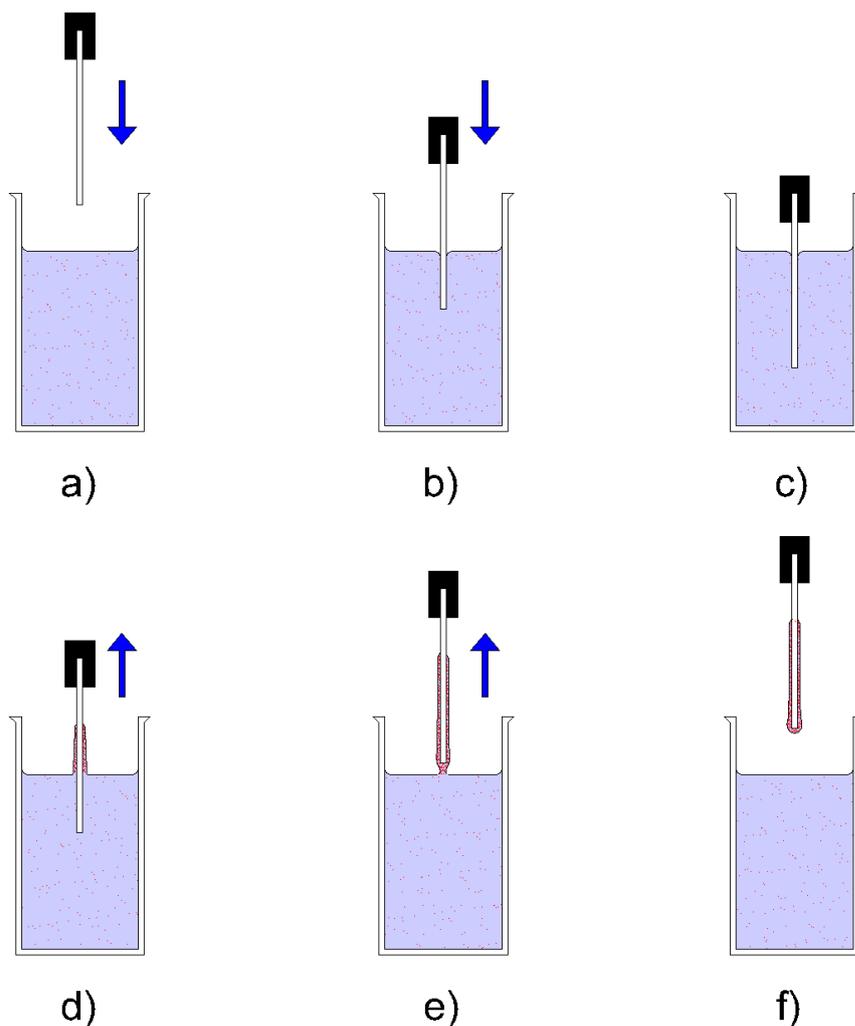


Figura I.6.a Proceso de gelificación en la técnica de dip-coating.

Es importante señalar que la atmósfera juega un rol fundamental en el proceso de gelificación ya que controla la velocidad de evaporación del solvente y, por lo tanto, la estabilidad de la muestra. De ser necesario, puede repetirse el proceso de gelificación (sumergir y retirar el sustrato de la solución) y evaporación (poner la muestra en una atmósfera con temperatura, presión y humedad controladas) la cantidad de veces que sea necesario hasta lograr la homogeneidad o el grosor deseados. El grosor de esta película delgada depende principalmente de la velocidad de salida, concentración de soluto en la solución y de la viscosidad de la solución.

Luego, el film debe ser densificado en un tratamiento a una temperatura más elevada que en el proceso de evaporación. La atmósfera óptima del proceso de evaporación como la del de densificación depende del sustrato y de la solución que se esté utilizando.

Es importante, como se explica en [69], hacer énfasis en el proceso de gelificación, para lo cual es necesario conocer las fuerzas involucradas:

1. Fuerza viscosa debido a que estamos moviendo el sustrato hacia arriba.
2. Fuerza gravitacional.
3. Fuerza resultante de la tensión superficial.
4. Fuerza inercial del líquido al llevarlo hasta el sustrato.
5. Gradiente de tensión superficial.
6. Fuerza de conjunción o disyunción (de London-Van Der Waals).

Cuando la viscosidad y la velocidad son lo suficientemente bajas como para disminuir la curvatura del menisco gravitacional, el espesor de la película es el que equilibra la fuerza viscosa ($F_v \propto \eta V_0$) con la fuerza gravitacional ($F_g \propto \rho g$).

Como en el caso de las técnicas sol-gel se va a trabajar a velocidades y viscosidades bajas, podemos decir que el grosor de la película va a estar dado por la relación de Landau y Levich [68]:

$$d = 0.94 \frac{(\eta V_0)^{2/3}}{\gamma^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad \text{Ec.I.6.a}$$

En donde d es el espesor de la película, η es la viscosidad de la solución, V_0 la velocidad de emersión, γ el coeficiente de tensión superficial, ρ la densidad de la solución y g la constante de gravedad local.

I.7 Semiconductor: ZnO

Se pretende obtener muestras de nanoestructuras de ZnO, ya que éste presenta importantes ventajas sobre otros materiales para la fabricación de nanoestructuras [70]. Cristaliza en la estructura hexagonal de wurzita (parámetros de red $a=0,3296$ nm y $c=0,5206$ nm), que está compuesta por planos monoatómicos de O^{2-} o Zn^{2+} coordinados tetraédricamente que se alternan a lo largo del eje de simetría hexagonal (c). Estos planos son responsables de una importante característica del ZnO, que es la de poseer superficies polares, momento dipolar y polarización espontánea a lo largo del eje c . Las superficies polares son superficies estables y planas, que normalmente conforman facetas de baja energía en cristalitos de ZnO y consecuentemente inducen al crecimiento anisotrópico, como en nanohilos, bastones y cintas de dimensiones transversales nanométricas [1, 20]. Por otro lado, la coordinación tetraédrica en el ZnO resulta en una estructura simétrica no-central que lleva a efectos de piezoelectricidad.

El cristal de ZnO tiene además interesantes propiedades ópticas: posee excitones con energía de ligación bastante más alta (60 meV) que la energía asociada a la temperatura ambiente (25 meV), lo que asegura una alta estabilidad excitónica a temperatura ambiente, con aplicaciones muy atractivas para la emisión de luz por recombinación de excitones en el rango del UV (el gap de ZnO es 3,37 eV). Todas estas propiedades, en conjunto, son muy interesantes para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos y optoelectromecánicos de tamaño nanométrico, como sensores de una única molécula, actuadores, nanolasers, etc. y otros dispositivos nanotecnológicos [70, 71, 72].

I.8 Semiconductor: NiO

Se pretende hacer láminas delgadas de óxido de Níquel ya que estas son atractivas para ser utilizadas como capas anti-ferromagnéticas de válvulas de spin [73], laminas delgadas conductoras tipo p [74] y dispositivos electrocrómicos [75], [76] debido a su excelente estabilidad química así como sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas.

Cristaliza en la estructura cristalina del cloruro de Sodio (estructura cúbica centrada en cara con motivo) con un parámetro de red de 0,4195 nm (parámetros de red $a=0,3296$ nm y $c=0,5206$ nm) [77].

Hay muchas técnicas disponibles para crecer laminas delgadas de NiO, como ser sputtering [78] , técnicas sol-gel, [79] y deposición por vapor químico (chemical vapor deposition) [80, 81, 82, 83, 84] . Entre estas técnicas, las sol-gel tienen la particularidad de ser de bajo costo y eso hace que sean fácilmente extrapolables a la industria por lo que son las que se utilizaron en esta tesina.

I.9 Junturas p-n

Uno de los objetivos principales de este trabajo es la fabricación de óxidos transparentes conductores tipo p y tipo n, optimizando sus propiedades eléctricas y ópticas con el fin de, posibilitar en un futuro, fabricar junturas p-n para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos (LEDs y detectores de UV) y el mejoramiento de la eficiencia de celdas solares de película delgada.

Para dichas aplicaciones, los óxidos transparentes conductores (del inglés TCO) se posicionan como materiales de alto interés, debido a la combinación de alta conductividad eléctrica y transparencia óptica [85 - 88]

Este tipo de óxido ha sido fabricado usando diferentes técnicas que implican altas temperaturas, tales como magnetrón sputtering [89 - 91], ablación laser [92] y CVD [93]. Además de esto, se ha reportado la fabricación mediante técnicas a temperatura moderada o baja, tal como spray pirolisis [94], co-precipitación [95], sol gel [96] y síntesis hidrotérmica [97].

Debido a que muchas técnicas utilizadas para fabricar TCOs requieren de altas temperaturas, se buscará crecer muestras de ZnO, NiO y $Zn_{1-x}Ni_xO$ a través de sol-gel/dip-coating ya que esta técnica puede, en un futuro, permitir crecer láminas delgadas sobre sustratos plásticos y hacer junturas p-n emisoras de luz y detectoras UV [98] a temperaturas relativamente bajas. Estos tipos de dispositivos tienen una gran importancia para el desarrollo de electrónica transparente y flexible, para pantallas y otras aplicaciones de alto impacto tecnológico.

Capítulo II: Construcción de un equipo de recubrimiento por inmersión

En este capítulo se presenta el desarrollo de un equipo de dip-coating con prestaciones similares a las de un equipo comercial y se describe el plan de desarrollo de accesorios para el mismo con miras a la fabricación de películas delgadas con un control de espesores nanométricos.

El dip-coater se usa para la deposición de láminas delgadas de diferentes espesores sobre distintos tipos de sustratos. Las ventajas de usar la técnica de dip-coating deriva de la sencillez de su proceso físico, de la versatilidad de la técnica y de la flexibilidad y posibilidades de personalización que ésta ofrece.

La fabricación del dip-coater surge para cubrir las necesidades experimentales presentes en el Grupo de Investigación Nano Project, sumado a la imposibilidad económica de comprar un equipo nuevo existente en el mercado.

Se diseñó un sistema de desplazamiento lineal impulsado por un motor paso a paso comandado por un microcontrolador capaz de trabajar en el rango de 1 cm/min a 16 cm/min. En su versión final, el dispositivo puede ser utilizado con su comando manual de 3 botones con 3 LED's indicadores de estado o a través de una aplicación para Android® de desarrollo propio que utiliza el sistema inalámbrico bluetooth del teléfono móvil. Cuenta, además, con la posibilidad de memorizar una rutina de trabajo con lo cual se puede fabricar muestras en serie y se minimiza la probabilidad de tener errores de parte del operador.

II.1 Implementación

Se llevó a cabo la construcción del primer prototipo de un equipo de dip-coating utilizando un motor paso a paso 28BYJ48 con un driver ULN2003 controlado por un microcontrolador Arduino Uno R3 y utilizando un soporte provisorio de melamina. Luego de fabricar las primeras muestras, se procedió a diseñar las mejoras necesarias para obtener una mejor calidad de muestras y ampliar el rango de velocidades posibles del equipo. Para lo cual fue necesario cambiar el motor inicialmente usado por otro que permitiese trabajar en el rango de velocidades deseado.



Figura II.1.a – Motor 28BYJ-48

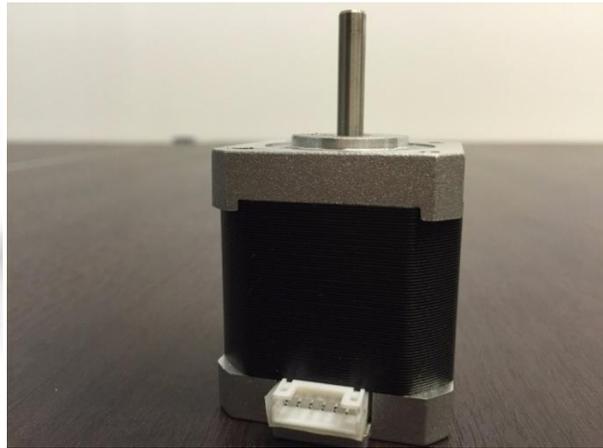


Figura II.1.b – Motor NEMA17

Se desarrolló un segundo prototipo para el equipo de dip-coating reemplazando el motor 28BYJ48 por un NEMA17 de alto torque con lo que fue necesario, debido al alto consumo de este último, cambiar también la interfaz de potencia ULN2003 por una Pololu A4988 que tiene soporte para micropasos. Para controlar la velocidad se optó, debido a la limitada cantidad de pines de entrada/salida del microcontrolador, por utilizar un control vía Bluetooth desarrollando una aplicación para el sistema operativo de celulares Android.

II.2 Requisitos de partida

Teniendo en cuenta que uno de los objetivos tanto del Grupo de Investigación Nano Project como de este trabajo de Tesis es realizar deposiciones de películas delgadas de ZnO y de $Zn_{1-x}Ni_xO$ a partir de soluciones preparadas con los correspondientes precursores en etanol; fue necesario realizar una búsqueda bibliográfica a fin de determinar las velocidades óptimas de trabajo para estos sistemas particulares. Según la bibliografía [99, 100] el rango de velocidades óptimo para este tipo de soluciones es desde 1 cm/min a 8 cm/min, por lo que se necesita un equipo que tenga un porta muestras capaz de moverse a esas velocidades en la dirección vertical.

Luego de realizar repetidas pruebas, por motivos que se van a exhibir en el desarrollo de este capítulo, se determinó que el tamaño mínimo de las muestras para conseguir buenos resultados es de 1 cm por 3 cm, lo que permitió estimar que con un recorrido de unos 10cm sería suficiente para poder trabajar ya que es necesario poner y sacar la muestra además de poder retirar el vaso de precipitados con la solución.

Es fundamental prestar una especial atención a que la velocidad sea constante ya que, como se ha aclarado en el capítulo anterior, el grosor de la película depositada depende fuertemente de la velocidad. Por lo que es necesario que tanto el motor como las partes móviles del equipo trabajen en absoluta armonía, esto se consigue con un correcto diseño y un óptimo mantenimiento del equipo.

II.3 Primer prototipo de dipcoater

II.3.1 Componentes mecánicos

Para la fabricación del equipo, se utilizó melamina para hacer un soporte en el cual se montó una varilla roscada de 10 mm de diámetro y 1 mm de paso de rosca. Se hizo un porta muestras en aluminio, haciendo que este sea solidario a dos tuercas colocadas en la varilla. El motor se acopló a un extremo de la varilla torneando una pieza en grilón. Las fotos que se muestran en las figuras II.3.1.a y II.3.1.b permiten observar el dispositivo.

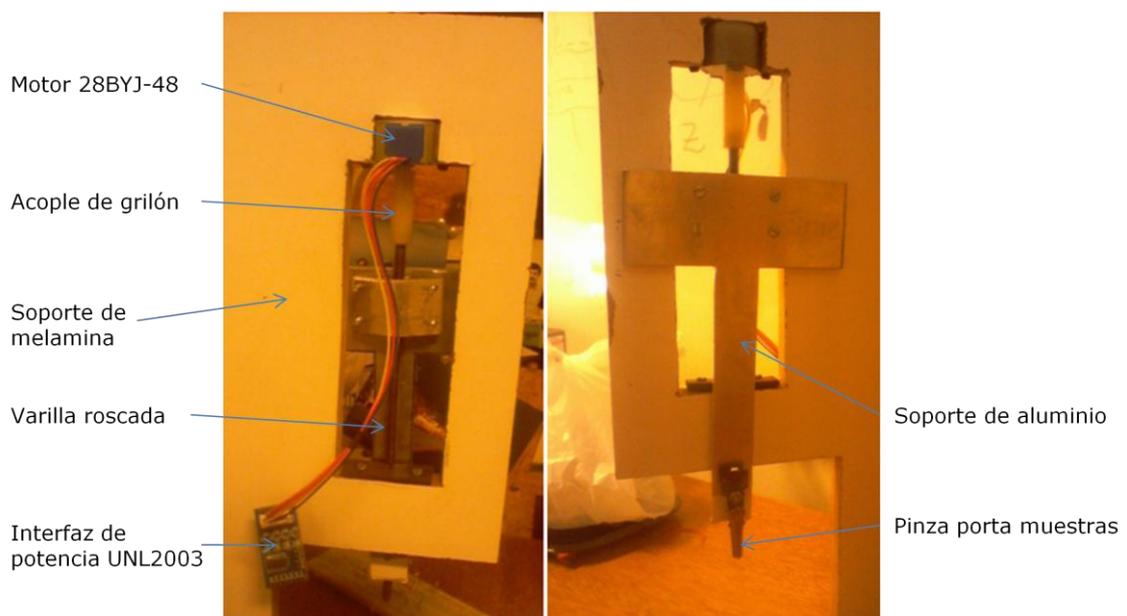


Figura II.3.1.a

Figura II.3.1.b

Este prototipo cumplió con su objetivo, el cual fue fabricar las primeras muestras y permitió entender cuáles eran los puntos clave a tener en cuenta para diseñar el segundo prototipo. Los que se detallan a continuación son los más importantes:

- Es sumamente importante que las piezas que están girando tengan la menor excentricidad posible, ya que la excentricidad se termina traduciendo en una velocidad oscilante.
- La calidad, limpieza y lubricación de la varilla roscada son sumamente importantes ya que cualquier desperfecto hace que el sistema vibre.
- El acople del motor con la varilla roscada debe ser mejorado ya que en este prototipo funcionaba a presión y con una excentricidad muy poco controlada.

Las primeras muestras, si bien tenían ciertas inhomogeneidades a nivel macroscópico (debidas a la velocidad variable o vibración) mostraron ser homogéneas a nivel microscópico y también tener una morfología parecida a las muestras obtenidas por otras técnicas sol-gel como ser spin-coating. Estos resultados se presentan en el próximo capítulo.

II.3.2 Módulos electrónicos

El diagrama de la figura II.3.2.a sintetiza el hardware desarrollado para el primer prototipo de dip-coater.

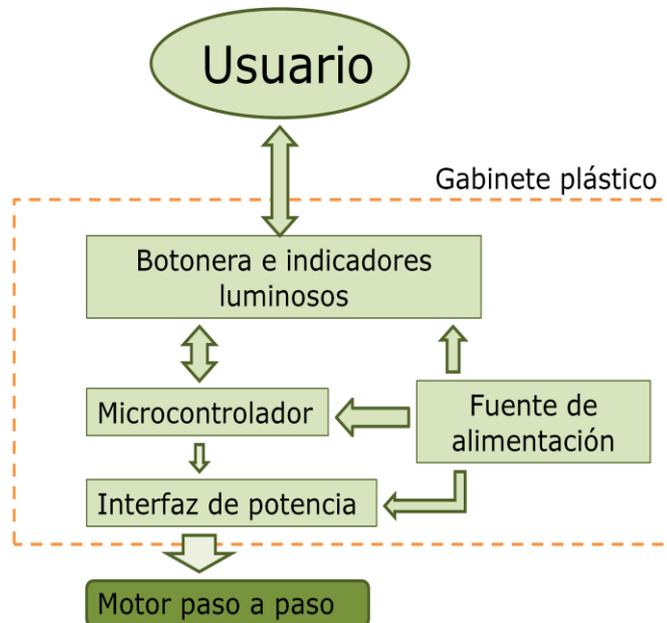


Figura II.3.2.a Diagrama de bloques del primer prototipo.

Microcontrolador

Arduino es una compañía que se dedica a la comercialización y desarrollo de hardware libre. Las placas con las que trabaja integran un microcontrolador con un

entorno de desarrollo simplificado para hacer accesible este tipo de tecnología a un sinnfín de aplicaciones.

De entre todas las placas que ofrece la empresa, se consideró que la indicada para nuestro trabajo era el modelo UNO R3. Esta plaqueta está basada en el microcontrolador ATmega328. [101]

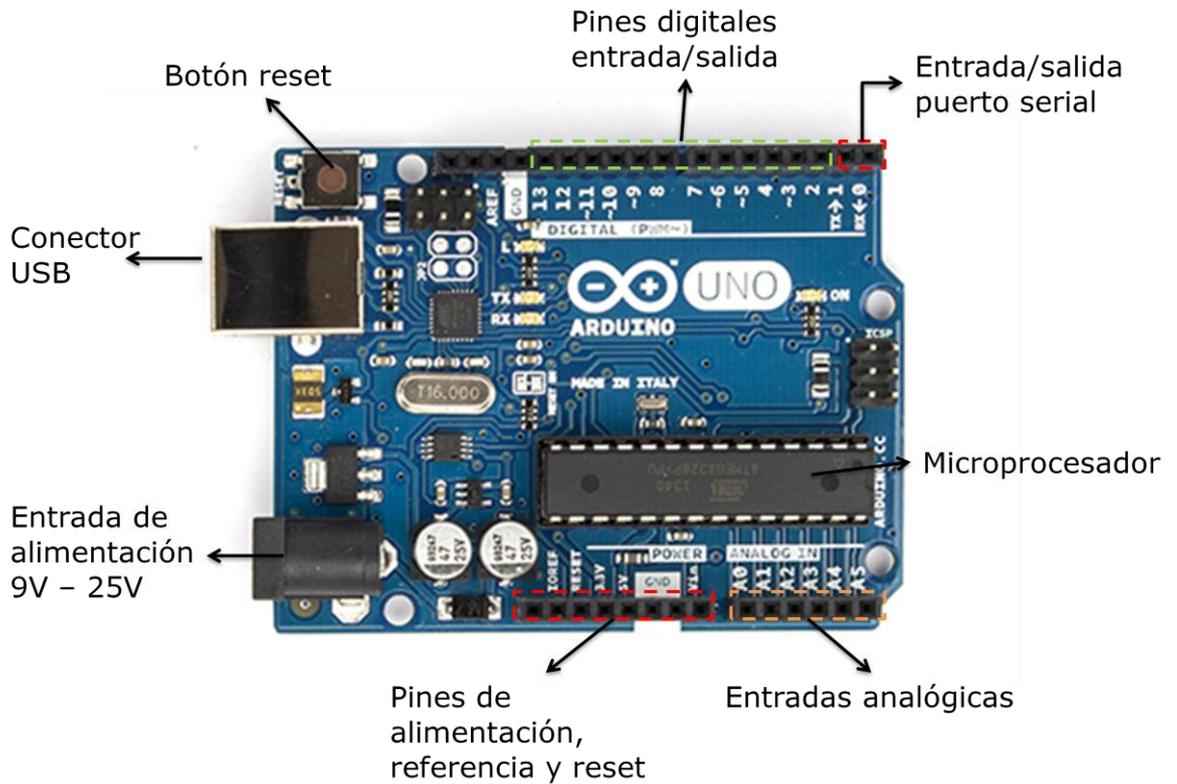


Figura II.3.2.b Placa Arduino UNO R3.

Tal como se muestra en la figura II.3.2.b la placa Arduino UNO R3 cuenta, entre otros componentes, con conexión USB, entrada de alimentación y un botón de reset. Las demás características se detallan a continuación en la tabla II.3.2.a:

Tabla II.3.2.a

Microcontrolador	ATmega328
Voltaje de operación	5V
Voltaje de alimentación (recomendado)	7-12V
Voltaje de alimentación (límite)	6-20V
Pines Digitales I/O	14
Pines Digitales I/O PWM	6
Pines de entrada analógica	6
Corriente máxima por pin digital	20 mA
Corriente máxima por pin de 3,3V	50 mA
Memoria Flash	32 KB
SRAM	2 KB
EEPROM	1 KB

Velocidad del reloj	16 MHz
Largo	68,6 mm
Ancho	53,4 mm

Fuente de alimentación

Es necesario alimentar todos los módulos del dispositivo, y algunos de ellos son especialmente sensibles a la tensión de alimentación debido a su complejidad electrónica como el microcontrolador. Por lo tanto, fue necesario fabricar una fuente estabilizada. Dado que una tensión de 5V es compatible con todos los módulos, se diseñó una fuente con esta tensión de salida. Se utilizó un transformador de 6V+6V (doble devanado) con un rectificador de onda completa filtrado en una primera etapa por un capacitor electrolítico de 2200 μF en paralelo y estabilizado mediante un circuito integrado regulador de tensión de 5V (LM7805) [102]. El esquema circuital de la fuente estabilizada se muestra en la figura II.3.2.b. En donde la tensión de entrada a este módulo V_{input} es la provista por la red (220V 50Hz) y la salida V_{output} es 5V positivos de continua con un ripple tan bajo que ni si quiera es medible con un osciloscopio ($V_{\text{ripple}} < 1\text{mV}$).

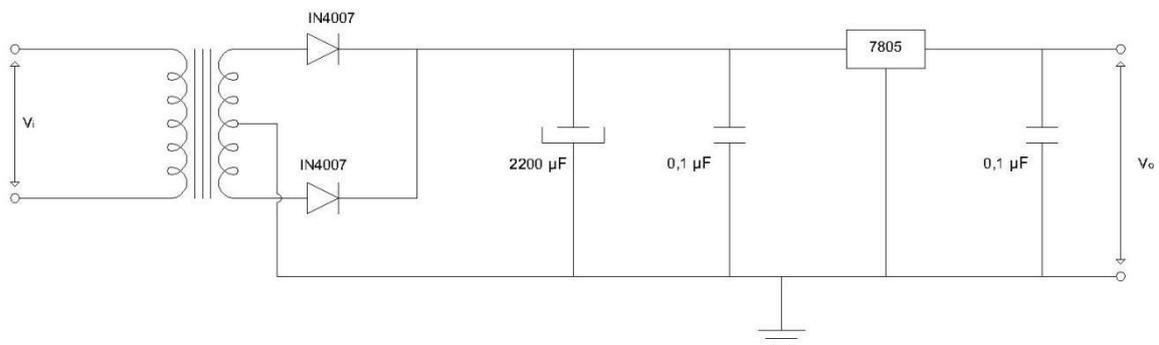


Figura II.3.2.b Esquema circuital de la fuente estabilizada.

Botonera e indicadores luminosos

La foto que se muestra en la figuras II.3.2.c corresponde a la imagen de la botonera que se utilizó, compuesta por 3 botones con LEDs. La utilización de LEDs facilita determinar el estado en el cual se encuentra el equipo, ya que debido a las muy bajas velocidades a las que puede operar el dip-coater, no siempre es evidente a simple vista si éste se encuentra en funcionamiento o en reposo.

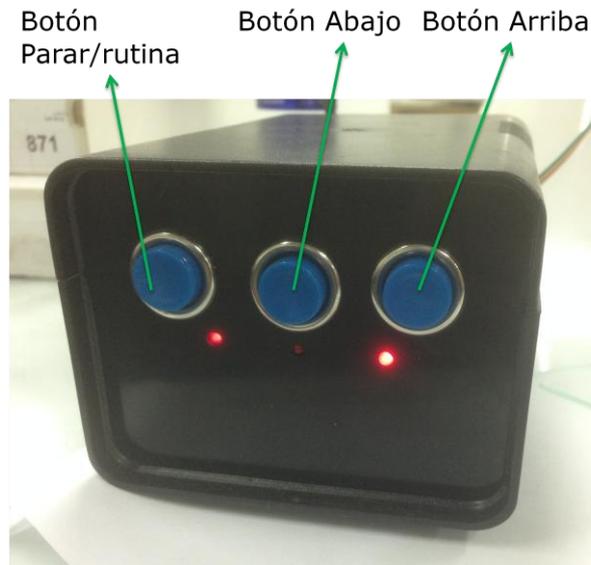


Figura II.3.2.c Vista frontal del gabinete. Nota: Los LED's encendidos (rutina y arriba) indican que el dispositivo estaba subiendo mientras ejecutaba una rutina al momento de sacar la foto.

Las órdenes de la botonera tienen que ser interpretadas por el microcontrolador sin ningún tipo de ambigüedades. Por lo tanto al configurar los pines como entrada digital, estos tienen que tener un circuito que mediante un pulsador pasen de estar a un potencial de 0V a +5V respecto a la masa del microcontrolador. Esto se consigue siguiendo una configuración como la esquematizada en la figura II.3.2.c:

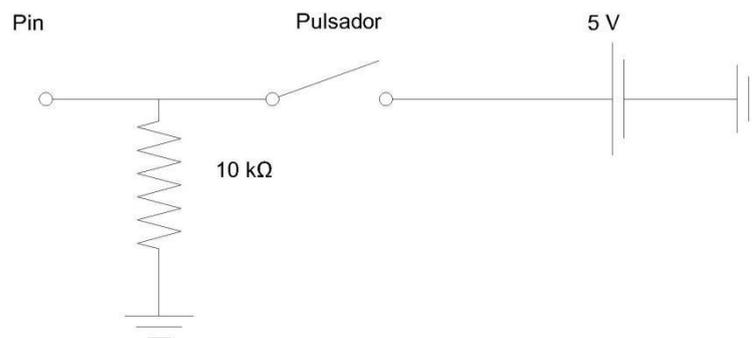


Figura II.3.2.c Esquema circuital de los botones utilizados.

Esta configuración garantiza que cuando el pulsador esté abierto, el pin va a estar a un potencial conocido 0V (GND) y cuando el pulsador esté cerrado, el pin va a estar a 5V.

En cuanto a los LED's indicadores, estos se conectan a los pines configurados como salida (5V) con una resistencia en serie que limite la corriente que circula por los mismos a unos 10 mA. Esto se consigue de la siguiente forma:

$$V_R = 5V - V_{LED}$$

Donde V_R es la tensión en bornes de la resistencia.

Teniendo en cuenta que la caída de potencial en el LED rojo es de 1,7V se calcula la resistencia para que la corriente que circule por el circuito sea aproximadamente 10mA.

$$R = \frac{V_R}{I}$$

Lo que nos da como resultado una resistencia de 430 Ohm. Se adopta una resistencia levemente mayor (de 470 Ohm) para que la corriente sea más baja ya que la finalidad de este LED es indicar un estado, no iluminar.



Figura II.3.2.d Esquema circuital de un LED indicador.

Motor paso a paso.

En un primer momento se consideró, a la hora de buscar un motor para el equipo, el utilizar un motor de corriente continua debido a que estos motores son los más económicos y además son lo que presentan el funcionamiento más sencillo. Pero debido a lo difícil que resulta controlar un motor de este tipo con el nivel de precisión que se necesita, se optó por un motor paso a paso controlado por un microcontrolador.

A diferencia de los motores de corriente continua los cuales cambian la velocidad en función de cómo uno varía la tensión que se aplica, los motores paso a paso convierten una serie de pulsos eléctricos en movimientos angulares precisos (pasos). Esta característica los lleva a ser fácilmente manejables por sistemas digitales además de permitirles realizar trabajos de precisión (Por ejemplo: en el ámbito de la robótica).

El motor elegido para este prototipo es un 28BYJ-48 [103], un motor paso a paso unipolar de 48 pasos por vuelta que trae integrada una caja reductora de 1/64. En total, hace 3072 pasos por vuelta lo cual lo hace muy preciso (paso de $5,625^\circ/64$) y con un torque aceptable (34,3 mN.m).

A continuación se dará un ejemplo para tratar de aclarar algunos conceptos. Una versión simplificada de un motor paso a paso sería un arreglo de cuatro bobinas a las cuales llamaremos ABCD respectivamente que conformarán el estator del motor, y el rotor está conformado por un imán al cual se lo representa como una flecha que apunta a donde lo hace su momento dipolar magnético. Mientras circula corriente por las

bobinas, estas tienen un momento dipolar magnético que también se simboliza con una flecha.

A continuación se grafica en la figura II.3.2.e la tensión aplicada a cada bobina en función del tiempo, indicando en la parte inferior cuál es el número de paso correspondiente.

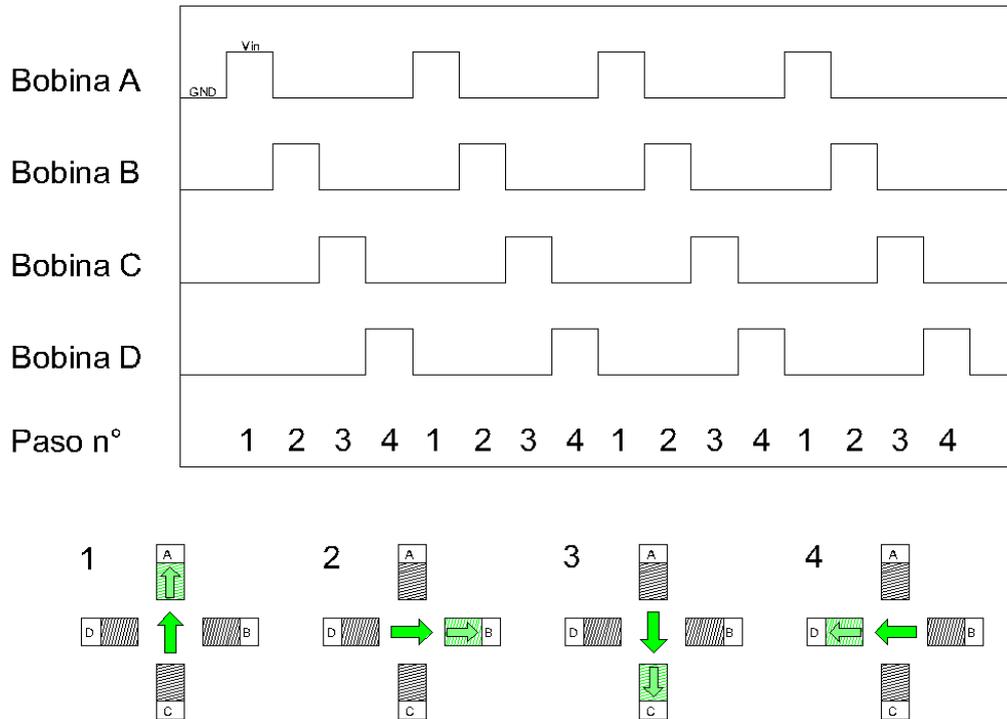


Figura II.3.2.e Motor p.a.p. en modo “paso completo”.

Esta configuración se conoce como “paso completo”.

Además es posible, sin hacer otra modificación más que modificar el software controlador, hacer que el mismo motor avance de a medio paso, tal como se muestra en el esquema de la figura II.3.2.f.

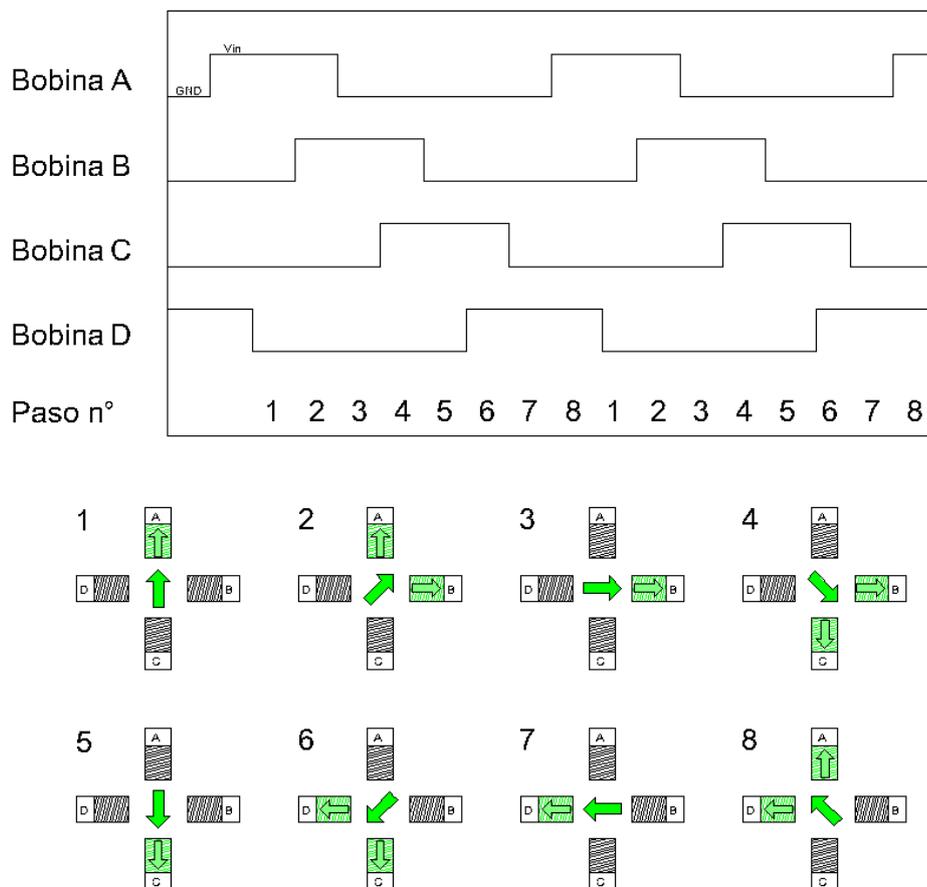


Figura II.3.2.f Motor p.a.p. en modo “medio paso”.

A diferencia de la anterior, esta configuración nos permite tener un control más preciso ya que se logra el doble de pasos por vuelta. Hay que notar que se cambiaron las propiedades del sistema solamente modificando el software controlador.

Interfaz de potencia

El sistema Arduino uno R3, como puede verse en la tabla II.3.2.a, cuenta con 14 pines programables para funcionar como entrada/salida digital con una corriente máxima de salida de 40mA.

Debido a que se requiere controlar, en una primera instancia, el motor 28BYJ-48 que consume 60 mA por fase con el micro controlador Arduino®, se necesita un amplificador de corriente. Esto se podría hacer armando un módulo con cuatro transistores en corte-saturación ya que la señal que se está mandando al motor es digital pero se optó por comprar el driver UNL2003 [104] que es un integrado comúnmente utilizado para manejar el motor 28BYJ-48.

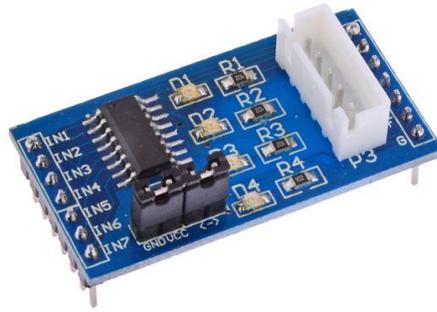


Figura II.3.2.g. Driver UNL2003.

II.4 Segundo prototipo del equipo de dip-coating

Debido a que el espesor de la película depositada depende de la velocidad de salida (ver *Ec. I.1.6.a*), es necesario tener un fino control de la misma. Esto hace que la exigencia en cuanto a la calidad y precisión de las piezas que se utilicen sea muy elevada ya que si tenemos una de las piezas del eje de revolución con una mínima excentricidad, el movimiento de precesión del eje se traduce en una velocidad oscilante, lo que se traducirá en la deposición de una película con líneas horizontales de distintos espesores. Por este motivo, se decidió hacer torneear las piezas correspondientes en aluminio y utilizar bujes de bronce con varillas de acero inoxidable como guías para tener un mínimo de juego entre las piezas.

Los componentes mecánicos necesarios son detallados en el siguiente gráfico:

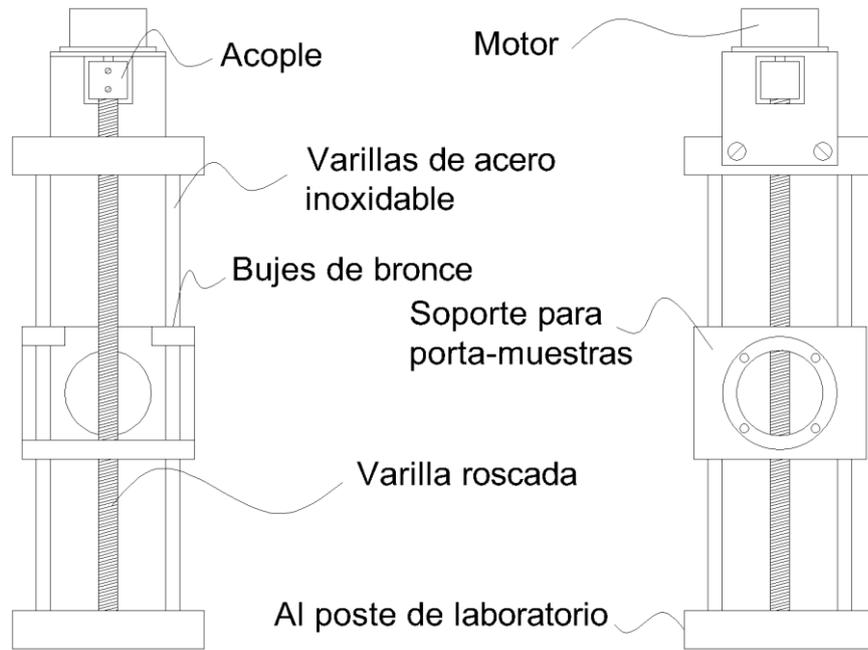


Figura II.4.a Detalle de componentes mecánicos del segundo prototipo del equipo de dipcoating.

Una vez torneadas las piezas y montado el motor, el equipo resultó como se muestra en la figura II.4.b.

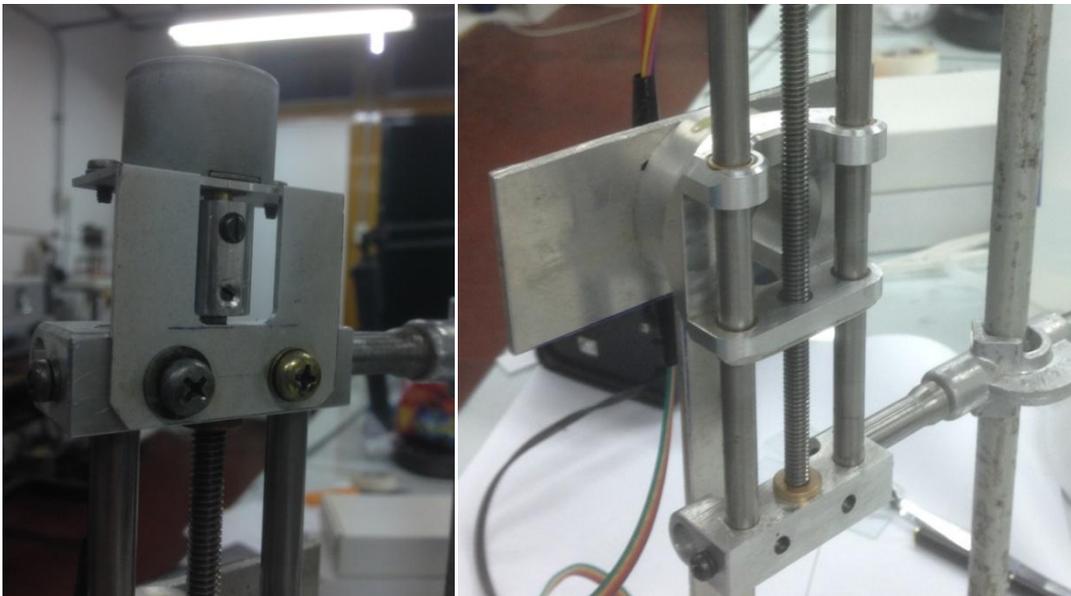


Figura II.4.b Fotografías de los componentes mecánicos del 2^{do} prototipo del equipo.

El dispositivo tuvo una notable mejoría en cuanto a la calidad de las películas obtenidas, sobre todo, a un nivel macroscópico ya que contaba con una rosca de mejor calidad y con bujes de bronce que redujeron el roce.

II.4.1 Módulos electrónicos

Se utilizaron los mismos módulos electrónicos que en el primer prototipo, sólo que, debido a lo que se explica a continuación, se va a cambiar el motor y la interfaz de potencia y luego, se va a agragar un módulo para comunicación bluetooth. El diagrama de bloques correspondiente al segundo prototipo del equipo de dip-coating se muestra en la figura II.4.1.a

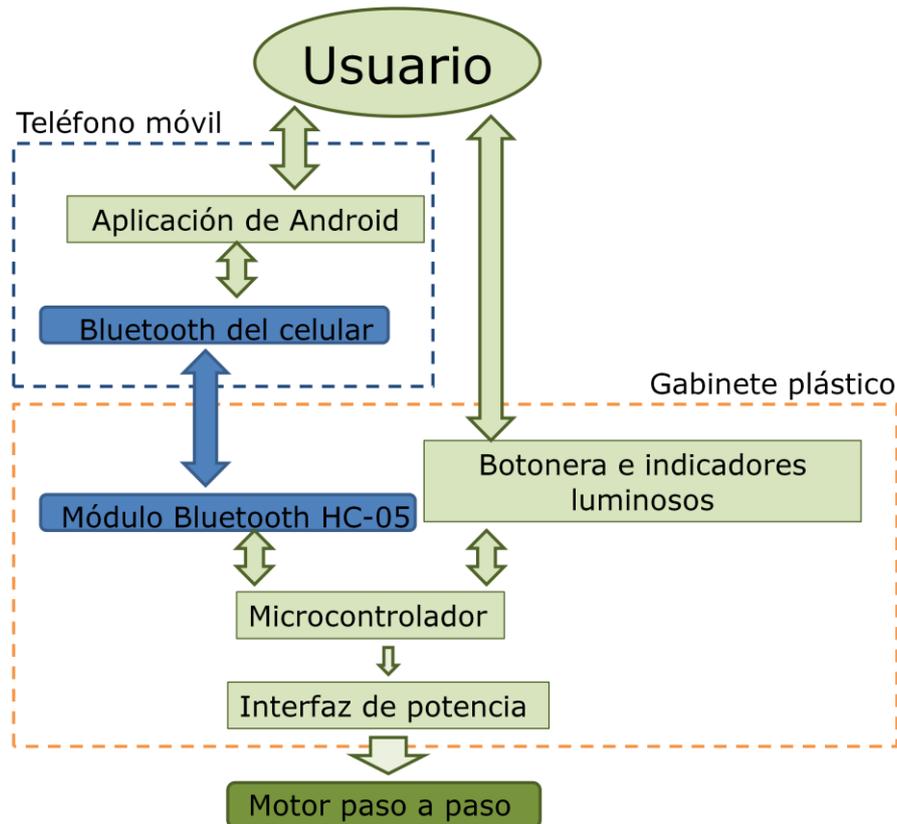


Figura II.4.1.a Diagrama de bloques del segundo prototipo.

Motor paso a paso

Debido a que hasta el momento el motor montado (28BYJ-48) no permite trabajar a una velocidad mayor a 1,2 cm/min, fue necesario cambiar el motor en este prototipo. Luego de un exhaustivo análisis se determinó que el motor recomendado, debido a que tiene la mejor relación precio/prestaciones además de ser el de mejor calidad que se consigue en el mercado argentino para este objetivo, es el motor NEMA 17 [104] en su versión de alto torque. Las especificaciones del mismo se detallan en la tabla II.4.1.a.

Tabla II.4.1.a

Model No.	SC42STH47-1504-01AF
Largo del eje	48mm

Corriente por fase	1,68A
Resistencia por fase	1,65Ω
Torque	4,4 kg.cm
Masa	0,35kg
Pasos por vuelta	200 (1,8°/paso)

Hay que notar que, como el consumo de este motor es de aproximadamente 1,7A, fue necesario utilizar una fuente diferente a la diseñada para el otro motor. En este caso se optó por comprar una fuente estabilizada comercial de 2A y 12V.

Interfaz de potencia

No se puede utilizar el driver un2003 para controlar este motor ya que la corriente necesaria es de 1,65 Amperes por fase y el máximo soportado por el un2003 es de 0,5 Amperes por fase. Por esto, es necesario pasar a una interfaz de potencia que soporte esta corriente. Analizando lo que se puede conseguir en el mercado argentino se encontró el driver Pololu A4988 [106] que es comúnmente utilizado para manejar este tipo de motores en la fabricación de impresoras 3D. Este driver soporta picos de 2 Amperes si está conectado a un disipador de aluminio, además ofrece soporte a micropasos. Los micropasos sirven para controlar los motores paso a paso aumentando su precisión y mejorando su desempeño a bajas revoluciones (reduciendo las vibraciones propias de paso en paso).

Sería ideal poder controlar los motores paso a paso con señales senoidales, ya que estas evitarían cualquier tipo de vibración originada por los pasos. Esto sin embargo tiene una serie de complicaciones ya que habría que gobernar a un nivel muy fino la frecuencia de las mismas y el desfasaje entre ellas comandadas desde un microcontrolador que tiene salidas digitales. Por esto, es que surge el control por micropasos, a través de la electrónica se puede armar un circuito que tenga una entrada digital (0V o 5V) y que en la salida tenga una forma similar a una onda del tipo senoidal, lo que implicaría que el desarrollo que antes equivalía a un paso ahora tenemos que desarrollarlo en varios pasos sucesivos con tensiones intermedias (comúnmente se usa micropasos de 1/8 o 1/16 de paso). A continuación se muestra el sistema de paso completo antes explicado y su equivalente en micropasos. Nótese que para obtener la misma velocidad con el modo micropasos el tiempo de paso de la salida del microcontrolador debe ser 1/8 o 1/16 (según como se haya configurado el A4988) del tiempo original.

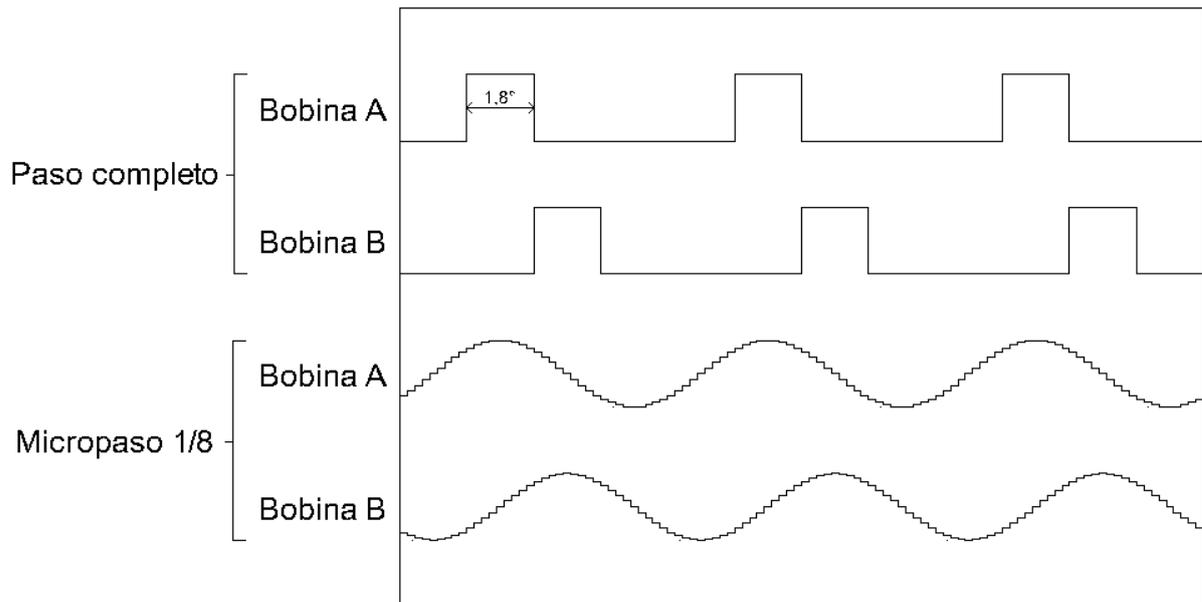


Figura II.4.1.c Esquema de funcionamiento del sistema de micropasos.

Luego de utilizar el driver Pololu A4988 en el modo micropaso 1/16, el sistema redujo considerablemente la vibración sobre todo a bajas velocidades (1 a 4 cm/min).

Módulo Bluetooth

Debido a la incorporación del motor NEMA17 con su respectiva interfaz de potencia, surgió la necesidad de modificar la velocidad de trabajo sin tener que volver a subir el código cargado al microcontrolador. Debido a que casi todas las entradas/salidas digitales del microcontrolador ya se encontraban ocupadas, se optó por hacer una aplicación para el sistema operativo de celulares Android y utilizar un módulo bluetooth para conectar el teléfono móvil con el dip-coater. Se utilizó un módulo bluetooth bidireccional HC-05 que utiliza solamente un pin del microcontrolador para establecer una comunicación serial con el mismo.

La finalidad de esta aplicación es tener a disposición la cantidad de botones que sea necesaria para el manejo del dip-coater, además de brindar información valiosa del estado en el cual se encuentra el dispositivo, tal como indicar si hay una rutina grabada o en ejecución, además de indicar la velocidad de funcionamiento y permitir el cambio de la misma según las necesidades del experimento [ver figura II.4.1.b].

II.5 Software

El software desarrollado para el Microcontrolador y el correspondiente a la aplicación de Android, en sus versiones finales, se encuentran en la sección de apéndices de esta tesis:

- Apéndice “A”: Programación de Arduino UNO R3.
- Apéndice “B”: Programación de aplicación para Android.

En los siguientes apartados, se va a mostrar un breve resumen del funcionamiento de los software desarrollados tanto para la aplicación de Android como para el código cargado en el microcontrolador.

II.5.1 Microcontrolador Arduino UNO R3

En la figura II.5.1.a se muestra un diagrama de flujos del software cargado en el microcontrolador.

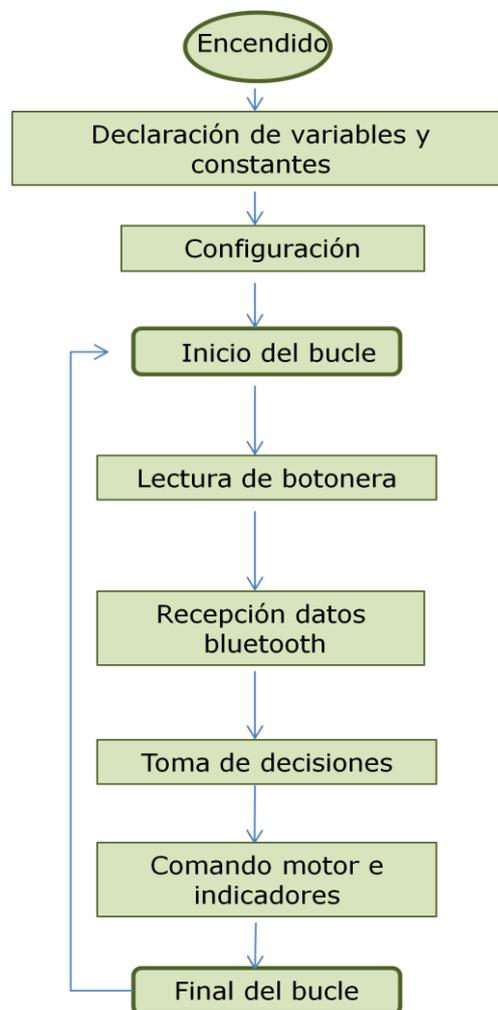


Figura II.5.1.a Diagrama de flujos del software desarrollado.

Debido a la complejidad del software, es necesario a explicar brevemente el funcionamiento de cada uno de los bloques funcionales a continuación.

Declaración de variables, constantes y librerías

Se declaran las variables a utilizar indicando el tipo de las mismas (puede ser INT o LONG) y sus valores iniciales. Definir correctamente el tipo de variable a utilizar es muy importante, ya que por ejemplo si se necesita utilizar un número entero comprendido en el rango [-32768 ; +32768] se deberá utilizar una variable INT que deberá ocupar 2 bytes (16 bits) de memoria, si por el contrario el valor numérico escapa de dicho rango se deberá utilizar una variable de 4 bytes (32 bits) de memoria la cual puede almacenar valores enteros comprendidos entre -2147483648 y 2147483648.

Las variables se utilizan para trabajar con parámetros que cambian durante el funcionamiento del programa, por ejemplo: la variable “long pasosporhacer = 0;”. El equipo realiza 200 pasos por vuelta, pero como se utilizan micropasos de 1/16 eso hace un total de 3200 pasos por vuelta. La varilla tiene un paso de rosca de 1 mm, y en el equipo se usan rutinas de desarrollo de 6 cm aproximadamente lo que implica 192000000 pasos, esto explica porqué la variable “pasosporhacer” es del tipo LONG.

Se declaran las constantes y su valor inicial. Esto se utiliza para hacer que un nombre sea equivalente a un número dentro del código. Por ejemplo, “const int botonarriba = 3;” Esta sentencia nos permite armar un código utilizando “botonarriba” cuando se quiera llamar al número 3 para, por ejemplo, indicar en el bloque configuración cual es el pin utilizado en modo entrada para el botón “arriba”.

Configuración

Se indica cuales son los pines de la plaqueta del microcontrolador que se utilizan en modo salida y cuales en modo entrada, además se indica la velocidad del trabajo (en baudios) del puerto serial.

Lectura de botonera

Se lee el estado de los pines digitales declarados en modo entrada y se modifica el valor de las variables correspondientes al estado de cada botón.

Recepción de datos bluetooth

Se pregunta al módulo serial del microcontrolador si es que hay algún dato para recibir, si la respuesta es afirmativa, se modifica la variable que corresponda según el dato recibido mediante un sistema de “casos”. Por ejemplo: si el dato recibido es la letra “a” que corresponde al botón “parar” dentro de la aplicación de Android, se lleva la variable “estadoactual” al valor 0.

Toma de decisiones

En este bloque se decide el valor de las variables de estado del equipo (“estadoactual”, “estadorutina”, etc.) en función de los valores de las variables de estado de los botones y los comandos del bluetooth.

Ejemplo n°1: Si el botón “arriba” está presionado y los botones “abajo” y “rutina” no, entonces se lleva la variable “estadoactual” al valor 1.

Ejemplo n°2: Si se cumple que el botón “abajo” no está presionado y los botones “arriba” y “rutina” si, o si el dato recibido a través del bluetooth es “e” se lleva la variable “posicionatopearriba” al valor de la variable “posicionactual” grabando así la posición tope superior de la rutina de trabajo.

Comando motor e indicadores

En base a las variables de estado del equipo, como “estadoactual” o “estadorutina” se toma las decisiones correspondientes para:

- Llamar a las funciones “haciaarriba” o “haciaabajo”.
- Se manda información a los indicadores de estado, ya sean los leds del gabinete físico o la aplicación de Android a través del bluetooth.

Ejemplo n°1: Si el valor de la variable “estadoactual” es 1:

Se envía, si no se envió ya en el bucle anterior, la información al bluetooth indicando que el porta muestras está subiendo de forma directa, no ejecutando una rutina.

Se modifica las variables correspondientes al estado de los leds indicadores.

Se llama a la función “haciaarriba”.

Se actualiza el valor de la variable “posiciónactual”.

II.5.2 Aplicación para sistema operativo Android

Debido a que la aplicación fue programada en el marco del “M.I.T. App Inventor 2” [36], la estructura del código es diferente ya que tiene dos interfaces de programación:

Modo “Designer”

Se trata de una interfaz gráfica en la cual se puede diseñar el tamaño, color y texto incluido en los botones, también se pueden agregar elementos como los temporizadores, sonidos, o clientes de bluetooth.

Modo “Blocks”

Aquí es donde se “redacta” el código utilizando un sistema de bloques funcionales. A continuación se hace un breve resumen del funcionamiento de los 3 bloques principales programados para la aplicación.

Conexión bluetooth

Se verifica, antes de que se toque el botón correspondiente para solicitar la conexión, si hay dispositivos bluetooth que previamente hayan sido emparejados (el proceso de emparejamiento es necesario en los sistemas bluetooth y se realiza sólo la primera vez que se utilizan una pareja de dispositivos). En caso de que haya, se los pone como elementos de la lista.

Cuando se toque el botón, se muestran los elementos de la lista para que el usuario elija con cual de los dispositivos bluetooth disponibles quiere utilizar la aplicación. En esta etapa el usuario debe elegir el llamado “DIPCOATER”.

Recepción de datos y comando de indicadores

Cuando el clock1 llame (lo hace cada 1 segundo), si hay un dispositivo conectado, se llama a recibir datos bluetooth. Si hay un dato recibido, se hace lo que el mismo indique.

Ejemplo n°1

Si el dato recibido es “s”, que quiere decir que el equipo está subiendo, se procede a modificar el color del fondo de los botones exhibidos en la pantalla de la siguiente forma: Botón subir azul, botón bajar blanco y botón parar blanco.

Bloque botonera y envío de datos

Si se presiona un botón y hay un dispositivo bluetooth conectado, se envía el dato correspondiente.

Ejemplo n°2

Si el botón n°7 es presionado, el mismo corresponde a la velocidad de 1cm/min, y hay un dispositivo bluetooth disponible, se llama a enviar el dato “1”.

II.6 Protocolo de uso del dispositivo

A continuación se muestra el protocolo de uso del dispositivo detallando cada paso necesario:

1. Conectar el la fuente de alimentación en el pin de entrada que se encuentra en la parte posterior del equipo.

2. Si se desea operar el equipo sólo con la botonera física o con un dispositivo bluetooth previamente emparejado, pasar directamente al paso 3. Caso contrario, es necesario emparejar por única vez el dispositivo controlador bluetooth (puede ser cualquier dispositivo con Android) con el dip-coater llevando a cabo los siguientes pasos:
 - 2.1. Colocar la tecla “Emparejamiento BT”, que se encuentra en la parte posterior del dispositivo, en la posición “sí”.
 - 2.2. Colocar la tecla “Eencendido BT”, que se encuentra en la parte posterior del dispositivo, en la posición “I”.
 - 2.3. Colocar la tecla “Eencendido”, que se encuentra en la parte posterior del dispositivo, en la posición “I”.
 - 2.4. Encender el bluetooth del dispositivo controlador.
 - 2.5. Tocar el botón “Buscar” dentro del menú bluetooth del dispositivo controlador.
 - 2.6. Seleccionar, de entre la lista de dispositivos, el llamado “DIP-COATER”.
 - 2.7. El dip-coater, va a solicitar que se ingrese una clave en el dispositivo controlador. Dicha clave es “1234” sin comillas. Con esto el dispositivo controlador está emparejado con el dip-coater.
 - 2.8. Colocar la tecla “Eencendido”, que se encuentra en la parte posterior del dispositivo, en la posición “O”.
 - 2.9. Colocar la tecla “Emparejamiento BT”, que se encuentra en la parte posterior del dispositivo, en la posición “no”.
3. Colocar la tecla de encendido en la posición “I”.
4. Si se va a operar con la aplicación, llevar a cabo los siguientes pasos.
 - 4.1. Abrir la aplicación “Dipcoater 4” en el dispositivo controlador, presionar el botón “conectar” y seleccionar, de entre la lista que aparecerá, al dispositivo llamado “DIP-COATER”. La aplicación volverá al menú raíz.
 - 4.2. Seleccionar la velocidad de trabajo.
 - 4.3. Mover el portamuestras con las teclas “subir/bajar” hasta la posición que se desea programar como límite superior de recorrido de la rutina y presionar el botón “Fijar posición superior”.
 - 4.4. Mover el portamuestras con las teclas “subir/bajar” hasta la posición que se desea programar como límite inferior de recorrido de la rutina y presionar el botón “Fijar posición inferior”.

- 4.5. Con la rutina de trabajo ya configurada, se presiona el botón “Rutina” y si el portamuestras no se encuentra en la posición superior de la rutina, va hacia ella. Si el portamuestras ya se encontraba en la posición superior de la rutina al momento de tocar el botón “Rutina”, se ejecuta la rutina yendo a la posición inferior fijada y volviendo a la posición superior. Al terminar de ejecutar la rutina, el dispositivo controlador va a emitir un sonido de alerta para indicar al usuario la finalización del proceso.
5. Si se va a operar con la botonera física, tener en cuenta que la velocidad configurada por defecto es de 5 cm/min. Teniendo en cuenta esto, se tiene que llevar a cabo los siguientes pasos:
 - 5.1. Mover el portamuestras con las teclas “Subir/Bajar” hasta la posición que se desea programar como límite superior de recorrido de la rutina y, mientras se mantiene presionado el botón “Parar/Rutina” presionar el botón “Subir” para memorizar la posición superior de la rutina.
 - 5.2. Mover el portamuestras con las teclas “Subir/Bajar” hasta la posición que se desea programar como límite inferior de recorrido de la rutina y, mientras se mantiene presionado el botón “Parar/Rutina” presionar el botón “Bajar” para memorizar la posición inferior de la rutina.
 - 5.3. Con la rutina de trabajo ya configurada, se presiona el botón “Parar/Rutina” y si el portamuestras no se encuentra en la posición superior de la rutina, va hacia ella. Si el portamuestras ya se encontraba en la posición superior de la rutina al momento de tocar el botón “Parar/Rutina”, se ejecuta la rutina yendo a la posición inferior fijada y volviendo a la posición superior.

Nota: Si se desea conectar el microcontrolador a una PC utilizando el puerto USB para su reprogramación, es necesario verificar que el módulo bluetooth se encuentre apagado ya que el microcontrolador se conecta a la PC para su reprogramación utilizando los mismos pines de comunicación serial Tx/Rx que utiliza el módulo bluetooth HC-05.

Capítulo III:

Fabricación y caracterización de las muestras

En este capítulo se trata el proceso de fabricación y caracterización de las muestras de películas delgadas fabricadas mediante sol-gel/dip-coating usando sustratos de vidrio y silicio monocristalino con soluciones de AcZn en etanol, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en butanol. Además, utilizando AcZn como precursor de Zinc y $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor de Níquel se estudió el sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ a distintas concentraciones de Níquel (para $x = 0,01$ hasta $0,50$).

III.1 Fabricación de las muestras

III.1.1 Preparación de soluciones químicas

Se intentó preparar soluciones de cloruro de Níquel (II) hexahidrato $0,1\text{M}$ en etanol, pero no fue posible estabilizar la solución lo suficiente como para ser utilizada en el proceso de dip-coating debido a la baja temperatura de ebullición del etanol ($78,37^\circ\text{C}$). Para mejorar la estabilidad de la solución era necesario aumentar la temperatura durante el agitado, por lo que se optó por cambiar el solvente y utilizar butanol, cuya temperatura de ebullición es de 118°C , a la misma concentración de $0,1\text{M}$. Además, se prepararon muestras de Acetato de Zinc en etanol a $0,35\text{M}$.

Con el segundo prototipo se optó por usar soluciones con la concentración molar de $0,3\text{M}$ dado que esta concentración fue reportada por Ilcan et al. [107]. Pese a que los trabajos anteriores se realizaron sólo deposiciones de ZnO, como se requiere mantener la mayor cantidad de variables bajo control optamos por seguir con esta concentración total de soluto aún en los casos en los que se utilizaron soluciones que involucran NiO. Variando así el porcentaje atómico del Ni/Zn en el soluto.

Antes de preparar estas soluciones, se consultó qué medidas de precaución y protocolos son necesarios para trabajar con estos reactivos químicos teniendo en cuenta los símbolos de peligro asociados a cada producto. La lista completa de símbolos de peligrosidad de todos los reactivos químicos, y las precauciones correspondientes que hay que adoptar, se señalan en el anexo “C” titulado “Medidas de precaución”.

A continuación se van a presentar los químicos usados para la preparación de las soluciones de esta tesis.

Acetato de Zinc

El acetato de zinc utilizado, suministrado por Anedra (Argentina), con una pureza mínima garantizada del 97,0%, presentado en su forma hidratada (dihidrato de acetato de zinc) la cual, al igual que su forma anhidra (que no contiene agua), es un sólido incoloro. Su fórmula molecular es $C_4H_{10}O_6Zn$ y su fórmula química semidesarrollada es $Zn(CH_3COO)_2 \cdot (H_2O)_2$.

El acetato de zinc es una sal producida por la reacción del óxido de zinc con el ácido acético (CH_3COO). Como puede verse en la figura III.1.1.a, la ausencia de símbolos de peligrosidad en el frasco del acetato de zinc indica que no es un producto químico peligroso. Se utiliza como suplemento dietético y en pastillas para tratar el resfriado común o para inhibir la absorción corporal de cobre como parte del tratamiento para la enfermedad de Wilson (la cual produce acumulación de cobre en los tejidos). También se vende como un astringente en forma de ungüento tópico para combatir la picazón, o bien en combinación con un antibiótico para el tratamiento tópico del acné. En la goma de mascar, el acetato de zinc es un refrescante del aliento bucal e inhibidor de la placa bacteriana [108].

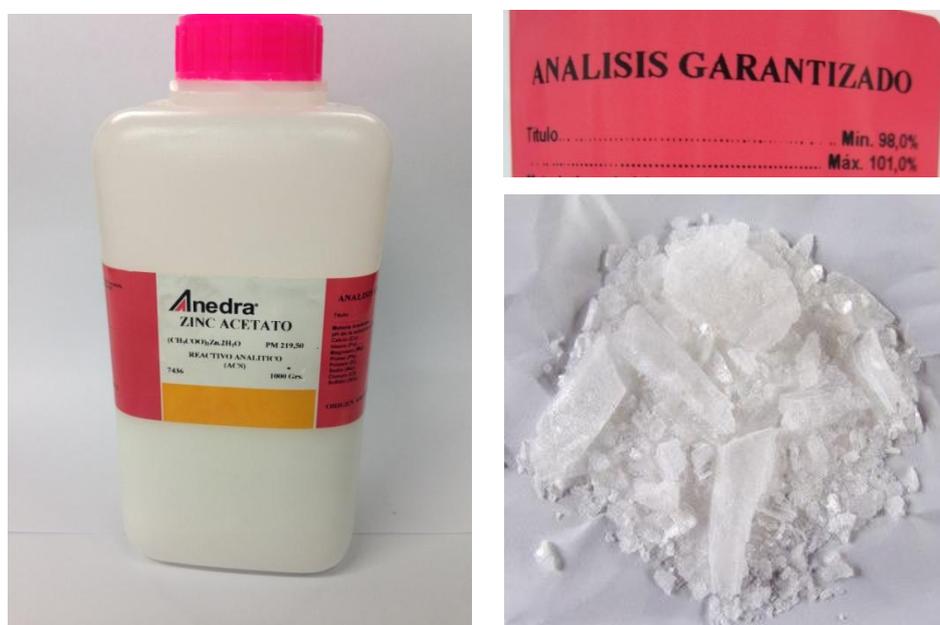


Figura III.1.1.a Acetato de zinc utilizado.

Cloruro de Níquel

El cloruro de Níquel utilizado, suministrado por Cicarelli (Argentina), tiene una pureza mínima garantizada del 97,0%, se presenta en su forma hexahidratada

(hexahidrato de cloruro de Níquel) la cual es un sólido de color verde a diferencia de su sal anhidra que es de color amarillo. Su fórmula química semidesarrollada es $NiCl_2 \cdot (H_2O)_6$.

Como puede verse en la figura III.1.1.b, en el envase está el símbolo de que es un componente “Tóxico”. El cloruro de Níquel es irritante tras la ingestión, inhalación, contacto con la piel y los ojos. La exposición prolongada al níquel y sus compuestos se ha demostrado que producen cáncer. Además hay que prevenir derrames para no contaminar el agua y el suelo.

Además, si se observa el diamante de seguridad, tiene un nivel de inflamabilidad 0, de reactividad 0, de riesgos para la salud 2 y no tiene riesgo específico. Por lo tanto es un material bajo cuya exposición intensa o continua puede sufrirse incapacidad temporal o posibles daños permanentes a menos que se dé tratamiento médico rápido.



Figura III.1.1.b Cloruro de Níquel utilizado.

Alcohol Etílico

El solvente utilizado para fabricar la mayor parte de las soluciones fue alcohol etílico, también llamado etanol. Este alcohol, el cual fue suministrado por Cicarelli (Argentina), tiene una pureza mínima garantizada del 99,5%. Es un alcohol incoloro, con un olor intenso y muy miscible con el agua. Su fórmula molecular es C_2H_5OH y su fórmula química semidesarrollada es $CH_3 - CH_2 - OH$.

Como puede verse en la figura III.1.1.c.1, los símbolos de peligrosidad presentes en el frasco indican que es un reactivo fácilmente inflamable, por lo que hay que mantenerlo alejado de cualquier tipo de fuente de calor en todo momento, y al manipularlo hay que utilizar antiparras y máscara respiratoria, para evitar el contacto

con ojos y vías respiratorias. El ambiente de trabajo se debe mantener ventilado, para evitar que se acumulen vapores.

Es un producto comúnmente utilizado con fines culinarios, industriales y farmacéuticos. Se puede usar como disolvente, anticongelante y desinfectante.



Figura III.1.1.c.1 Alcohol etílico utilizado.

Butanol

Este alcohol, el cual fue suministrado por Cicarelli (Argentina), tiene una pureza mínima garantizada del 99,5%. Es un líquido claro, con olor punzante, no residual, soluble en etanol, metanol y otros solventes orgánicos. Es poco soluble en agua. Se utiliza como solvente latente para thinners y pinturas en industria de pinturas así como para producción de tintas de impresión para la industria gráfica. Tiene una elevada temperatura de ebullición (118°C).

Su fórmula es $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$, y como puede apreciarse en la figura III.1.1.c.2, su diamante de seguridad indica:

Riesgos para la salud: 2 -Moderado

Inflamabilidad: 3 – Severo (Inflamable)

Reactividad. 0

Riesgo Especial: Ninguno

Por lo cual debe ser tratado con anteojos de seguridad, careta, bata, campana de ventilación, guantes y extinguidor clase B.



Figura III.1.1.c.2 Alcohol butílico utilizado.

Preparación de las soluciones

La molaridad, o concentración molar, es el número de moles de soluto por cada litro de solución, es decir:

$$M = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles de soluto}}{\text{litros de solución}}$$

El número de moles de soluto puede calcularse a partir de la masa utilizada, dividiéndola en la masa molecular del soluto (teniendo el cuidado de no confundir U.M.A. con gramos):

$$\text{n}^\circ \text{ de moles de soluto} = \frac{\text{masa total de soluto}}{\text{masa molecular del soluto}}$$

Por lo que la concentración molar puede expresarse como:

$$M = \frac{m}{V P_M} \quad \text{Ec.}$$

Donde “*m*” es la masa de soluto utilizada, “*P_M*” la masa molecular y “*V*” el volumen de solución.

Como se trabajó con concentraciones de 0,3M a 0,1M se asumió que el volumen de la solución corresponde al volumen empleado de solvente.

Teniendo en cuenta esto, se calcularon cuales son las masas necesarias de soluto para cada solución a preparar.

Para poder trabajar con el equipo de dip-coating, es necesario contar con al menos 40ml de solución.

Si se desea preparar una solución 0,3M usando como solvente alcohol etílico absoluto y como soluto un compuesto que tenga una relación de 1 átomo de Níquel por cada 99 de Zn, se debe calcular la masa necesaria de Acetato de Zinc.

A partir de la ecuación III.1.1.a.

$$0,3M = \frac{m}{0,040l \ 219,50 \ g}$$

En donde el peso molecular del Acetato de Zinc es $PM = 219,50 \ g$.

$$m = 2,6340g$$

Esta masa es la que se usaría de AcZn para obtener una concentración de 0,3M de AcZn en ausencia de Níquel, pero como se está preparando una solución que cumpla con la relación de 1 átomo de Ni por cada 99 de Zn se utilizará el 99% de esta masa.

$$\text{masa a utilizar de AcZn} = 2,6076g$$

Para incorporar Níquel a la solución se usa Níquel Cloruro Hexahidrato, y la masa a utilizar se calcula teniendo en cuenta su peso molecular $PM = 237,71 \ g$

$$0,3M = \frac{m}{0,040l \ 237,71 \ g}$$

$$m = 2,8525g$$

Por lo ya expuesto se utiliza sólo el 1% de esta masa

$$\text{masa a utilizar de NiCl} = 0,0285g$$

Dado que se busca una relación 1:1 en concentraciones molares de soluto y DEA, se calcula la cantidad de DEA teniendo en cuenta su peso molecular $PM = 105,14 \ g$.

$$0,3M = \frac{m}{0,040l \ 105,14 \ g}$$

$$m = 1,26 \ g$$

Dado que la densidad de la DEA es $1,09 \ g/cm^3$, se calcula el volumen necesario para obtener la concentración deseada.

$$1,09 \ g/cm^3 = \frac{1,26 \ g}{Vol}$$

$$\text{Volúmen a utilizar de DEA} = 1,16 \ cm^3$$

Siguiendo un razonamiento análogo se preparó una solución de Cloruro de Níquel (II) Hexahidrato 0,1M en butanol y una de Acetato de Zinc en etanol a 0,35M, estas soluciones fueron empleadas para preparar muestras con el prototipo n° 1 del equipo de dip-coating. Además, se hizo una solución para cada una de las siguientes concentraciones atómicas de Níquel: 1%, 2%, 4%, 10%, 20%, 30%, 40% y 50%, este

último grupo de soluciones fue utilizado para la fabricación de películas delgadas empleando el prototipo n° 2 del equipo de dip-coating. Las masas utilizadas con las concentraciones obtenidas están exhibidas en la tabla III.1.1.b.

Tabla III.1.1.b

Código de la solución	Masa		Molaridad			Solvente
	Ni Cl [g]	Masa de AcZn [g]	obtenida	%at Ni	%at Zn	
S191115	0,0000	2,6387	0,301	0,0	100,0	Etanol
S231115D	0,0285	2,6079	0,300	1,0	99,0	Etanol
S241115A	0,0574	2,5839	0,300	2,0	98,0	Etanol
S241115B	0,1148	2,5286	0,300	4,0	96,0	Etanol
S241115C	0,2853	2,3707	0,300	10,0	90,0	Etanol
S251115E	0,5702	2,1075	0,300	20,0	80,0	Etanol
S251115F	0,8559	1,8440	0,300	30,0	70,0	Etanol
S091215A	1,1415	1,5806	0,300	40,0	60,0	Etanol
S091215A	1,4556	1,3165	0,303	50,5	49,5	Etanol
S240815	0,0000	3,0683	0,349	0,0	100,0	Etanol
S020615	0,9454	0,0000	0,099	100,0	0,0	Butanol

Los solutos fueron masados utilizando una balanza Metler Toledo, modelo AG245, que tiene una resolución de $1 \cdot 10^{-5}$ g, y un alcance de 210 g. La misma forma parte del equipamiento del “Laboratorio de Físico-Química”, Departamento de Física, FACET.



Figura III.1.1.d. Balanza utilizada masar los solutos empleados.

El proceso de fabricación de las soluciones se puede resumir en los siguientes pasos:

1. Exhaustiva limpieza de los instrumentos de vidrio a utilizar tanto en la preparación como en el almacenaje, ya que se va a trabajar con concentraciones muy bajas de algunos precursores.
2. Masar las cantidades solicitadas de cada precursor con la mayor precisión posible, se utilizó una balanza Marca “Metler Toledo” Modelo “AG245”.
3. Colocar en el Erlenmeyer las cantidades calculadas de solvente y soluto, agitar durante 15 minutos.



4. Verificar que el soluto haya sido disuelto completamente.



5. Agregar la cantidad calculada de D.E.A. y mezclar durante 5 minutos más.



6. Colocar en el termostato refrigerado Haake DC10-K10 y Termómetro digital CheckTemp HI98509 a 65°C como los que se muestran en la figura III.1.1.e durante dos horas.



7. Sacar las soluciones del termostato, guardar en frascos acaramelados (para evitar que la luz degrade la solución), sellar con profilm y etiquetar.

Una vez fabricadas las soluciones, se procedió a almacenarlas. El tiempo de envejecimiento de las soluciones se estandarizó en 24 horas. Por lo tanto las deposiciones de las muestras fueron realizadas 24 horas después de fabricadas las soluciones.

La solución que se intentó preparar de Cloruro de Níquel (II) Hexahidrato 0,1M en etanol, no fue empleada ya que aún agitándola durante 8 horas a 50°C no se logró estabilizarla. Por este motivo se optó por cambiar el solvente y utilizar butanol, debido a su elevada temperatura de ebullición (118°C) y para lograr su estabilización fue necesario agitar durante 7 hs a 90°C utilizando el agitador calefaccionado marca Arcano modelo GL-3250A como el que se muestra en la figura III.1.1.f para lograr fabricar así la solución S020615.



Figura III.1.1.e. Yermostato refrigerado Haake DC10-K10 y Termómetro digital CheckTemp HI98509.



Figura III.1.1.f. Agitador magnético con placa calefaccionadora marca Arcano Modelo GL-3250A.

III.1.2 Fabricación de láminas delgadas

Equipamiento utilizado en el proceso de fabricación de las películas delgadas

Hornos

El horno eléctrico tubular, Figura III.1.2.a, es del tipo libro, con 2 zonas de temperaturas independientes Modelo ORL-THL/2 Z. Su largo es de 60 cm (30cm para cada zona), 4,5 cm de diámetro externo, y posee dos orificios circulares en ambos extremos, por donde se introduce un tubo de cuarzo de 3,4 cm de diámetro externo, 1,7 mm de espesor y 1 m de largo. Dentro de este tubo es donde se colocan las muestras, y por donde además pueden circular gases. A través del controlador de temperatura se pueden programar distintos perfiles de variación de temperatura. La temperatura máxima alcanzada en el centro del horno es de 1200°C. A su vez, la temperatura de cada zona puede ser controlada independientemente por medio de 2 controles programables, PID, digitales automáticos, con capacidad para 20 programas. La alimentación del horno es de 220 V – 50 Hz.



Figura III.1.2.a Horno eléctrico ORL-THL/2 Z de LNPD.

Las muestras colocadas en el horno pueden someterse a diferentes caudales de gaseos y presiones. Los equipos utilizados para el control de los mismos son:

Caudalímetro másico:

Se usaron dos caudalímetros másicos marca AALBORG, uno para controlar y medir el caudal del gas argón y otro para controlar y medir el caudal del oxígeno. Cada uno se encuentra debidamente calibrado para el tipo de gas a medir. A partir de una perilla reguladora, es posible establecer un límite para el caudal máximo que debe circular por el circuito de gas cerrado.



Bomba mecánica:

Para realizar el vacío en el tubo donde se colocó las muestras se usó una bomba de vacío medio Varian modelo DS-202. La entrada de la bomba se conecta al recinto a vaciar (el tubo de cuarzo en nuestro caso), y por medio de un cilindro rotatorio con paletas situado en una cámara, se aspira el aire del recinto y se expulsa por la salida de la bomba que se encuentra a presión atmosférica.



Sensor de presión:

Marca Veeco. Se utiliza para la medición de la presión total del sistema de la Figura II.1.2.a. El mismo se ubica al final del tubo de cuarzo, y manda su lectura a un tablero con las presiones indicadas en mTorr. El mínimo valor posible de medir es de 1mTorr.

Gases (información de usos y cuidados):

Los gases empleados en el segundo tratamiento térmico son Ar y O₂, cuya pureza en ambos casos es de 99.999%.

Sonicadores

Utilizados principalmente para las etapas de limpieza, el primero es Marca Branson modelo 200 perteneciente al LNPD, con vibraciones a frecuencias ultrasónicas (20 kHz) tiempo de ciclo de 5 minutos y a temperatura ambiente. El segundo sonicador utilizado es de marca ARCANO perteneciente a LAFISO, el mismo fue utilizado cuando era necesario llevar a cabo una limpieza mas profunda o con alguna temperatura diferente de la ambiente.



Sustratos de Silicio

La deposición de la mayor parte de las películas delgadas de esta tesis fueron realizadas sobre sustratos de Si. Dichos sustratos se prepararon a partir de una oblea comercial de Si (111) cristalino (ver figura III.1.2.c.(a,b,c,d)).

Con un lápiz de punta de diamante la oblea fue subdividida en porciones más pequeñas, de 1 cm x 3 cm para ser utilizados como sustratos.

Para llevar a cabo las caracterizaciones de las películas delgadas, es suficiente con tener una muestra de 1 cm x 1 cm. Pero en el proceso de dip-coating, hay una porción del sustrato que se utiliza para ser sostenida por el soporte por lo que no va a ser depositada que tiene unos 0,7 cm aproximadamente por el ancho adoptado (1cm). Además, la parte inferior del sustrato tampoco es útil ya que en esta zona se forma un menisco, al retirar el sustrato de la solución, en el cual no es posible controlar el grosor (ver figura I.6.a).



Figura III.1.2.b Muestra 261115A en la cual se resaltan la zona útil y las zonas no útiles.

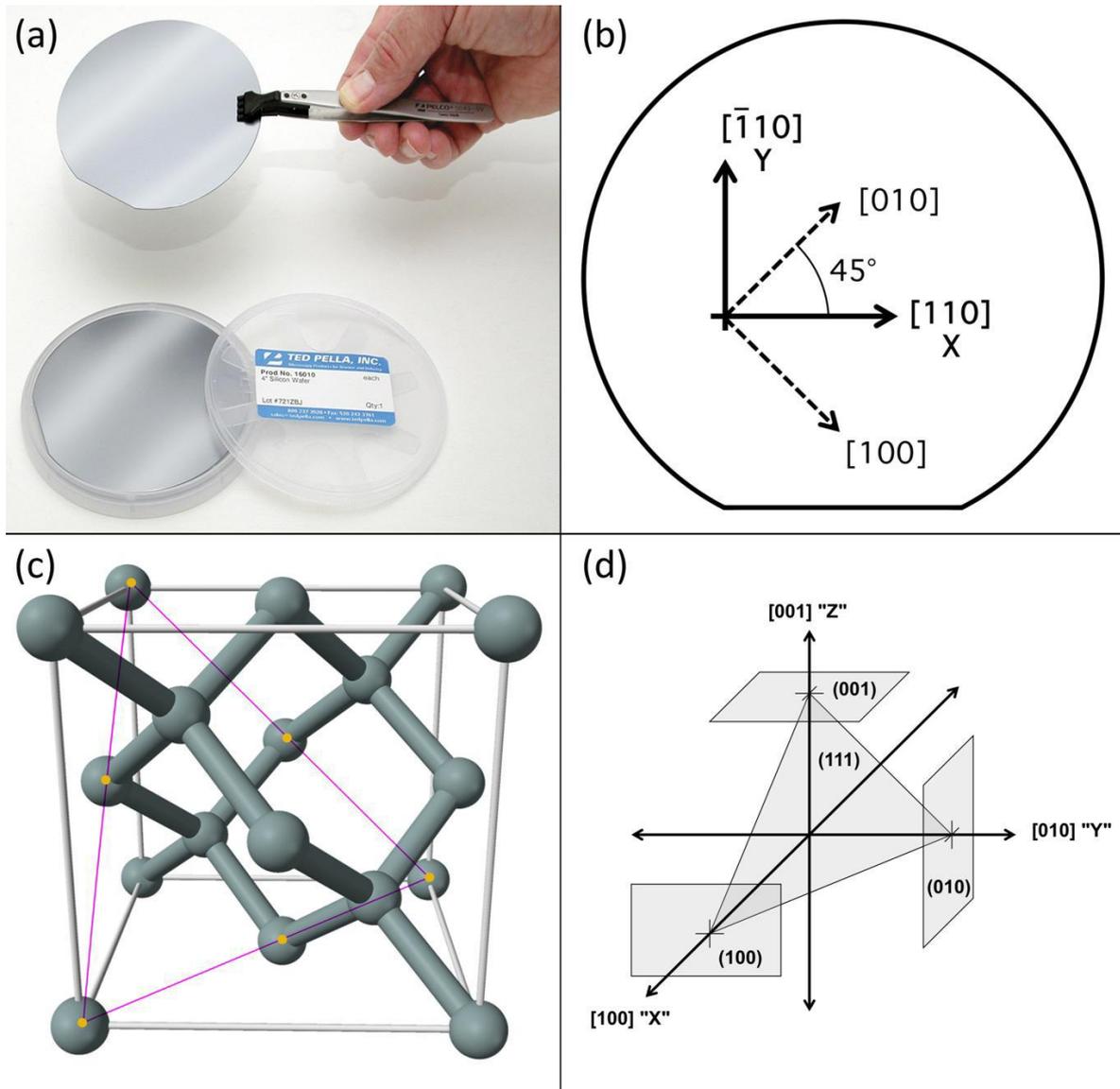


Figura III.1.2.c. (a) Oblea de Silicio comercial con un diámetro de 4" (102mm), y un espesor que va de 460 a 530 μm . Se encuentra pulido de una sola cara. (b) Se muestran direcciones cristalinas sobre el plano de la cara pulida, donde la dirección $[110]$ coincide con el corte recto que posee la oblea. (c) El Silicio tiene una estructura cristalina tipo diamante. (d) En correspondencia con la celda cúbica de (c) se muestran los distintos planos cristalinos, entre ellos el coincidente con las caras planas de la oblea: el plano (111). Imágenes extraídas de: Hopcroft, Nix, & Kenny, 2010

Limpieza de los sustratos

Se llevó a cabo utilizando los sonicadores Branson 200 y ARCANO antes descritos.

Se probó varios protocolos de limpieza, comenzando desde lo más sencillo a lo más elaborado y se obtuvieron los mejores resultados sonicando durante 30 minutos en acetona (ARCANO), 3 ciclos de 5 minutos en alcohol isopropílico (Branson 200) y 3 ciclos de 5 minutos (Branson 200) en el solvente de la solución a utilizar renovando el solvente para cada ciclo.

Recubrimiento por inmersión

La fabricación de las muestras se llevó a cabo con el equipo de fabricación propia desarrollado en el capítulo II de la presente tesis.

Con el primer prototipo del dipcoater, se fabricaron los siguientes grupos de muestras.

Grupo 1A: Utilizando la solución S020615, se fabricaron 4 muestras usando sustratos de vidrio manteniendo fijo el número de inmersiones en 10, el tiempo y temperaturas de secado entre inmersiones en 20 min a 110°C. Se varió sistemáticamente la atmósfera del segundo tratamiento térmico: La muestra denominada 030615D fue fabricada con el horno abierto a la atmósfera, el resto de las muestras de este grupo fueron fabricadas en el horno a una presión de 1Torr con un flujo de gases ultrapuros: muestra 030615C con 125 sccm de Argón y 10 sccm de Oxígeno, muestra 030615B con 125 sccm de Argón y 50 sccm de Oxígeno y finalmente la muestra 030615A con 125 sccm de Argón y 100 sccm de oxígeno.

Además se fabricaron muestras con la solución de Acetato de Zinc 0,35M en etanol utilizando vidrio como sustrato fijando la velocidad de salida en 1cm/min, la atmósfera en 30 sccm de Oxígeno y 125 sccm de Argón y la temperatura de sinterizado en 450°C.

Con el segundo prototipo de dipcoater se decidió hacer tres grupos de muestras utilizando silicio monocristalino como sustrato.

Grupo 2A: Se utilizó la solución de Acetato de Zinc 0,3M en etanol, una atmósfera de 30 sccm de Oxígeno, 125 sccm de Argón, temperatura de sinterizado de 600°C y se varió la cantidad de inmersiones (1, 4, 8) fijando la velocidad en 5cm/min.

Grupo 2B: Se utilizaron tanto la misma solución como la misma atmósfera de sinterizado que las usadas en las muestras del grupo 2A y se varió la velocidad de inmersión (5, 9 y 16 cm/min) fijando en 4 la cantidad de inmersiones.

Grupo 2C: Se analizó el sistema $Zn_{1-x}Ni_x$ para $x = 0,00; 0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50$ utilizando la misma atmósfera de sinterizado que en el grupo 2A, fijando la velocidad de inmersión en 5 cm/min y la cantidad de inmersiones en 4.



Figura III.1.2.d

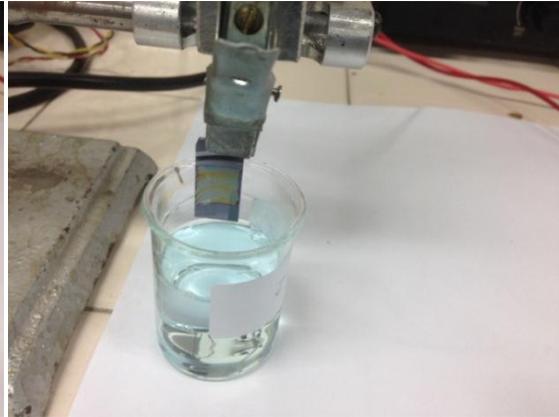


Figura III.1.2.e

En las figuras *III.1.2.d* y *III.1.2.e* se puede ver a la muestra 251115B ($x = 0,02$) antes (d) y después (e) de la primer inmersión. Como se puede apreciar, antes de la inmersión el sustrato de silicio tiene una terminación de pulido espejo, mientras que después se observa un patrón de interferencia de película delgada. En la figura *III.1.2.f* se exhibe al segundo prototipo del dipcoater.

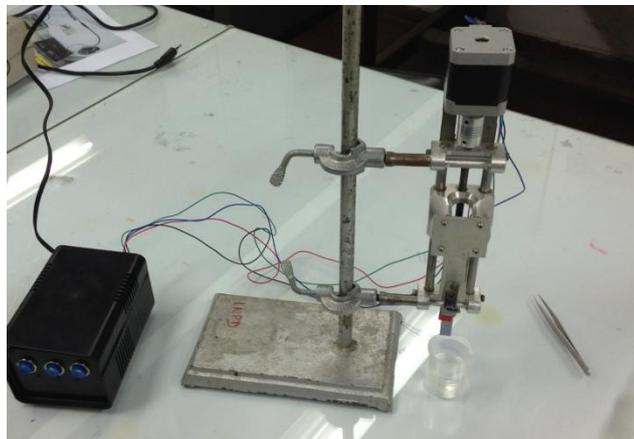


Figura III.1.2.f. Segundo prototipo del dipcoater.

Primer tratamiento térmico: Evaporación del solvente

Para la evaporación del solvente se utilizó el horno abierto a la atmósfera y configurado a la temperatura de 300°C. La razón para usar esta temperatura es que es cercana a la temperatura de ebullición de la DEA (269 °C), lo cual hace que en el primer tratamiento térmico se evapore tanto el solvente como la DEA [109]. Esto influye directamente en las propiedades estructurales de la muestra, pero un estudio detallado de dicho fenómeno escapa a los objetivos y alcance pretendido en este trabajo. Las muestras se colocaron en el horno durante 10 minutos entre inmersión e

inmersión. Este paso se realiza para lograr que las películas delgadas sean estables y así evitar que cada inmersión “limpie” lo que se depositó en la inmersión anterior.



Figura III.1.2.g



Figura III.1.2.h

Para llevar a cabo la evaporación del solvente, se colocan las muestras en el horno, para lo cual se ubican hasta un máximo de dos muestras en un crisol de alúmina. Se coloca este crisol en el tubo de cuarzo previamente montado en el horno como se muestra en las figuras III.1.2 g y h. Luego se los ubica en la posición de la termocupla utilizando una varilla previamente esterilizada de acero y se lleva a cabo el tratamiento durante el tiempo estipulado.

Segundo tratamiento térmico: Sinterizado

Utilizando el horno antes descrito, se montó el sistema experimental esquematizado en la figura III.1.2.i.

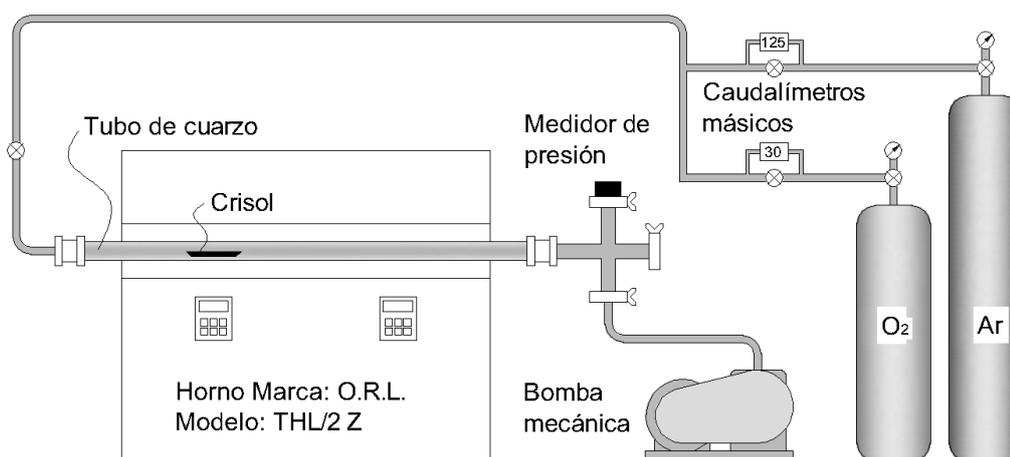


Figura III.1.2.i Esquema del sistema experimental utilizado para el 2^{do} tratamiento térmico.

La rampa de temperatura utilizada se grafica en la figura III.1.2.j

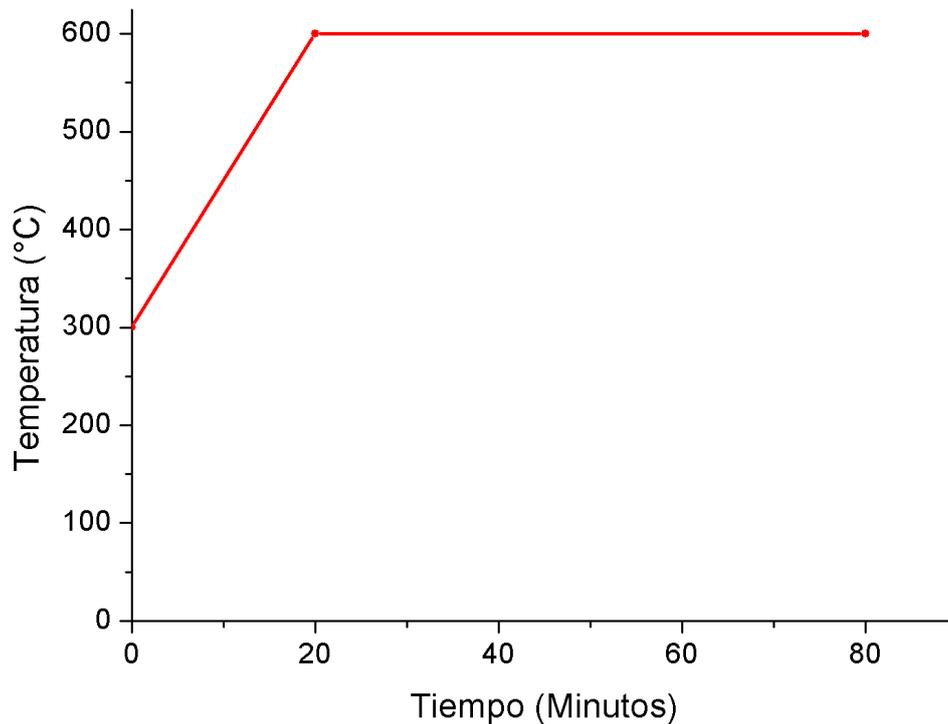


Figura III.1.2.j Rampa de temperatura utilizada en el sistema.

El protocolo usado para el sinterizado de las láminas delgadas depositadas es el siguiente:

Una vez que se cerró el sistema, se prende la bomba de vacío. Al cabo de unos minutos se habilitó desde los caudalímetros máxicos a que circulen por el sistema de vacío un máximo de 125 sccm de Argón ultrapuro (99,999%) y 30 sccm de Oxígeno ultrapuro (99,999%). Al medir la presión, una vez establecido el flujo de gases, se obtuvo el valor de 1 Torr todas las veces que se realizó este paso.

Una vez terminado el sinterizado se tuvo que tener un especial cuidado en dejar enfriar lentamente las muestras en la entrada del horno antes de almacenarlas, como se muestra en la figuras III.1.2 “.g” y “.h” ya que si se coloca la muestra en una superficie a temperatura ambiente inmediatamente después de haber terminado el 2do tratamiento térmico, la lámina delgada se pierde porque se despegas del sustrato. Aparentemente este hecho se debe a que el coeficiente de dilatación térmica del ZnO ($1,8 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$) [110] es diferente al del Silicio ($3,0 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$) [111] y un descenso abrupto de temperatura puede generar tensiones que llevan a que se despegue el film de ZnO del Silicio como se puede ver en la figura III.1.2.k donde se exhibe la muestra 251115C que fue colocada en papel de aluminio inmediatamente después de terminar el 2do tratamiento térmico.

Si la muestra es enfriada lentamente, queda con una terminación como la exhibida en la figura III.1.2.1.



Figura III.1.2.d Muestra 251115C después del 2do tratamiento térmico enfriada bruscamente.

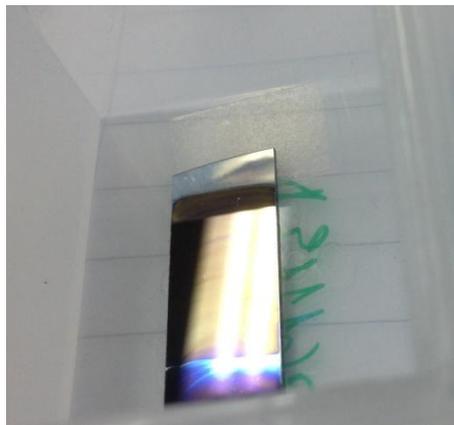


Figura III.1.2.1 Muestra 261115A después del 2do tratamiento térmico enfriada lentamente.

III.2 Caracterización de muestras

III.2.1 Imágenes SEM

Las muestras de films obtenidos se observaron con microscopía electrónica de barrido o SEM (acrónimo de las palabras en inglés scanning electron microscopy).

Debido a que las nanoestructuras de 1D están primeramente definidas mediante un tamaño geométrico (con espesor menor a 100nm), la estructura y la caracterización morfológica de los comportamientos a nanoescala juegan un papel muy importante en las propiedades físicas.

En un microscopio óptico tradicional, la resolución espacial está limitada por la naturaleza ondulatoria de la luz. El límite de Abbe regula la mejor resolución posible que puede ser estimada en $\sim 0,5\lambda$, donde $\lambda = 400-750$ nm es la longitud de onda de la luz visible. Esto es varios órdenes de magnitud más grande que una escala atómica. En un microscopio electrónico por otro lado, el microvolumen a ser analizado es irradiado por un fino y focalizado rayo de electrones, y un electrón energético da pie a una onda de de Broglie del orden de la fracción del nanómetro, es decir, mucho más corta que la de la luz visible. El volumen específico de emisión, “gota de penetración” determina la resolución de la imagen obtenida (en rango nanométrico). Varias señales secundarias pueden producirse durante la interacción del rayo de electrones y la especie en estudio, incluyendo electrones secundarios, electrones de retrodispersión, electrones Auger, rayos X característicos, y fotones [54]. Entre estas señales, el SEM detecta principalmente electrones secundarios y electrones de retrodispersión. Uno de los equipos SEM utilizado se encuentra ubicado en el Centro de Microscopía Avanzada (CMA) de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. El centro de la UBA cuenta con un microscopio de barrido Zeiss, modelo SUPRA40, generación GEMINI®, el cual se muestra en la figura III.2.1.(a). Este equipo tiene una resolución límite de 1,3 nm a 15 kV.

El otro equipo SEM que se utilizó se encuentra ubicado en el Centro Integral de Microscopía Electrónica del CONICET-Tucumán es un microscopio electrónico de barrido también es marca Zeiss, generación GEMINI®, pero es modelo SUPRA55VP. Este equipo, se muestra en la figura III.2.1.(b), posee una resolución límite de 1,0 nm a 15 kV, 1,7 nm a 1 kV en modo de alto vacío, y 2,0 nm a 30kV en modo de presión variable (EVISA, 2010a y b).



(a)



(b)

Figura III.2.1.(a,b) Microscopios electrónicos de barrido utilizados (a) de la UBA y (b) de la UNT.

En la figura III.2.1.c se muestra un esquema del funcionamiento de un Microscopio Electrónico de barrido (SEM) [112].

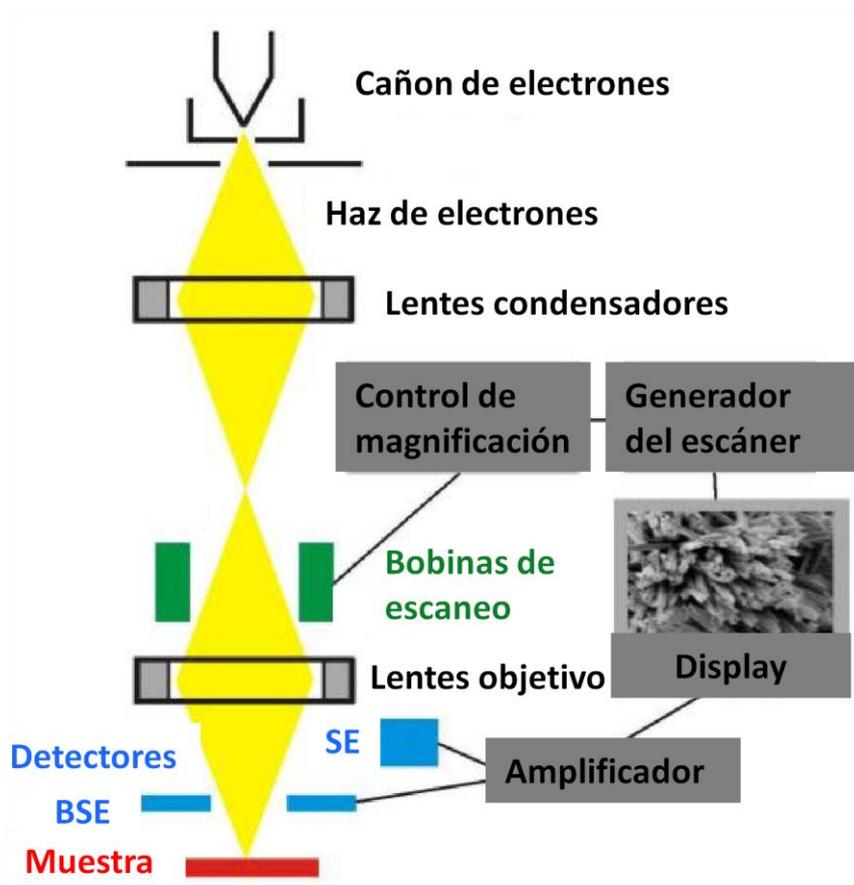


Figura III.2.1.c Esquema de un microscopio SEM.

Como se muestra en la figura III.2.1.c un microscopio SEM consta de las siguientes partes:

- Cañón de electrones. Los electrones son producidos a partir de un filamento caliente (termogenerados) y luego acelerados a través de campos eléctricos intensos, los cuales salen como datos en cada imagen que se captura con el equipo.
- Lentes electromagnéticas (objetivo y condensador). Condensan el haz, lo coliman y lo enfocan sobre la muestra.
- Bobinas de barrido. Se utilizan para deflectar el haz y barrer la superficie de la muestra, así como también para abrir y cerrar el haz variando la magnificación.
- Detector de electrones retrodispersados (BSE detector) y detector de electrones secundarios (SE detector). De todas las señales producidas por la interacción del haz electrónico con la muestra, se utiliza una para hacer microscopía electrónica de barrido (SEM) y la otra para análisis de Energía Dispersiva de Rayos X.
- Amplificador y monitor: La señal es amplificada y procesada por software para ser mostrada en un monitor.

El SEM ha sido ampliamente usado para analizar la morfología general de las nanoestructuras de ZnO, incluyendo varias características geométricas y estructurales, como la uniformidad, orientación, distribución de longitud y diámetro, y la densidad espacial [113].

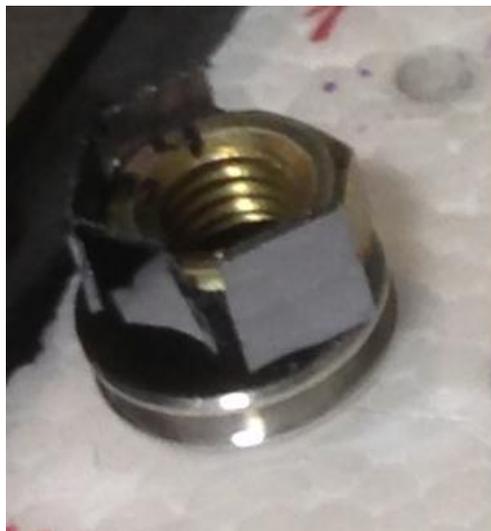


Figura III.2.1.d

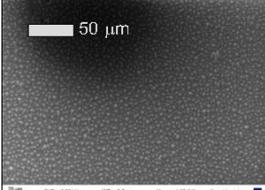
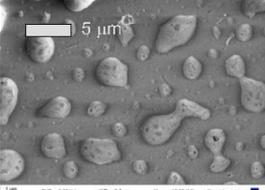
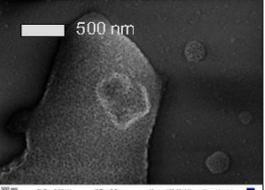
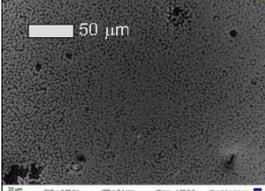
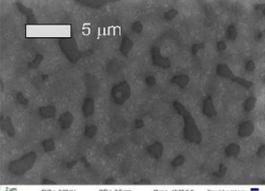
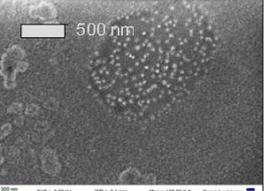
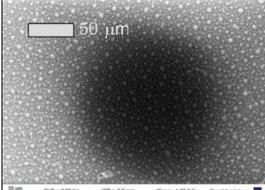
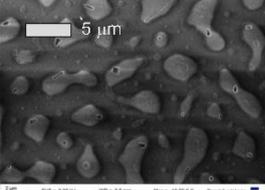
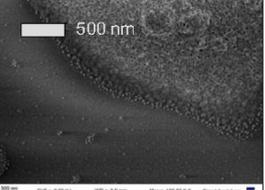
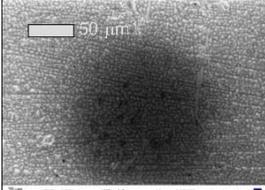
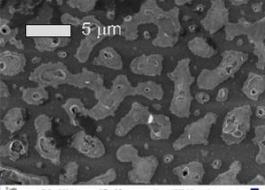
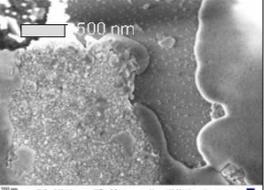


Figura III.2.1.e

En las figuras III.2.1. (d) y (e) se muestra como fueron montadas las muestras antes de ingresar al microscopio SEM para poder ser vistas de canto (d) y de planta (e). A continuación se exhibe una compilación de imágenes SEM de las muestras realizadas

en la presente tesis, en donde se especifican los aumentos usados y también se detalla el nombre de cada muestra con información relevante a cada grupo de muestras.

Tabla III.2.1.a Grupo 1A

Grupo 1A	Aumento: 1 KX	Aumento: 10 KX	Aumento: 100KX
Muestra 030615A Horno abierto a la atmósfera			
Muestra 030615B 125 Sccm de Argón y 10 Sccm de Oxígeno			
Muestra 030615B 125 Sccm de Argón y 50 Sccm de Oxígeno			
Muestra 030615B 125 Sccm de Argón y 100 Sccm de Oxígeno			

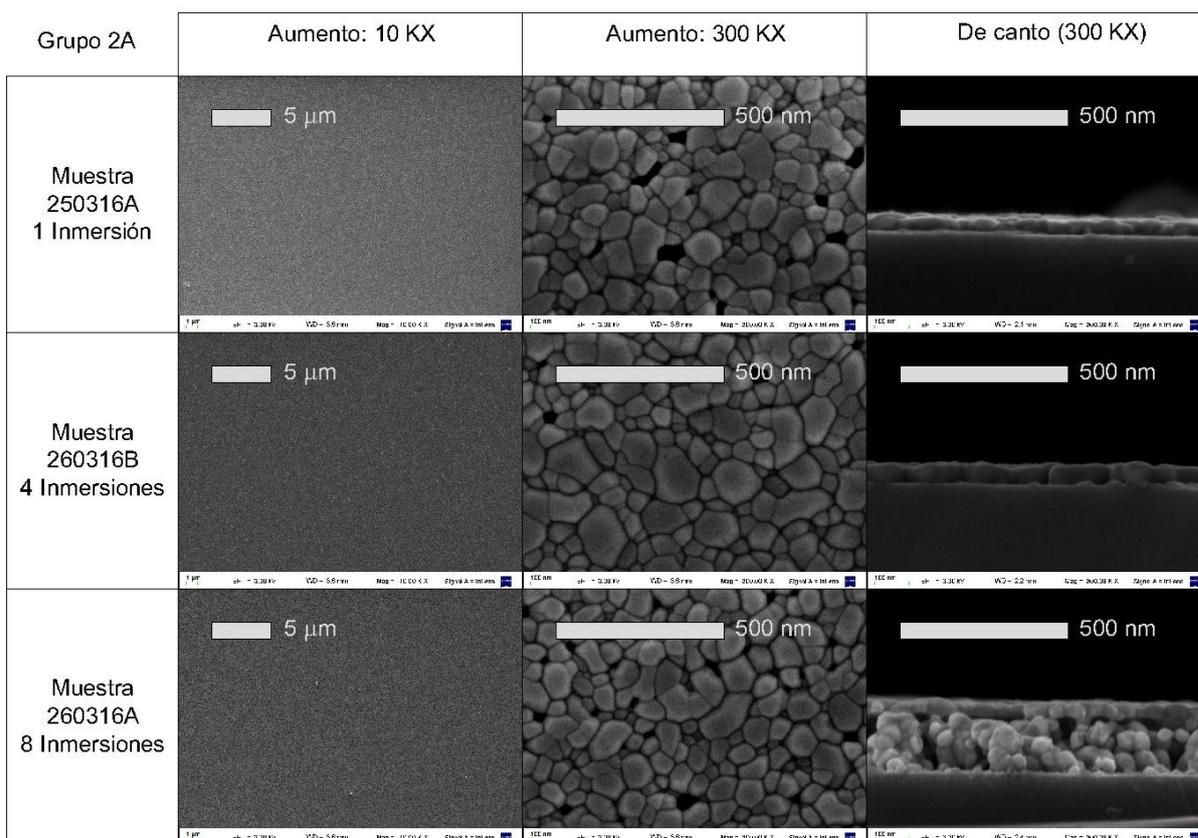
El grupo de muestras 1A, exhibido en la tabla III.2.1.a, corresponde a muestras fabricadas con la solución S020615 (0,1M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en butanol) sobre sustratos de vidrio a una velocidad de 1 cm/min con el primer prototipo de dipcoater. En grupo de muestras fue realizado con el fin de estudiar la morfología de las láminas delgadas en función de la atmósfera utilizada.

Tabla III.2.1.b Grupo 1B

Grupo 1B	Aumento: 15 KX	Aumento: 50 KX	Aumento: 300KX o 150KX
<p>Muestra 220615E 125 Sccm Ar 30 Sccm O 450°C 2 inmersiones a 1 cm/min Sustrato: Vidrio</p>			
<p>Muestra 160915B 125 Sccm Ar 30 Sccm O 450°C 1 inmersión 1 cm/min Sustrato: Silicio</p>			
<p>Muestra 160915D 125 Sccm Ar 30 Sccm O 450°C 4 inmersiones 1 cm/min Sustrato: Silicio</p>			

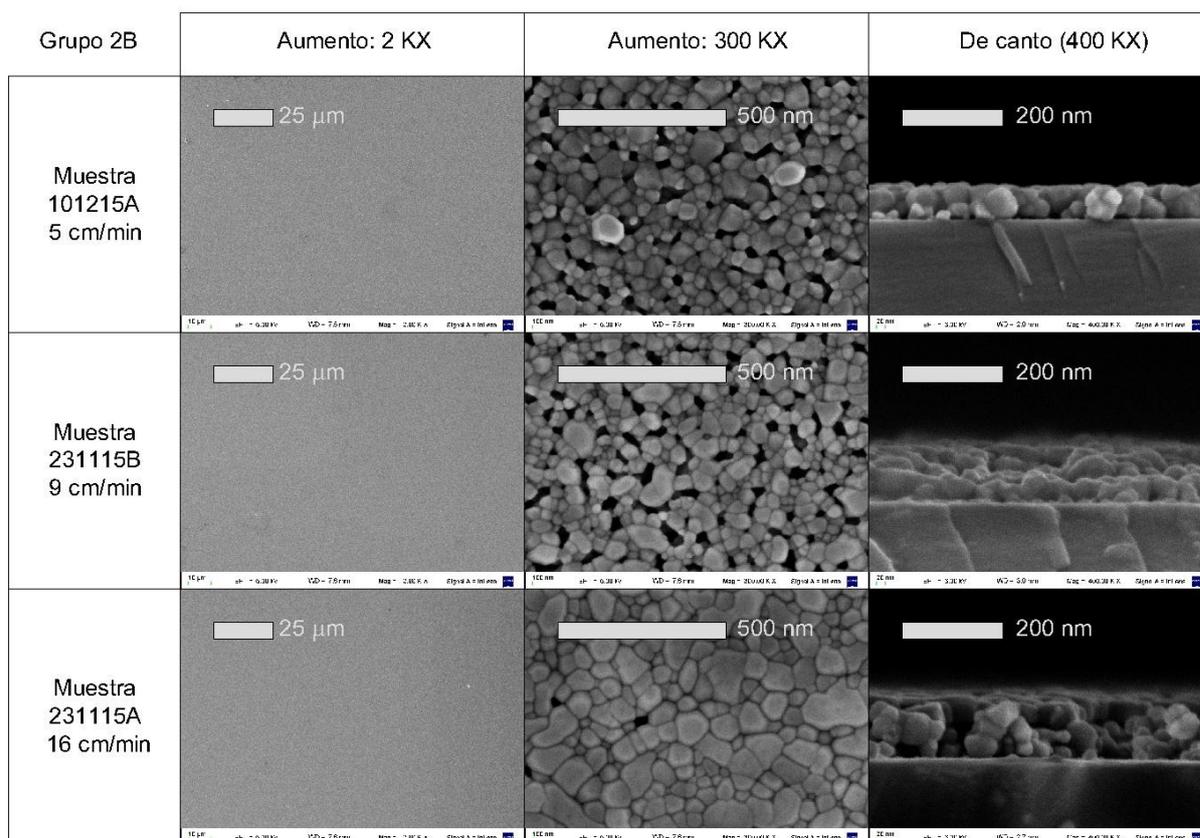
En la tabla III.2.1.b se muestra las deposiciones correspondientes al grupo 1B. Estas muestras fueron fabricadas con la soluciones de AcZn 0,3M en etanol sobre sustratos de vidrio y silicio a una velocidad de 1 cm/min con el primer prototipo de dipcoater.

Tabla III.2.1.c Grupo 2A



En la tabla III.2.1.c se muestran las películas delgadas correspondientes al grupo 2A. Estas muestras fueron realizadas con la soluciones de AcZn 0,3M en etanol sobre sustratos silicio a una velocidad de 5 cm/min con el segundo prototipo de dipcoater. En este grupo de muestras se buscó estudiar la morfología y el espesor de las deposiciones en función de la cantidad de inmersiones.

Tabla III.2.1.d Grupo 2B



En la tabla III.2.1.d se muestran las películas delgadas correspondientes al grupo 2B. Estas muestras se prepararon con la soluciones de AcZn 0,3M en etanol sobre sustratos de silicio realizando cuatro inmersiones con el segundo prototipo de dipcoater. En este grupo de muestras se buscó estudiar la morfología y el espesor de las deposiciones en función de la la velocidad de emersión.

Tabla III.2.1.e Grupo 2C

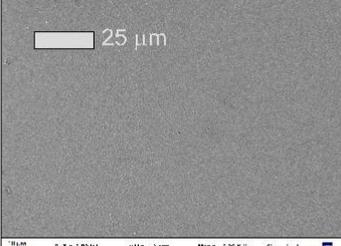
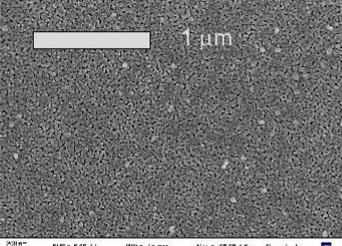
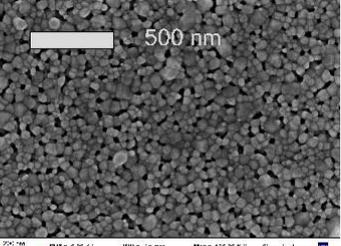
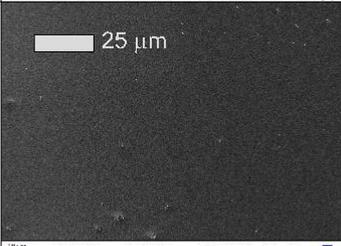
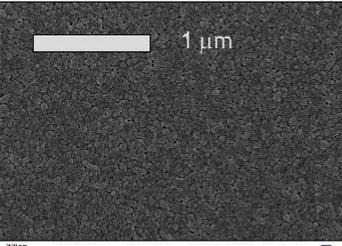
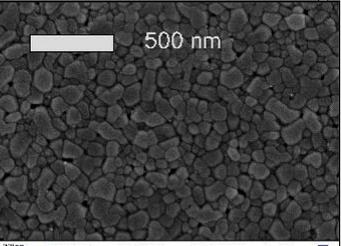
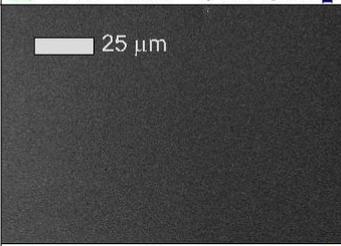
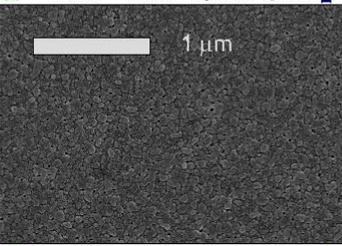
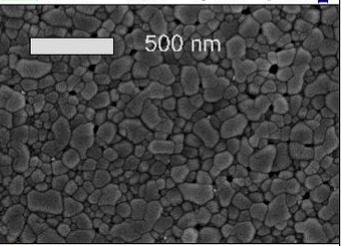
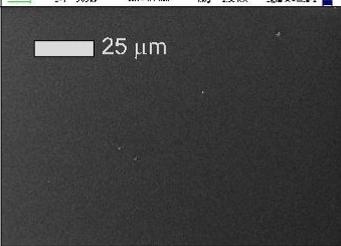
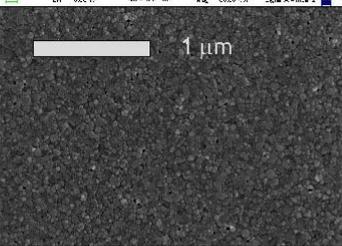
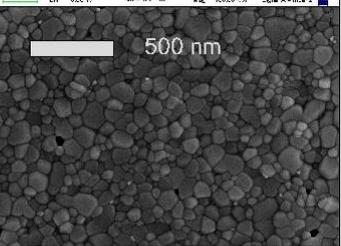
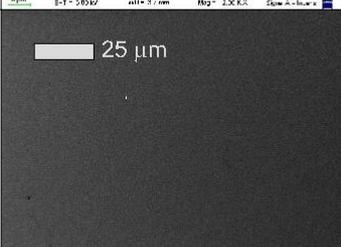
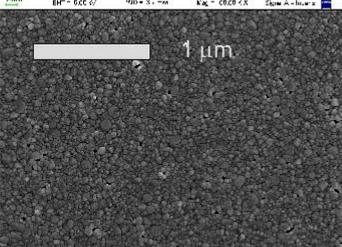
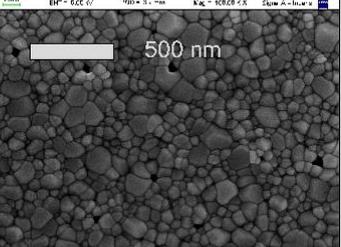
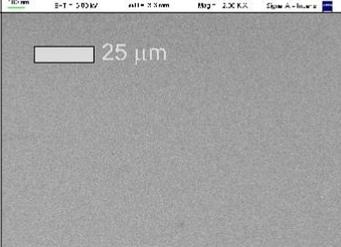
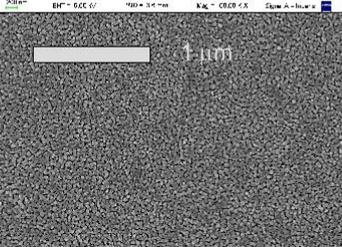
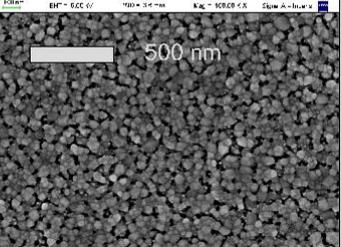
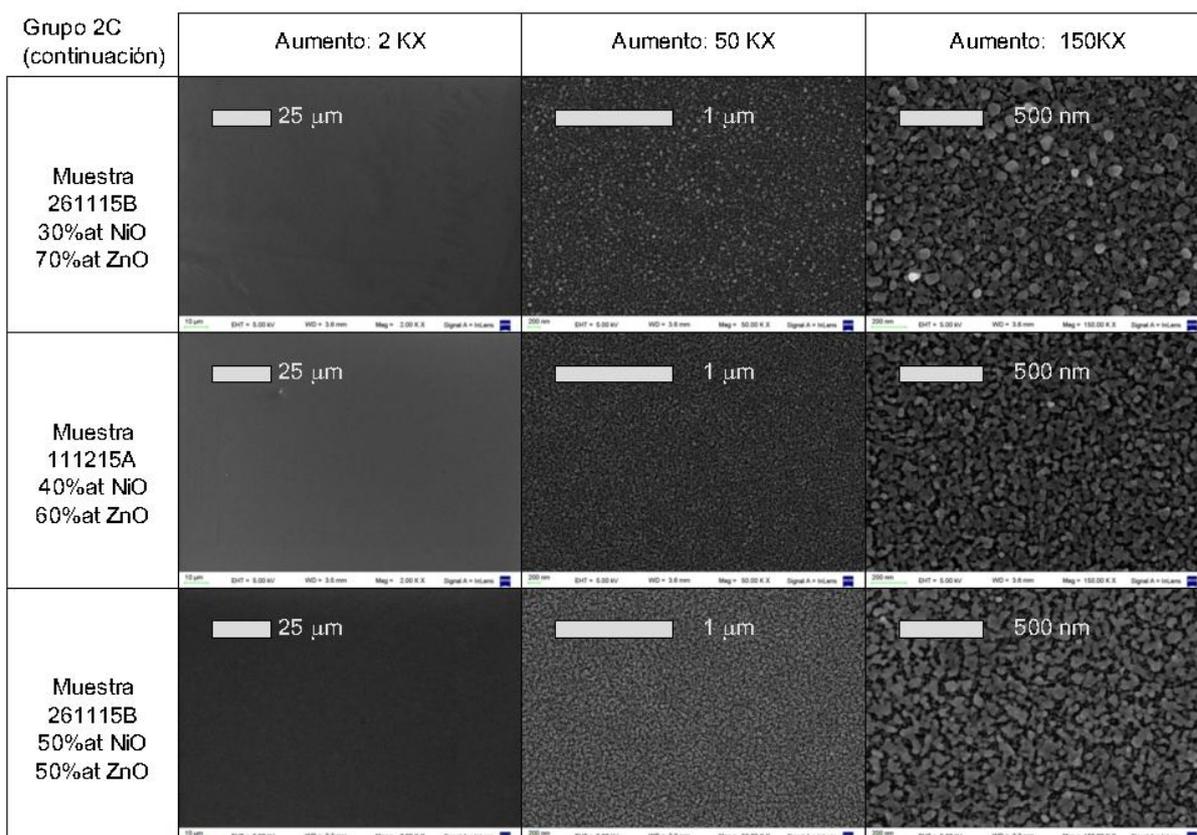
Grupo 2C	Aumento: 2 KX	Aumento: 50 KX	Aumento:150KX
Muestra 101215A 0%at NiO 100%at ZnO			
Muestra 260316D 1%at NiO 99%at ZnO			
Muestra 260316C 2%at NiO 98%at ZnO			
Muestra 251115C 4%at NiO 96%at ZnO			
Muestra 251115D 10%at NiO 90%at ZnO			
Muestra 101215B 20%at NiO 80%at ZnO			

Tabla III.2.1.f Grupo 2C (continuación)



Como se puede observar en las tablas III.2.1. (e) y (f) se exhiben imágenes SEM tomadas a las muestras de películas delgadas correspondientes al grupo 2c. Estas muestras se prepararon sobre sustratos de silicio realizando cuatro inmersiones a 5 cm/min con el segundo prototipo de dipcoater. En este grupo de muestras se varió sistemáticamente la relación porcentual atómica de Níquel/Zinc en el soluto de la solución para estudiar la relación con sus morfologías, fotoluminiscencias y patrones de dispersión de rayos x de las muestras.

III.2.2 Fotoluminiscencia

Las láminas delgadas obtenidas se caracterizaron utilizando un equipo de fotoluminiscencia.

La emisión espontánea de luz de un material bajo excitación óptica es denominada fotoluminiscencia o PL (acrónimo de la palabra en inglés photoluminescence). Las mediciones del espectro de fotoluminiscencia brindan un método extremadamente sensible para identificar composición, superficies y niveles de impurezas o defectos [114]. Además es un método no destructivo ni invasivo de la muestra.

Dado que las muestras de esta tesina son en su mayoría basadas en ZnO, cuyo gap es de 3,3 eV, se utiliza un láser de He-Cd Marca KIMMON que tiene una de sus dos líneas espectrales principales en 3,81 eV (325 nm) con una potencia de 200 mW, que corresponde a radiación en el UV y la otra en 2,80 eV (442 nm) a una potencia de 300 mW que corresponde a radiación en el rango visible. Las mediciones se hicieron en el Laboratorio de Física del Sólido. La figura III.2.2.a muestra un esquema simplificado del sistema de medición de PL utilizado. Un haz proveniente de un Laser de Hd-Cd es dirigido hacia el portamuestras con dos espejos y colimado con una lente convergente de 20cm de distancia focal. La radiación proveniente de la luminiscencia de la muestra se condensa a través de una lente convergente de 10cm de distancia focal y se la conduce a un espectrómetro CCD (charge-coupled-device) pasando antes por un filtro que no permita pasar la intensa luz del láser ya que se puede dañar el CCD. La señal digitalizada es procesa en un ordenador que da como resultado final una espectro en energía (o longitud de onda). Se midió la PL en todas las muestras a temperatura ambiente.

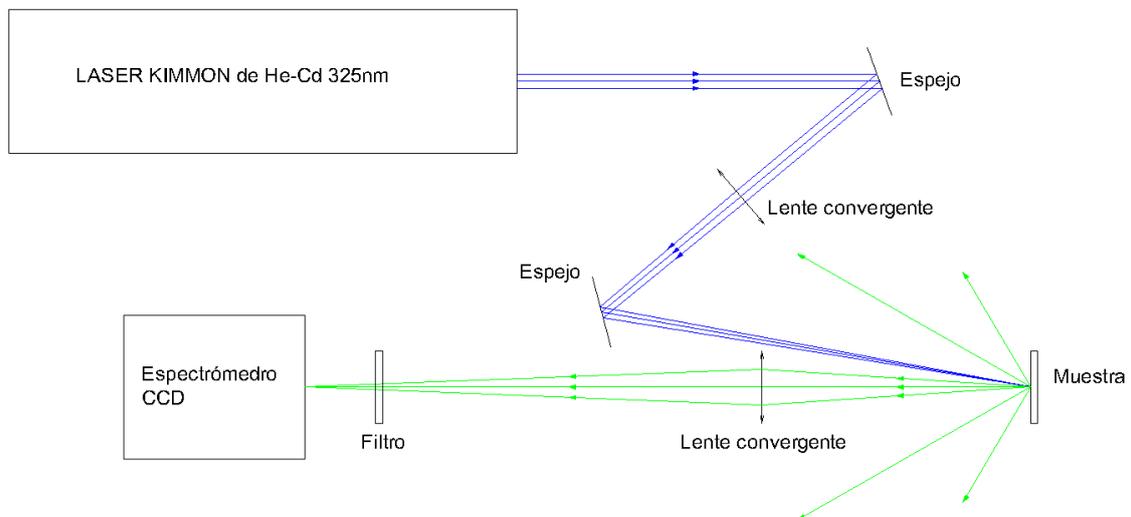


Figura III.2.2.a Esquema simplificado del montaje experimental del sistema de PL.

A continuación se muestran las mediciones de PL separadas convenientemente en grupos.

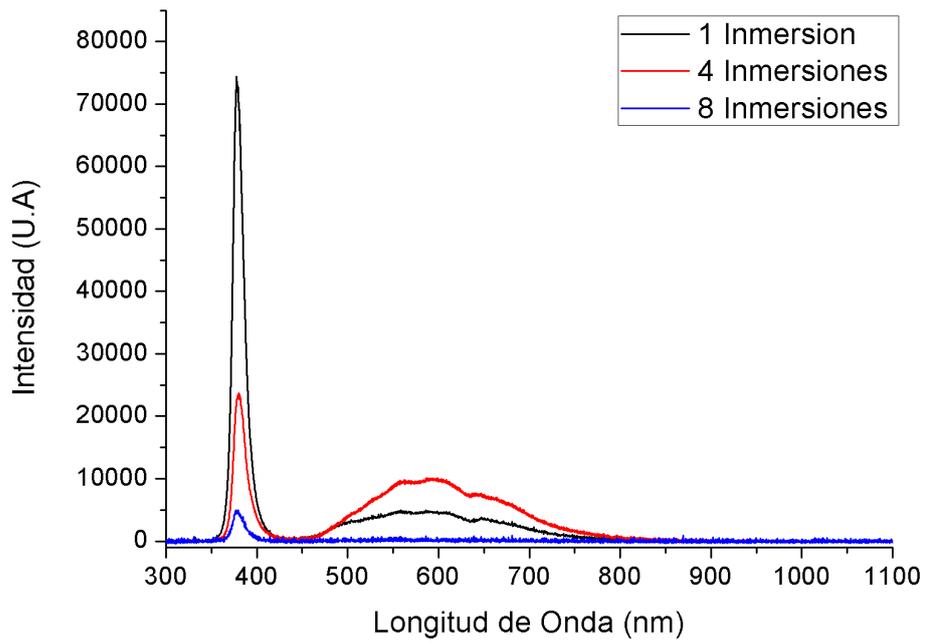


Figura III.2.2.b Espectros de PL obtenidos para las muestras de láminas delgadas del grupo 2A.

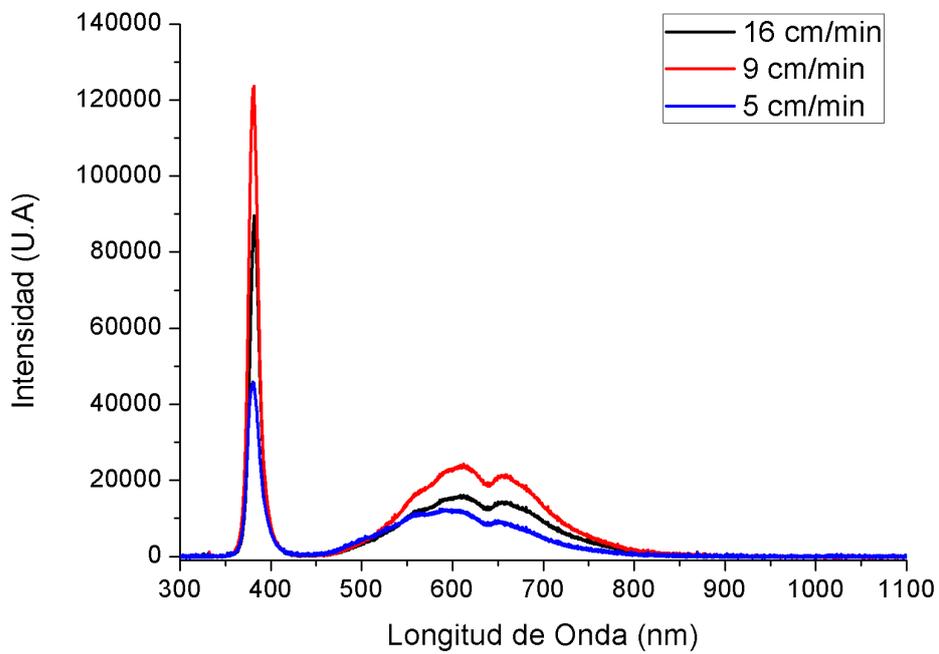


Figura III.2.2.c Espectros de PL obtenidos para las muestras de láminas delgadas del grupo 2B.

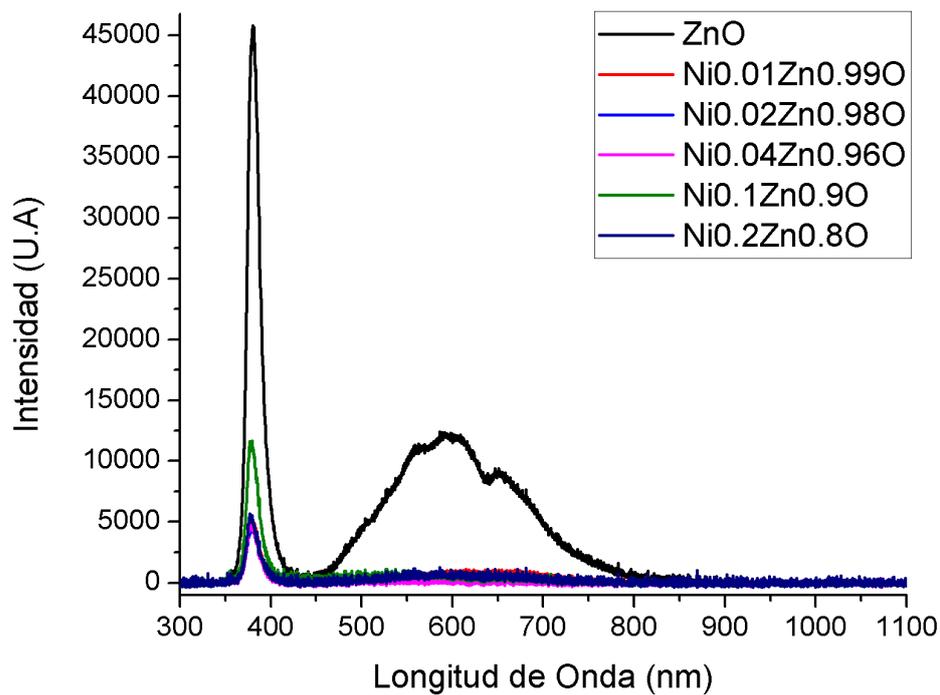


Figura III.2.2.d Espectros de PL obtenidos para las muestras de láminas delgadas del grupo 2C con $x \leq 0,20$.

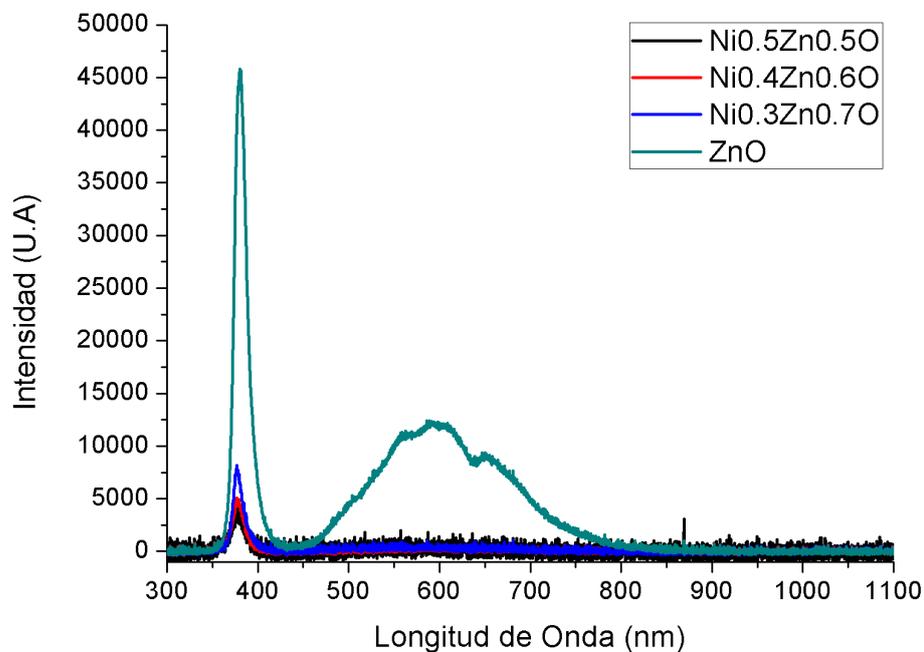


Figura III.2.2.e Espectros de PL obtenidos para las muestras de láminas delgadas del grupo 2C con $x > 0,20$.

III.2.3 Difractogramas de rayos X

Comúnmente denominados XRD (por sus siglas en ingles) la técnica de Difracción de Rayos X permite el estudio no destructivo de materiales cristalinos para determinar fases presentes, proporción relativa de las mismas y orientaciones cristalinas.

El principio físico de esta técnica es la ley de Bragg. Se hace incidir un haz de rayos X sobre un cristal que posee planos atómicos paralelos definidos por los índices de Miller (h,k,l), y separados por una distancia d. cada plano refleja una porción de la radiación, el haz incidente forma un ángulo θ con planos. En las medidas de rayos X se hacen barridos de la intensidad del haz difractado en función del ángulo de incidencia del haz con la muestra. Los máximos de intensidad de estos diagramas permiten identificar el material que se tiene y su estructura cristalina, puesto que un máximo de intensidad a un ángulo dado corresponde a una distancia característica entre los átomos del material. Esto sucede cuando la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por los planos adyacentes sea múltiplo de λ , es decir, $n\lambda = 2d \sin \theta$. Si la longitud de onda de los electrones es muy pequeña la ley de Bragg se satisface para ángulos θ muy pequeños, es decir rayos casi paralelos a los planos cristalinos. El equipo con el que se cuenta para realizar los análisis de Difracción de Rayos X es un Broker D8 Advanced, y las mediciones se realizaron con una fuente de radiación Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). a temperatura ambiente con la fuente configurada a 40 kV and 30 mA y los patrones fueron tomados con una resolución de $0,016^\circ$ a una velocidad de escaneo de $1^\circ/\text{s}$ en el rango de 30° - 80° .



Figura III.2.3.a Difractómetro Broker D8 Advanced.

En la figura III.3.2.b se exhiben los difractogramas obtenidos para las muestras de láminas delgadas del grupo 2C con $x \leq 0,20$.

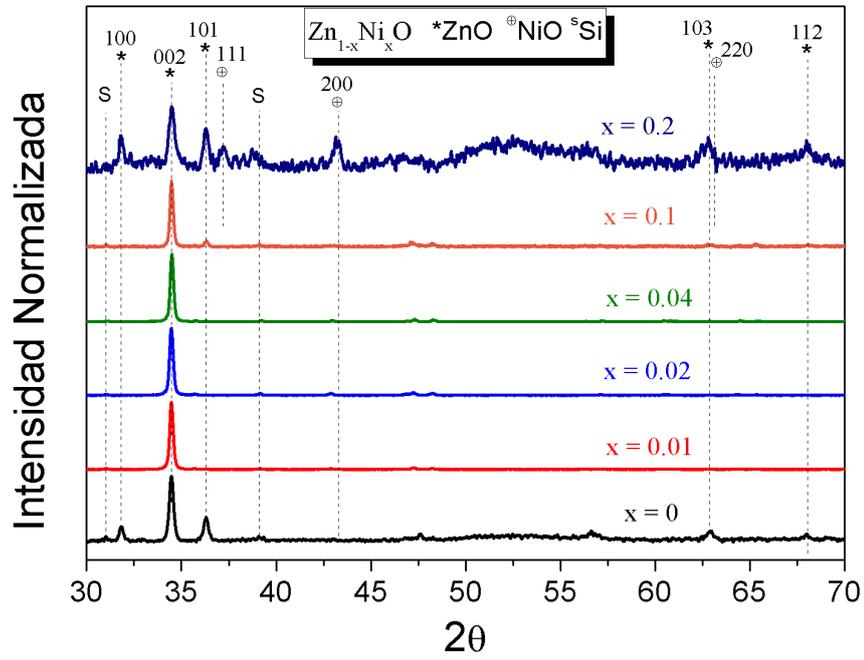


Figura III.2.3.b Difractogramas obtenidos para las muestras de láminas delgadas del grupo 2C con $x \leq 0,20$.

Capítulo IV: Análisis de resultados, discusión y conclusiones

IV.1 Objetivos generales

Se diseñó y fabricó un dispositivo de recubrimiento por inmersión satisfactoriamente.

El primer prototipo trabajaba a la velocidad de 1 cm/min ya que esta fue reportada en la bibliografía [99]. Esta velocidad nos permitió realizar el recubrimiento por inmersión en sustratos de vidrio como puede observarse en las imágenes SEM del grupo 1A (ver tabla III.2.1.a) y en la 220615E del grupo 1B. En el grupo 1A, se estudió la morfología de las láminas delgadas en función de la atmósfera utilizada. Se adoptó para futuras deposiciones la atmósfera de 1 Torr de presión con un flujo de 125 sccm de Argón y 30 sccm de Oxígeno.

Al intentar realizar el mismo procedimiento con sustratos de Silicio monocristalino resultó que la velocidad no era lo suficientemente alta como para llevar a cabo un recubrimiento uniforme y homogéneo del sustrato.



Figura IV.1.a Muestra 160915B, inhomogénea del sustrato.

Si analizamos la ecuación I.1.6.a vemos que el único factor que depende del sustrato es el coeficiente de tensión superficial γ ya que este coeficiente depende de los 3 medios involucrados: la solución, el aire saturado en el vapor de la solución y el

medio sólido con el cual están haciendo contacto los dos anteriores [68]. Por lo tanto, cambiando el sustrato estamos haciendo que la película sea demasiado delgada. Para compensar esto lo que se propuso fue aumentar la velocidad de trabajo del equipo, en la bibliografía se encontró reportado que a 5-8 cm/min se pueden fabricar láminas delgadas mediante este método con sustratos de Silicio [100].

Se diseñó una modificación al dip-coater que le permita trabajar en el rango de velocidades en el que trabajan las versiones comerciales del mismo (1 cm/min a 16 cm/min). Además se incorporó una mejora para su comando permitiendo su uso a través de una botonera o mediante un celular con sistema operativo Android® que tenga instalada la aplicación desarrollada en la presente tesina. Con este dispositivo se logró fabricar muestras homogéneas a un nivel milimétrico, micrométrico y nanométrico.

Con este segundo prototipo, se propuso 3 grupos de muestras.

IV.2 Grupo 2A

Se mantuvo fijos todos los parámetros de la deposición a excepción de la cantidad de inmersiones.

Como puede observarse en las imágenes SEM correspondientes a este grupo (ver tabla III.2.1.c), la morfología de las láminas depositadas es prácticamente idéntica en la vista de planta, utilizándolas se procedió a medir el tamaño promedio de grano utilizando el software PMD versión 1.2. Se tomó 50 granos al azar utilizando como patrón de distancia a la regla proporcionada en cada imagen SEM, se calculó el promedio y el error cuadrático medio del promedio obteniéndose los valores de (55 ± 3) nm para la muestra con una 1 inmersión, (58 ± 3) nm para la de 4 y (58 ± 3) nm para la muestra con 8 inmersiones. Utilizando el software ImageJ [115] se calculó el porcentaje de píxeles negros en cada imagen, lo cual nos da una idea aproximada del porcentaje de superficie de sustrato no cubierta por la lámina delgada, obteniéndose los valores de 1,7% , 0,3% y 0,5% para las muestras de 1, 4 y 8 inmersiones respectivamente.

Al realizar la medición de fotoluminiscencia, se normalizaron las gráficas obtenidas respecto a sus máximos relativos en el pico de emisión en UV. A continuación se pueden comparar las de 1, 4 y 8 inmersiones.

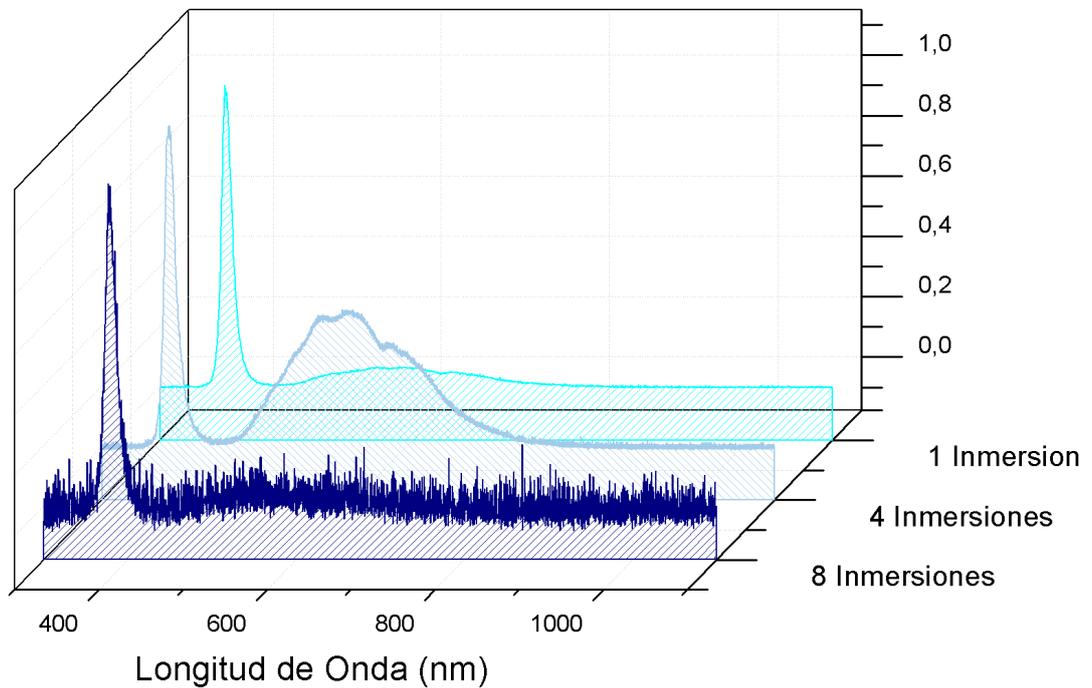


Figura IV.2.b Espectros de fotoluminiscencia de las muestras de 1, 4 y 8 inmersiones normalizados respecto a su pico de emisión en UV.

Como puede observarse en la figura IV.2.b, las muestras de 1 y 8 inmersiones parecen tener un patrón similar sólo que esta última tiene un patrón que fue medido con un ruido elevado. Para solucionar eso, se suavizó la gráfica correspondiente a la muestra de 8 inmersiones promediando entre los 7 puntos más cercanos y al compararla con la de 1 inmersión se obtuvo la figura IV.2.c.

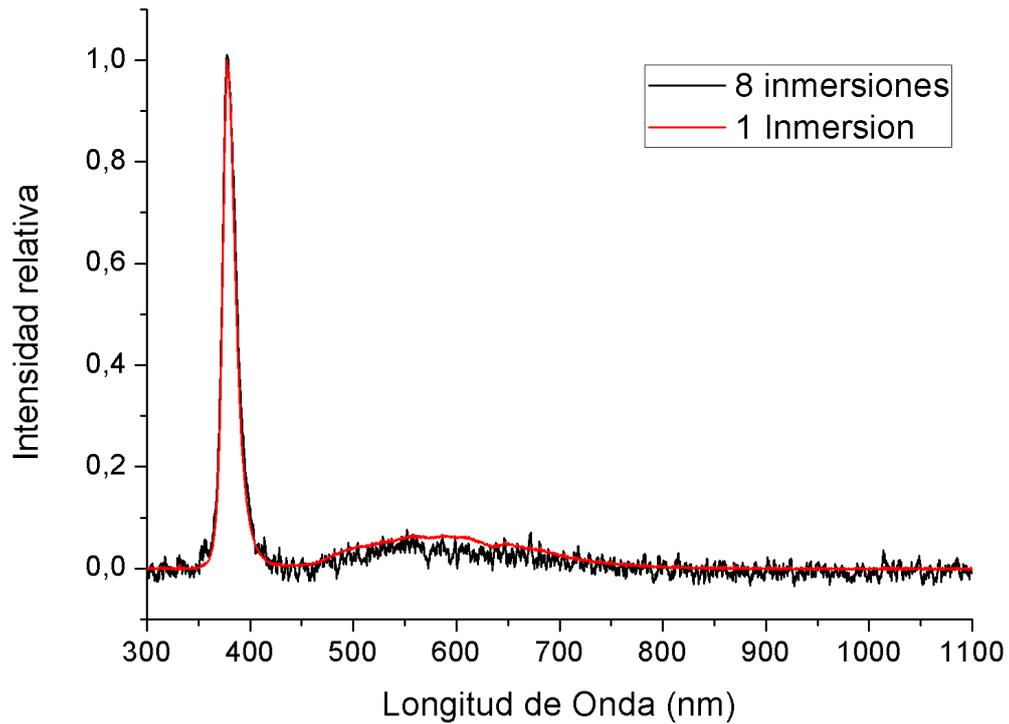


Figura IV.2.c Comparación de los espectros de las muestras con 1 y 8 inmersiones.

Esto se puede explicar teniendo en cuenta que en las imágenes SEM de canto se puede ver que la muestra con 8 inmersiones presenta una “capa” exterior de (42 ± 5) nm sobre una capa de aproximadamente 150nm que tiene una menor densidad mientras que la muestra de 1 inmersión tiene una sola capa de (49 ± 5) nm de una densidad similar a la capa exterior de la muestra de 8 inmersiones, ver figuras IV.2. (d, e, f).

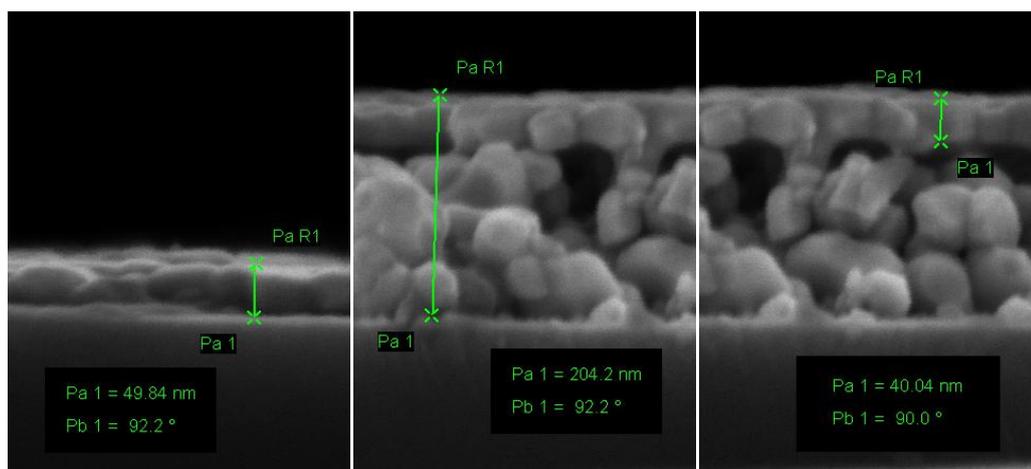


Figura IV.2.d

Figura IV.2.e

Figura IV.2.f

Muestra 250316A

Muestra 260316A

Muestra 260316A

1 inmersión

8 inmersiones

8 inmersiones

IV.3 Grupo 2B

La velocidad de emersión (salida) constituye uno de los parámetros más importantes de la técnica dip-coating, por lo tanto, se fabricó un grupo de muestras donde todas las variables del proceso se mantienen constantes salvo la velocidad. Dichas muestras corresponden a las siguientes: 101215A (5 cm/min), 231115B (9 cm/min) y 231115A (16 cm/min).

Si se observa las imágenes SEM correspondientes a este grupo, de las vistas de planta se pudo calcular el tamaño promedio de grano y el porcentaje de superficie de color negro (ya que este nos da una idea del porcentaje de superficie cubierta). Los datos obtenidos se exhiben en la tabla IV.3.a.

Tabla IV.3.a

Velocidad [cm/min]	Tamaño promedio de grano [nm]	% de superficie no cubierta
5	49 ± 3	2,5
9	44 ± 3	1,7
16	61 ± 3	0,1

Además, al ver las imágenes SEM de canto, se puede observar que en el caso de la muestra 231115A (16 cm/min) hay dos películas distinguibles: Una que tiene una mayor densidad aparente (como en el caso de la muestra del grupo 2A con 8 inmersiones) del lado exterior del film mientras que hay otra que tiene una menor densidad que ha quedado entre la película antes descrita y el sustrato.

Lo esperable sería, ya que el espesor de las láminas delgadas es proporcional a la velocidad elevada a la $2/3$ (ver ec. I.1.6.a), que el grosor aumente linealmente respecto a la velocidad elevada a la $2/3$.

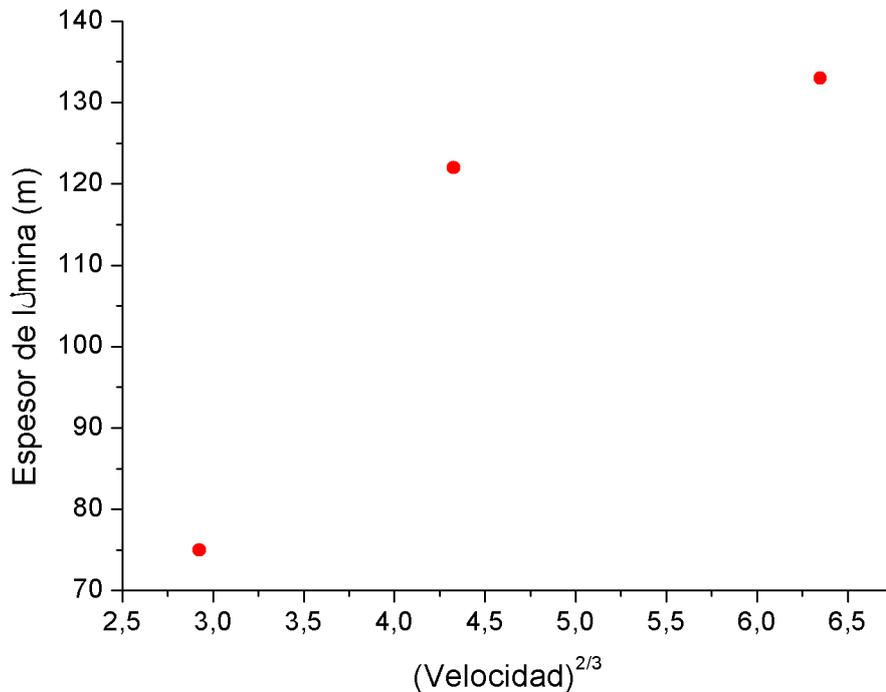


Figura IV.3.a Espesor de lámina en función de la velocidad^{3/2}.

En la figura IV.3.a puede observarse que la respuesta no es lineal. Podemos, por lo descrito en el anterior párrafo, decir que no se obtuvo la linealidad esperada debido a un cambio en la morfología del film. Al crecer un film de densidad variable es esperable que el grosor sea diferente al que hubiera tenido con la misma morfología que los anteriores.

Las muestras de este grupo también fueron caracterizadas con la técnica de PL, los espectros obtenidos fueron exhibidos en el capítulo anterior. Al normalizar los espectros respecto a sus picos de emisión en UV, se obtiene la figura IV.4.b. Donde se puede observar que la emisión en el espectro visible disminuye conforme aumenta la velocidad, para cuantificar esto se integró el área bajo la curva en el rango visible y en el rango UV y se hizo el cociente de estas áreas UV/VIS (ver figura IV.4.c). Esto puede ser justificado con el trabajo de I. Shalish et al.[116] ya que como puede observarse en la tabla IV.4.a a medida que aumenta la velocidad, disminuye el porcentaje de superficie no cubierta y aumenta el tamaño promedio de grano. Por lo tanto en la muestra crecida a

5cm/min en donde se tiene 2,5% de superficie no recubierta, se podría pensar que en este caso las paredes laterales de los granos también contribuyan a la PL, lo que explicaría el aumento de la emisión en el rango visible.

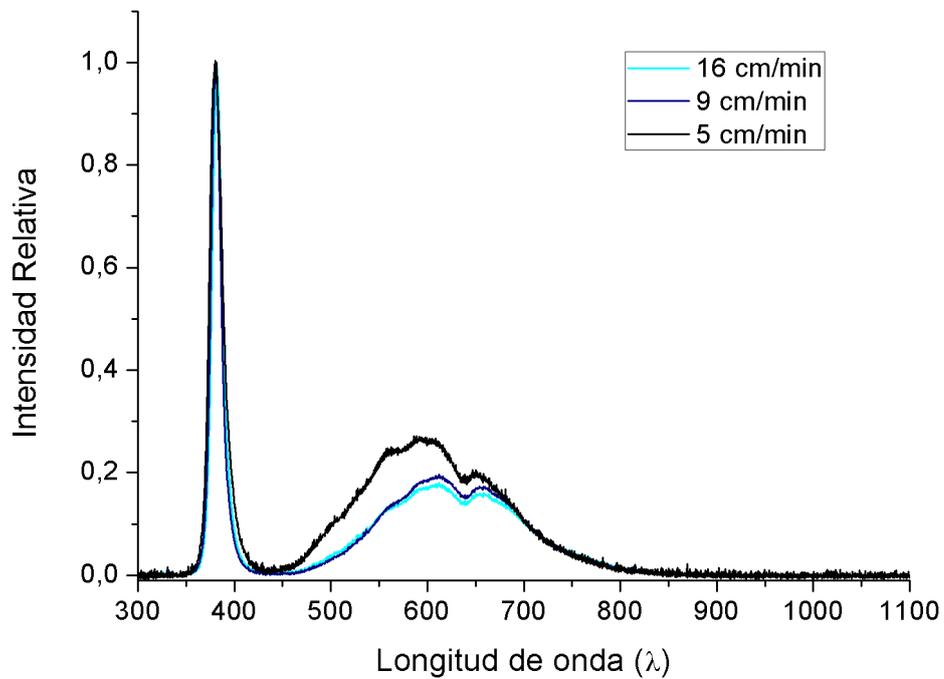


Figura IV.3.b Espectros correspondientes a las muestras 101215A (5 cm/min), 231115B (9 cm/min) y 231115A (16 cm/min) normalizados respecto a su pico en UV.

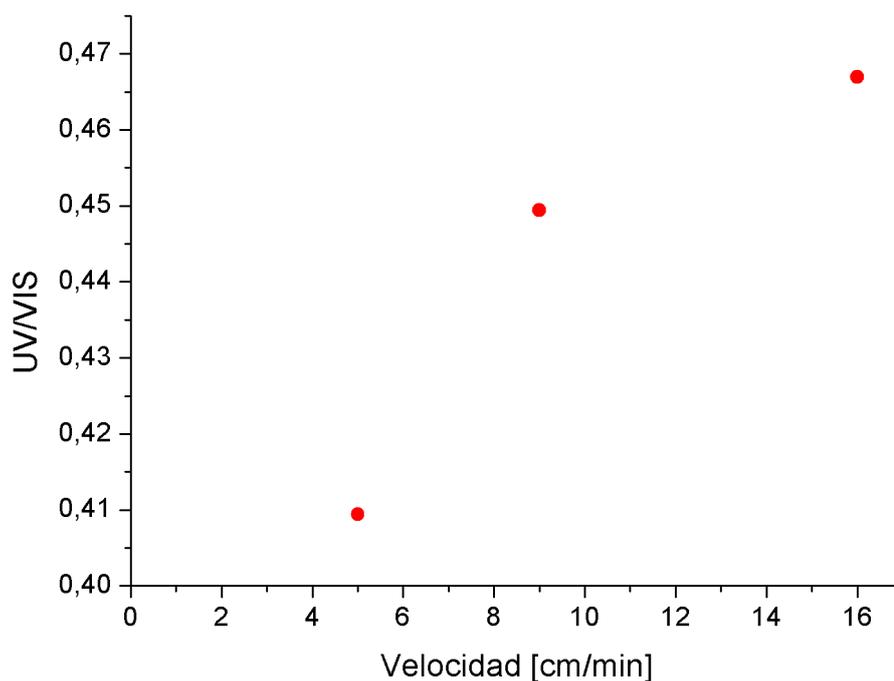


Figura IV.3.b Coeficiente UV/VIS en función de la velocidad de inmersión.

IV.4 Grupo 2C

En este grupo de muestras se varió sistemáticamente la relación porcentual atómica de Níquel/Zinc en el soluto de la solución para estudiar la relación con sus morfologías, fotoluminiscencias y patrones de dispersión de rayos x de las muestras.

Se fabricaron películas delgadas de $Zn_{1-x}Ni_xO$ para los valores de $x = 0,00; 0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50$.

A partir de las imágenes SEM, se midieron los valores promedio de grano y el porcentaje de superficie no cubierta de las diferentes muestras, los resultados se detallan en la Tabla IV.4.a.

Tabla IV.4.a

%at Ni	Tamaño promedio de grano [nm]	% de superficie no cubierta
0	49 ± 3	2,5
1	58 ± 3	0,4
2	68 ± 3	0,7
4	67 ± 3	0,2
10	74 ± 3	0,4
20	62 ± 3	3,7

30	58 ± 3	3,6
40	50 ± 3	4,1
50	57 ± 3	*

(*) El porcentaje de píxeles negros no se puede calcular en la muestra de 50%at de Ni ya que su imagen SEM correspondiente fue sacada levemente fuera de foco, lo que hace que se modifique la cantidad de píxeles completamente negros.

Al ver las imágenes SEM de planta exhibidas en el capítulo anterior, se puede apreciar que para $x \leq 0,1$ los cristales de tamaño nanométrico tienen una tendencia a ser hexagonales lo que nos sugiere de que son cristales de ZnO con el eje C perpendicular al sustrato. Para comprobar esto se hizo un estudio de difracción de rayos X (XRD) para muestras con valores de $x \leq 0,2$, los difractogramas se exhibiden en la figura IV.4.c. Para $x > 0,1$ se puede observar en las imágenes SEM la presencia de cristales aparentemente cúbicos además de los cristales que tienden a ser hexagonales. Esto está sugiriendo que a concentraciones de 20% de Ni o mayores se forma una nueva fase, esto puede deberse a que para estas concentraciones se estaría fuera del régimen de composito. Lamentablemente no se alcanzaron a realizar las mediciones de XRD para concentraciones iguales o mayores a $x = 0,30$.

A continuación se exhibe los espectros de PL normalizados respecto a su máximo de emisión en UV para $0 < x < 0,2$.

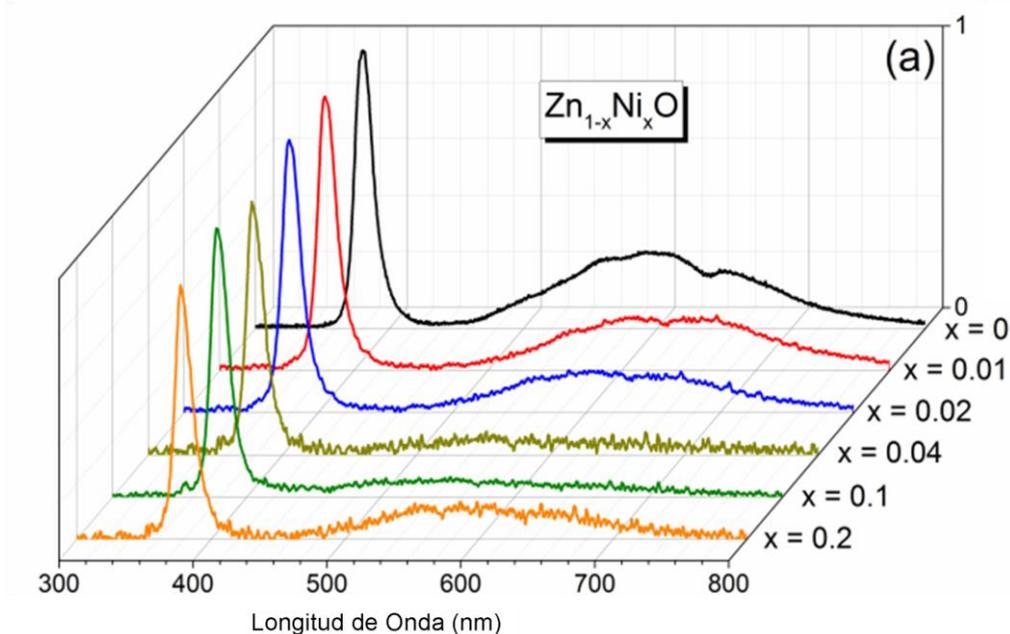


Figura IV.4.(a) Espectro de PL de muestras del grupo 2C con $x \leq 0.2$.

Como puede observarse, la emisión en el rango visible, que está ligada a los defectos superficiales y vacancias de oxígeno, va disminuyendo conforme aumenta la

concentración atómica de Níquel hasta llegar al 10%. Una vez superada esta concentración, se puede observar un aumento de la emisión en el rango visible. Al integrar el área bajo la curva en el espectro visible y en el espectro UV, y al hacer el cociente entre dichas áreas se obtuvo la figura IV.4.b que nos muestra como disminuye la emisión en visible respecto al máximo en UV conforme aumenta la concentración atómica de Níquel hasta llegar a al 10%. Para concentraciones mayores al 10% se observa una disminución de la emisión del UV relativa al visible.

Algunos pueden actuar como centros de recombinación radiativa, por esto, se ve emisión relacionado con estos sitios. Una posible explicación es que el Níquel, para valores inferiores a 10%, esté ocupando sitios intersticiales en la red cristalina del ZnO y, generando así, centros de recombinación no radiativos. Por esta razón disminuiría la PL en el visible para este rango de concentraciones.

Para muestras con $x > 0,1$ aumenta la PL en el visible, lo cual es coherente con lo propuesto en el párrafo anterior, ya que si el Níquel se segrega y forma una segunda fase cristalina, la PL para estas muestras sería más parecida al ZnO puro con el patrón correspondiente a la fase que se haya formado de Níquel (NiO, Ni₂O₃).

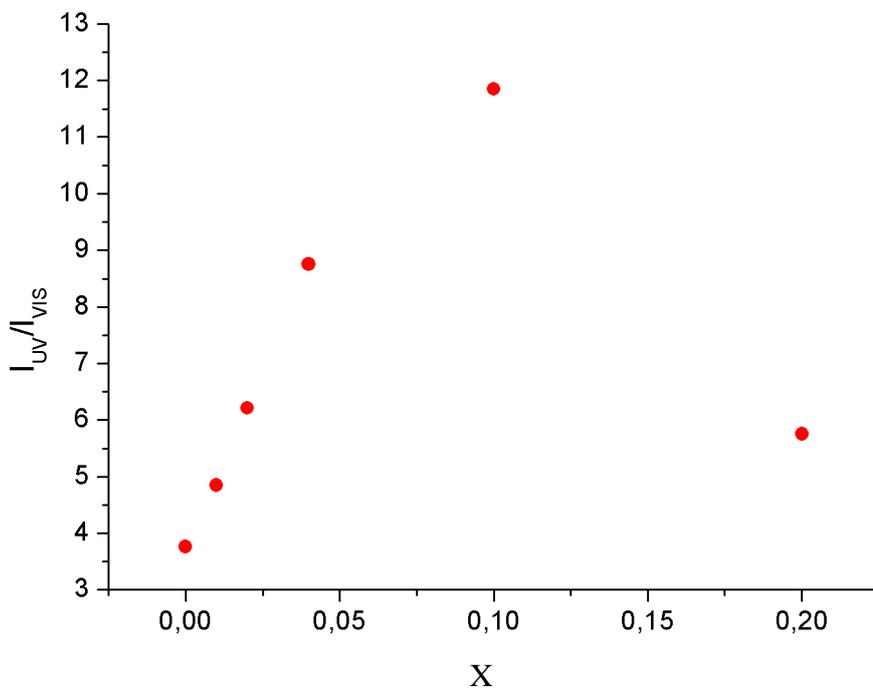


Figura IV.4.b Relación UV/VIS muestras del grupo 2C con $x \leq 0,2$.

En la figura IV.4.c se muestran los difractogramas para las diferentes concentraciones de Ni. Se puede observar que el ruido disminuye mientras que el pico

de intensidad correspondiente a la dirección (002) aumenta en intensidad para $0,01 \leq x \leq 0,1$, lo que es evidencia de que el agregado de Níquel en este rango de concentraciones mejora la direccionalidad de los cristales nanométricos de las láminas delgadas. Además, para confirmar la hipótesis de que para $x \geq 0,20$ se separan las fases de ZnO en NiO podemos observar el difractograma de la muestra correspondiente a $x = 0,20$ en donde se pueden apreciar claramente los picos a $37,3^\circ$ del plano (111) y $43,3^\circ$ del plano (200) típicos del NiO [117].

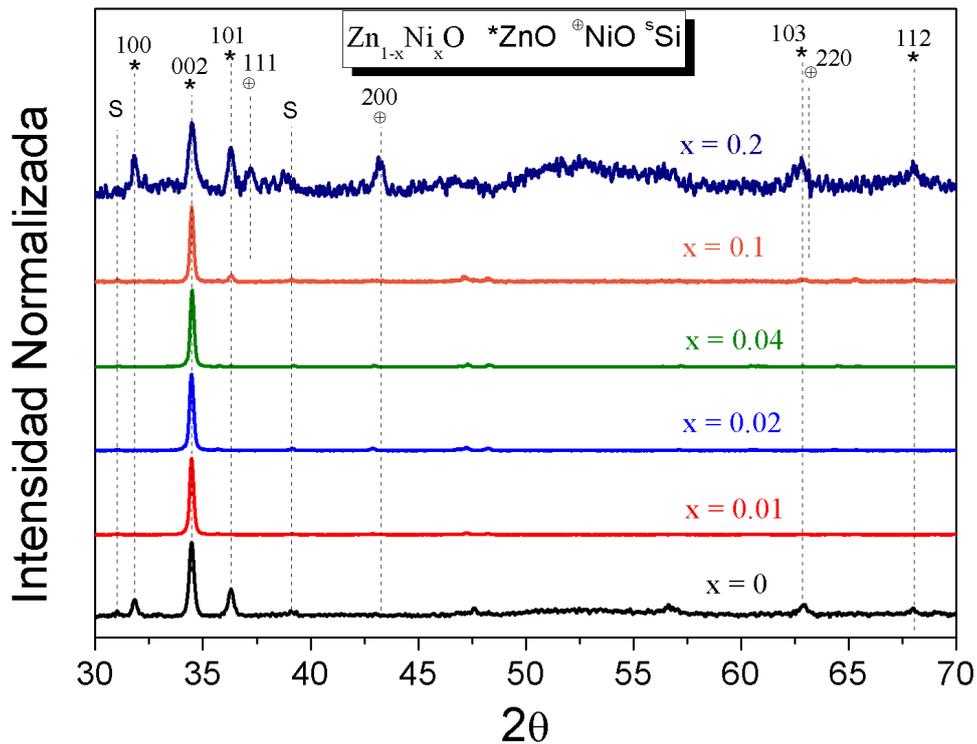


Figura IV.4.c Difractograma de rayos X (XRD) muestras del grupo 2C con $x \leq 0,2$.

Además, como se explica en el trabajo de Lupan O. et al [118] la mejor forma de caracterizar el grado de preferencia direccional de una muestra es a través del coeficiente de textura ($TC_{\langle hkl \rangle}$). En los difractogramas exhibidos en la figura IV.4.c se observa que las muestras presentan la estructura cristalina tipo wurzita, en donde el plano preferido para crecer es el plano “c”, $\langle 002 \rangle$ en los índices de Miller, perpendicular al sustrato. Por lo que el coeficiente de textura $TC_{\langle 002 \rangle}$ se calcula según la ecuación IV.4.a:

$$TC_{\langle 002 \rangle} = \frac{I_{\langle 002 \rangle} / I_{0, \langle 002 \rangle}}{1 / N \sum_n I_{\langle hkl \rangle} / I_{0, \langle hkl \rangle}} \quad \text{Ec. IV.4.a}$$

Donde $I_{\langle hkl \rangle}$ es la intensidad medida para cada uno de los planos cristalinos, $I_{0\langle hkl \rangle}$ es la intensidad de referencia sacada de una tarjeta de difracción de polvo de ZnO JCPDS 036-1451 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), N es el número de reflexiones y n el número de pico de difracción. Los valores de $TC_{\langle 002 \rangle}$ para $x \leq 0,2$ obtenidos se exhiben en la figura IV.4.d.

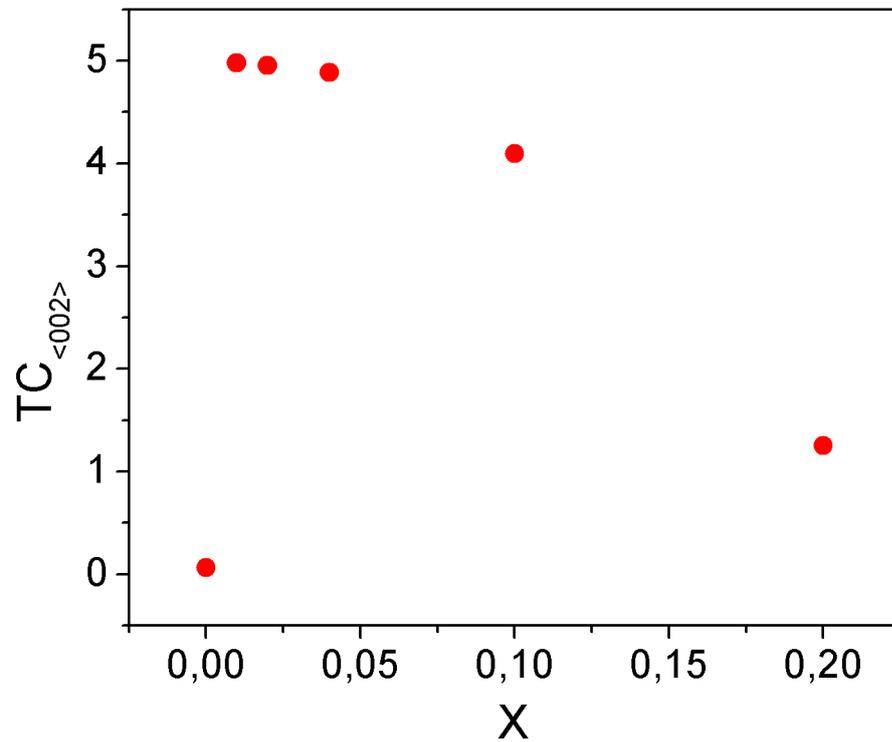


Figura IV.4.d. Valores de $TC_{\langle 002 \rangle}$ obtenidos para las muestras del grupo 2C con $x \leq 0,2$.

IV.5 Conclusiones

- Se diseñó y fabricó un equipo de dip-coating satisfactoriamente. El segundo prototipo posee las prestaciones de un equipo comercial, además de algunas específicas como el manejo a distancia desde un celular con android por medio de bluetooth utilizando una aplicación de redacción propia.
- Se fabricaron láminas delgadas homogéneas de ZnO nanocristalinas. Se logró controlar el espesor de las láminas en el rango de 50 nm hasta 200 nm. Mediante la medición de XRD se confirmó la presencia de la estructura cristalina tipo “Wurzita” con orientación preferencial de crecimiento en el plano (002) (a lo largo del eje “c”).
- Se estudió el sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$ para los valores de $x = 0,00; 0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50$.
- Se determinó, mediante XRD, que en el sistema $Ni_xZn_{1-x}O$ para $0,01 \leq x \leq 0,10$ se encuentra en el régimen composito.
- Para $x \geq 0,20$ se detectó la fase cristalina del NiO (fcc) a través del difractograma donde se pueden distinguir claramente los picos a $2\theta = 37,3^\circ$ del plano (111) y $2\theta = 43,3^\circ$ del plano (200) además de los correspondientes a la fase wurzita del ZnO.
- Se determinó que en el sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$ para $0,00 \leq x \leq 0,10$ se encuentra en el régimen composito.
- Se detectó la fase cristalina del NiO (fcc con motivo, tipo NaCl) en la muestra correspondiente a $x = 0,20$ a través del difractograma donde se pueden distinguir claramente los picos a $2\theta = 37,3^\circ$ del plano (111) y $2\theta = 43,3^\circ$ del plano (200).
- Se observó, en el sistema $Ni_xZn_{1-x}O$, que el coeficiente de textura del plano cristalino preferencial, $TC_{\langle 002 \rangle}$ llega a su mayor valor a concentraciones bajas de Níquel (1% at).
- Al agregarse Níquel, este tiene una valencia +2 (igual al Zn) y tiene un radio iónico similar, esto le permite introducirse en la red como sustitución del Zinc dando lugar a centros de recombinación no radiativa. Esto nos permitió eliminar la emisión del ZnO en el visible utilizando Níquel.
- Es importante destacar que se cumplieron todos los objetivos planteados a la Comisión Académica del Departamento de Física FACET UNT en el plan de labor de la presente tesis.

Apendice “A”

Programación de Arduino UNO R3

Resumen

En este apéndice se detalla cómo fue programado el microcontrolador Arduino UNO R3 utilizado en la presente tesina.

Software cargado en el microcontrolador

El microcontrolador utiliza un lenguaje propio basado en el lenguaje de programación “Processing” que, a su vez, es similar a C++. Soporta todas las funciones estándar de C y algunas de las de C++.

El código cargado en el micro controlador es el siguiente:

Declaración de variables

```
int paso = 8;
int direccion = 9;
int del = 375; // es el delay en microsegundos entre micropaso y micropaso cada
micropaso es de 1/16 de paso, a 375 microsegundos es 5cm/min para el motor grande
const int botonrutina = 2;
const int botonarriba = 3;
const int botonabajo = 4;
const int ledrutina = 5;
const int ledarriba = 6;
const int ledabajo = 7;
long pasosporhacer = 0; // se la usa para cuando se quiere iniciar la rutina pero
no esta en posición tope arriba
long posiciontopearriba = 0; // posición tope superior
long posiciontopeabajo = 0; // posición tope inferior
long posicionactual = 0; // es la posición relativa tomando como cero la posición
al encender el equipo
int estadorutina = 0; // =1 si se esta corriendo una rutina = 0 si no esta corriendo
rutina
int rutinagrabada = 0; // =0 si no hay rutina grabada e =1 si hay rutina grabada
int estadoactual = 0; // es quien indica su sube (1) baja(-1) o esta quieto(0)
además ahora indica su esta subiendo con rutina (2) o si esta bajando con rutina (-2)
int estadobotonarriba = 0; // indica si el boton esta apretado
int estadobotonabajo = 0; // idem arriba
int estadobotonrutina = 0; // idem arriba
int estadoledarriba = 0;
int estadoledrutina = 0;
int estadoledabajo = 0;
char comandoblueetooth = 0;
```

```
int enviadoalbt = 0; // lo uso para mandar una sola vez los datos de si esta bajando subiendo o parado
```

```
int enviadoalbt2 = 0; // para cuando esta la rutina grabada
```

Módulo Raíz

```
void setup() {  
  Serial.begin(9600);  
  //pines para el bt  
  // pinMode(12, OUTPUT);  
  //pinMode(13, INPUT);  
  //pines al motor  
  pinMode(paso, OUTPUT);  
  pinMode(direccion, OUTPUT);  
  // salidas:  
  pinMode(ledrutina, OUTPUT);  
  pinMode(ledarriba, OUTPUT);  
  pinMode(ledabajo, OUTPUT);  
  // entradas:  
  pinMode(botonrutina, INPUT);  
  pinMode(botonarriba, INPUT);  
  pinMode(botonabajo, INPUT);  
}
```

Módulo de ciclo repetitivo

```
void loop()  
{  
  estadobotonrutina = digitalRead (botonrutina);  
  estadobotonarriba = digitalRead (botonarriba);  
  estadobotonabajo = digitalRead (botonabajo);  
  digitalWrite (ledarriba, estadoledarriba);  
  digitalWrite (ledabajo, estadoledabajo);  
  digitalWrite (ledrutina, estadoledrutina);  
  if (Serial.available() > 0)  
  {  
    comandobluetooth = Serial.read(); // hago que lea si el bluetooth le mandó algo  
  }  
  switch (comandobluetooth)  
  {  
    case 'b' :  
      estadoactual = 1;  
      break;  
    case 'c' :  
      estadoactual = -1;  
      break;  
    case 'a' :  
      estadoactual = 0;  
      break;  
    case 'd' :  
      goto palarutina;  
      break;  
    case 'e' :
```

```

goto grabarposicionsuperior;
break;
case 'f' :
goto grabarposicioninferior;
break;
case '1' :
del = 1875; // seteo del para que la velocidad sea 1cm/min
Serial.println( "1" );
break;
case '2' :
del = 973; // seteo del para que la velocidad sea 2cm/min
Serial.println( "2" );
break;
case '3' :
del = 625; // seteo del para que la velocidad sea 3cm/min
Serial.println( "3" );
break;
case '4' :
del = 469; // seteo del para que la velocidad sea 4cm/min
Serial.println( "4" );
break;
case '5' :
del = 375; // seteo del para que la velocidad sea 5cm/min
Serial.println( "5" );
break;
case '6' :
del = 312;
Serial.println( "6" );
break;
case '7' :
del = 268;
Serial.println( "7" );
break;
case '8' :
del = 234;
Serial.println( "8" );
break;
case '9' :
del = 208;
Serial.println( "9" );
break;
case 'y' :
del = 117;
Serial.println( "y" );
break;
}
if (estadobotonrutina == LOW && estadobotonabajo == LOW &&
estadobotonarriba == HIGH)
{

```

```

        estadoactual = 1; //si estado actual es = a 1, entonces sube, si es 0 esta quieto
y si es -1 baja
    }
    if (estadobotonrutina == LOW && estadobotonabajo == HIGH &&
estadobotonarriba == LOW)
    {
        estadoactual = -1; //si estado actual es = a 1, entonces sube, si es 0 esta
quieto y si es -1 baja
    }
    if (estadobotonrutina == HIGH && estadobotonabajo == LOW &&
estadobotonarriba == LOW )
    {
        if (rutinagrabada == 0)
        {
            estadoactual = 0;
        }
        palarutina:
        if (rutinagrabada != 0 && posicionactual != posiciontopearriba)
        {
            pasosporhacer = posiciontopearriba - posicionactual ;
        }
        if (rutinagrabada != 0 && posicionactual == posiciontopearriba)
        {
            estadorutina = 1;
            estadoactual = -2;
        }
    }
    if (estadobotonrutina == HIGH && estadobotonabajo == LOW &&
estadobotonarriba == HIGH)
    {
        grabarposicionsuperior:
        posiciontopearriba = posicionactual;
    }
    if (estadobotonrutina == HIGH && estadobotonabajo == HIGH &&
estadobotonarriba == LOW)
    {
        grabarposicioninferior:
        posiciontopeabajo = posicionactual;
    }
    if (estadoactual == 1)
    {
        if (enviadoalbt != 1)
        {
            Serial.println( "s" );
            enviadoalbt = 1;
        }
        estadoledrutina = LOW;
        estadoledarriba = HIGH;
        estadoledabajo = LOW;
        for (int i=0; i<=100; i++)

```

```

        {
            haciaarriba();
        }
    posicionactual = posicionactual + 4 ;
}
if (estadoactual == 0)
{
    if (enviadoalbt != 2 && enviadoalbt != 4 )
    {
        Serial.println( "p" );
        enviadoalbt = 2;
    }
    estadoledrutina = HIGH;
    estadoledarriba = LOW;
    estadoledabajo = LOW;
}
if (estadoactual == -1)
{
    if (enviadoalbt != 3)
    {
        Serial.println( "b" );
        enviadoalbt = 3;
    }
    estadoledrutina = LOW;
    estadoledarriba = LOW;
    estadoledabajo = HIGH;
    for (int j=0; j<=100; j++)
    {
        haciaabajo();
    }
    posicionactual = posicionactual - 4 ;
}
if ( posiciontopearriba != 0 && posiciontopeabajo != 0 )
{
    rutinagrabada = 1;
    if (enviadoalbt2 != 4)
    {
        Serial.println( "g" ); //la g de grabada ya que estoy mandando de una en una
        enviadoalbt2 = 4;
    }
}
if (pasosporhacer >0)
{
    estadoledrutina = HIGH;
    estadoledarriba = HIGH;
    estadoledabajo = LOW;
    for (int K=0; K<=100; K++)
    {
        haciaarriba();
    }
}

```

las letras

```

    }
    posicionactual = posicionactual + 4 ;
    pasosporhacer = pasosporhacer - 4;
    }
if (pasosporhacer <0)
{
    estadoledrutina = HIGH;
    estadoledarriba = LOW;
    estadoledabajo = HIGH;
    for (int L=0; L<=100; L++)
    {
        haciaabajo();
    }
    posicionactual = posicionactual - 4;
    pasosporhacer = pasosporhacer + 4;
}
if (estadorutina == 1 && estadoactual == -2)
{
    estadoledrutina = HIGH;
    estadoledarriba = LOW;
    estadoledabajo = HIGH;
    if (enviadoalbt != 5 )
    {
        Serial.println( "r" ); //la g de grabada ya que estoy mandando de una en una
las letras
        enviadoalbt = 5;
    }
    for (int M=0; M<=100; M++)
    {
        haciaabajo();
    }
    posicionactual = posicionactual - 4 ;
    if (posicionactual == posiciontopeabajo)
    {
        estadoactual = 2;
    }
}
if (estadorutina == 1 && estadoactual == 2)
{
    estadoledrutina = HIGH;
    estadoledarriba = HIGH;
    estadoledabajo = LOW;
    for (int B=0; B<=100; B++)
    {
        haciaarriba();
    }
    posicionactual = posicionactual + 4 ;
    if (posicionactual == posiciontopearriba)
    {
        estadoactual = 0;

```

```

    estadorutina = 0;
    Serial.println( "z" );
    enviadoalbt = 0;
    enviadoalbt2 = 0;
  }
}
estadobotonrutina = LOW;
estadobotonarriba = LOW;
estadobotonabajo = LOW;
comandoblueetooth = 0;
}
Función "haciaabajo"
void haciaabajo()
{
digitalWrite(direccion, LOW);
digitalWrite(paso, HIGH);
digitalWrite(paso, LOW);
delayMicroseconds(del);
}
Función "haciaarriba"
void haciaarriba()
{
digitalWrite(direccion, HIGH);
digitalWrite(paso, HIGH);
digitalWrite(paso, LOW);
delayMicroseconds(del);
}

```

Apendice “B”

Programación de aplicación para Android

Resumen

Dado que era necesario seguir aumentando funciones al dispositivo, se llegó a una instancia en la que se habían ocupado todos los pines de entrada/salida del microcontrolador por lo que se hizo necesario pensar en una alternativa diferente. Utilizando un módulo bluetooth, se diseñó una aplicación para android con el fin de que esta sirva para controlar el equipo a distancia y con un sinnúmero de botones. En este apéndice, se explica como es la estructura de la aplicación y como se procedió a redactarla con la ayuda del “M.I.T. App inventor 2”.

Software y diseño de la aplicación

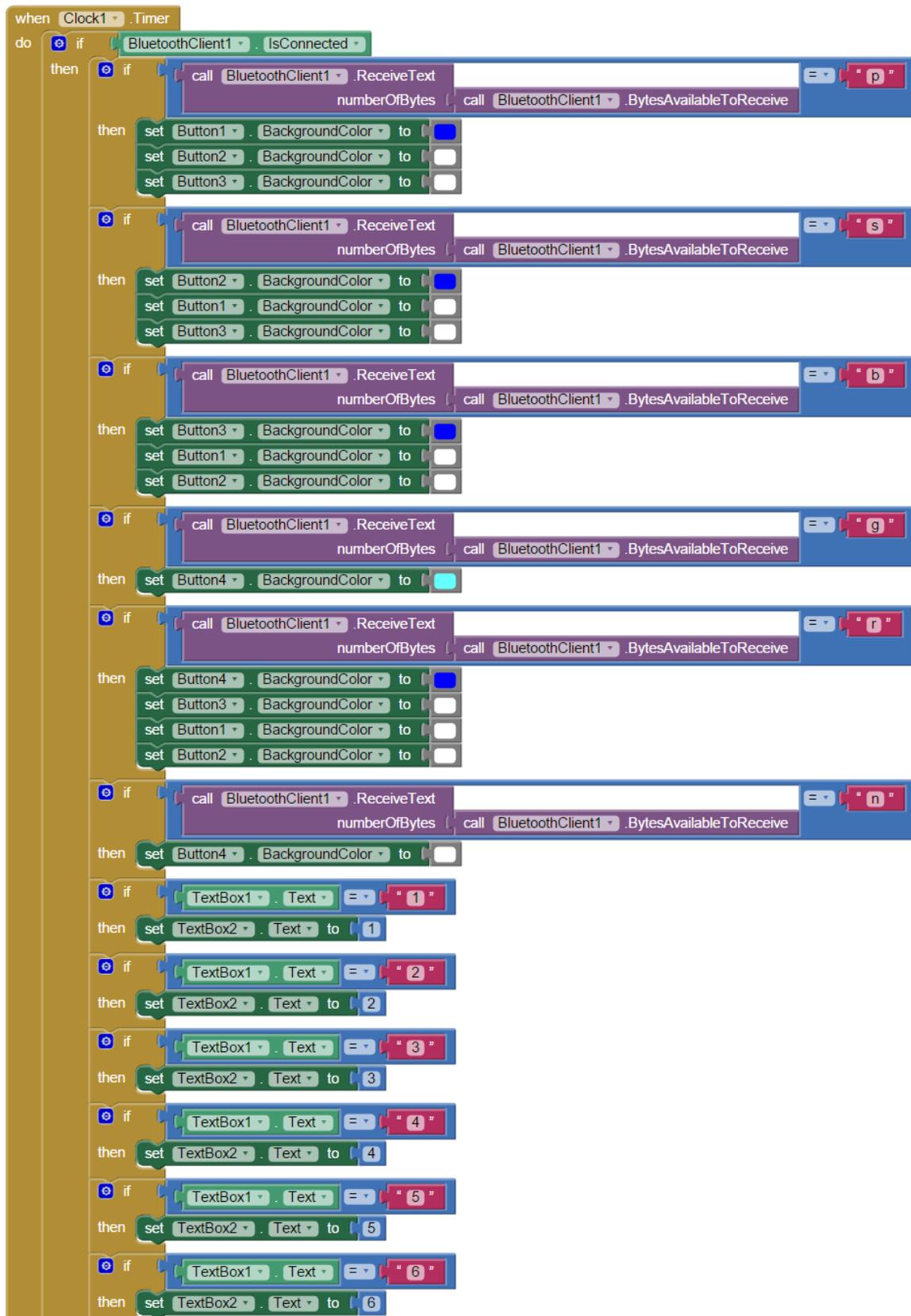
Fue programada en el sistema MIT App Inventor 2 Beta (del Massachusetts Institute of Technology, Universidad de Cambridge, Estados Unidos). Este sistema, permite programar aplicaciones para el sistema operativo de teléfonos inteligentes Android utilizando una interfaz amigable basada en el “Google's App Engine service”. La programación en este sistema, es basada en bloques funcionales.

A continuación se exhibe el módulo utilizado para programar una botonera:

The image displays 16 individual code blocks arranged in two columns of eight. Each block is triggered by a button click event (Button1 through Button16). The logic for each block is as follows:

- when Button1 . Click**: do if BluetoothClient1 . Available then call BluetoothClient1 . SendText text " a "
- when Button2 . Click**: do if BluetoothClient1 . Available then call BluetoothClient1 . SendText text " b "
- when Button3 . Click**: do if BluetoothClient1 . Available then call BluetoothClient1 . SendText text " c "
- when Button4 . Click**: do if BluetoothClient1 . Available then call BluetoothClient1 . SendText text " d "
- when Button5 . Click**: do if BluetoothClient1 . Available then call BluetoothClient1 . SendText text " e "
- when Button6 . Click**: do if BluetoothClient1 . Available then call BluetoothClient1 . SendText text " f "
- when Button7 . Click**: do if BluetoothClient1 . Available then call BluetoothClient1 . SendText text " 1 "
- when Button8 . Click**: do if BluetoothClient1 . Available then call BluetoothClient1 . SendText text " 3 "
- when Button9 . Click**: do if BluetoothClient1 . Available then call BluetoothClient1 . SendText text " 2 "
- when Button10 . Click**: do if BluetoothClient1 . Available then call BluetoothClient1 . SendText text " 4 "
- when Button11 . Click**: do if BluetoothClient1 . Available then call BluetoothClient1 . SendText text " 5 "
- when Button12 . Click**: do if BluetoothClient1 . Available then call BluetoothClient1 . SendText text " 7 "
- when Button13 . Click**: do if BluetoothClient1 . Available then call BluetoothClient1 . SendText text " 6 "
- when Button14 . Click**: do if BluetoothClient1 . Available then call BluetoothClient1 . SendText text " 8 "
- when Button15 . Click**: do if BluetoothClient1 . Available then call BluetoothClient1 . SendText text " 9 "
- when Button16 . Click**: do if BluetoothClient1 . Available then call BluetoothClient1 . SendText text " y "

A continuación, se muestra la programación del bloque de comunicación a través del bluetooth:



Continuación del módulo de comunicación:

```
if (TextBox1.Text = "7") then set TextBox2.Text to 7
if (TextBox1.Text = "8") then set TextBox2.Text to 8
if (TextBox1.Text = "9") then set TextBox2.Text to 9
if (TextBox1.Text = "y") then set TextBox2.Text to 10
if (TextBox1.Text = "z") then call Sound1.Play
                           call Sound1.Vibrate
                               milliseconds 500
```

The image shows a Scratch script with five conditional blocks. Each block starts with an 'if' block where the condition is 'TextBox1.Text' followed by an equals sign and a specific character or number in quotes. The first four blocks have a 'then' block that sets 'TextBox2.Text' to a corresponding value: 7, 8, 9, and 10. The fifth block has a 'then' block containing two 'call' blocks: 'Sound1.Play' and 'Sound1.Vibrate' with a duration of 500 milliseconds.

Apéndice “C”

Medidas de precaución

Resumen

Antes de preparar las soluciones utilizadas en la presente tesis, se consultó qué medidas de precaución y protocolos son necesarios para trabajar con estos reactivos químicos teniendo en cuenta los símbolos de peligro asociados a cada producto. La lista completa de símbolos de peligrosidad de todos los reactivos químicos [1], y las precauciones correspondientes que hay que adoptar.

Símbolo	Clasificación	Precauciones	
	E Explosivo	Sustancias y preparaciones que reaccionan exotérmicamente (también sin oxígeno) y que detonan bajo ciertas condiciones.	Evitar el choque, percusión, fricción, formación de chispas, fuego y acción del calor.
	F Fácilmente inflamable	Sustancias y preparados que puedan calentarse e inflamarse en el aire a temperatura ambiente sin aporte de energía, o sólidos que puedan inflamarse fácilmente tras un breve contacto con una fuente de inflamación y que sigan quemándose o consumiéndose una vez retirada dicha fuente, o líquidos cuyo punto de ignición sea bajo (inferior a 21°C) o que, en contacto con el agua o con el aire húmedo, desprendan gases extremadamente inflamables en cantidades peligrosas.	Mantener lejos de llamas abiertas, chispas y cualquier tipo de fuente de calor. En el caso de sustancias autoinflamables, evitar todo contacto con el aire. En el caso de sustancias sensibles a la humedad, evitar el contacto con el agua y la humedad.

	<p>F+ Extremadamente inflamable</p>	<p>Sustancias y preparados que tengan un punto de ignición extremadamente bajo (inferior a 0°C) y un punto de ebullición bajo (menor o igual a 35°C), y las sustancias y preparados gaseosos que, a temperatura y presión normales, sean inflamables en contacto con el aire.</p>	<p>Mantener lejos de llamas abiertas, chispas y fuentes de calor</p>
	<p>C Corrosivo</p>	<p>El contacto con estos productos destruye tejidos vivos y ciertos materiales.</p>	<p>Evitar el contacto con los ojos, piel e indumentaria mediante medidas protectoras especiales. NO inhalar los vapores. En caso de accidente o malestar consultar inmediatamente al médico.</p>
	<p>T Tóxico</p>	<p>La inhalación y la ingestión o absorción cutánea en pequeña cantidad, pueden conducir a daños para la salud de magnitud considerable, eventualmente con consecuencias mortales.</p>	<p>Evitar absolutamente todo contacto con el cuerpo humano. En caso de malestar consultar inmediatamente al médico. En caso de manipulación de estas sustancias deben establecerse procedimientos especiales.</p>
	<p>T+ Muy Tóxico</p>	<p>La inhalación y la ingestión o absorción cutánea en MUY pequeña cantidad, pueden conducir a daños de considerable magnitud para la salud, posiblemente con consecuencias mortales.</p>	<p>Evitar cualquier contacto con el cuerpo humano; en caso de malestar consultar inmediatamente al médico.</p>

	<p>O Comburente</p>	<p>Sustancias y preparados que, en contacto con otras sustancias, en especial con sustancias inflamables, producen reacción fuertemente exotérmica. Los productos comburentes favorecen la inflamación de las materias combustibles o mantienen los incendios impidiendo la extinción.</p>	<p>Evitar todo contacto con sustancias combustibles.</p>
	<p>Xn Nocivo</p>	<p>La inhalación, la ingestión o la absorción cutánea pueden provocar daños para la salud agudos o crónicos. Peligros para la reproducción.</p>	<p>Evitar el contacto con el cuerpo humano, incluso la inhalación de vapores.</p>
	<p>Xi Irritante</p>	<p>Sin ser corrosivas, pueden producir inflamaciones en caso de contacto breve, prolongado o repetido con la piel o en mucosas. Peligro de sensibilización en caso de contacto con la piel.</p>	<p>Evitar el contacto con ojos, piel y vías respiratorias (no inhalar vapores).</p>
	<p>N Peligro para el medio ambiente</p>	<p>En el caso de ser liberado en el medio acuático y no acuático puede producirse un daño del ecosistema por cambio del equilibrio natural, inmediatamente o con posterioridad. Ciertas sustancias o sus productos de transformación pueden alterar simultáneamente diversos compartimentos.</p>	<p>Según sea el potencial de peligro, no dejar que alcancen la canalización, en el suelo o el medio ambiente. Observar las prescripciones de eliminación de residuos especiales.</p>

Norma NFPA 4040

Es la norma estadounidense que explica el "diamante de materiales peligrosos" establecido por la Asociación Nacional de Protección contra el Fuego (acrónimo del inglés National Fire Protection Association), utilizado para comunicar los riesgos de los materiales peligrosos. La edición actual es la del año 2012.

Las cuatro divisiones tienen colores asociados con un significado. El azul hace referencia a los peligros para la salud, el rojo indica la amenaza de inflamabilidad y el amarillo el peligro por reactividad: es decir, la inestabilidad del producto. A estas tres divisiones se les asigna un número de 0 (sin peligro) a 4 (peligro máximo). Por su parte, en la sección blanca puede haber indicaciones especiales para algunos materiales, indicando que son oxidantes, corrosivos, reactivos con agua o radiactivos.



Figura IV.4.a Resumen del diamante de riesgo, NFPA 704 [120].

Referencias

- [1] Song J., et al., *Angewandte Chemie International Edition*, 54, 2, 698, (2015).
- [2] De Ranieri E., *Nature Nanotechnology*, *Nature Commun.* 5, 3402 (2014).
- [3] Lin G.M., et al. *Adv Mater Res* 912, 305 (2014).
- [4] Cela D., et al. *Resource Letter N-1: Nanotechnology*. *Am. J. Phys.* 82, 8 (2014).
- [5] Inn T. *Semiconductor Nanostructures, Quantum States and Electronic Transport*. Oxford University Press, UK (2010).
- [6] Zhang J., et al. *Nature* 466, 91 (2010).
- [7] "Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties". Royal Society and Royal Academy of Engineering. July (2004).
- [8] *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. AMERICAN SCIENTIFIC PUBLISHERS (2011).
- [9] El-Ansary A., *Nanotechnology, Sc. & Applications* 3, 65 (2010).
- [10] Bellucci S., (Ed.). *Notes in Nanoscale Sci and Technology* 7, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2009).
- [11] Zeng S. et al., *Chemical Society Reviews* 43 (10): 3426–3452, (2014).
- [12] Suzuki S. et al., *Key Engineering Materials* 388, 37 (2009).
- [13] Sevast'yanov V. G. et al., *Glass and Ceramics*, Volume 71, 11-12, 439-442 (2015).
- [14] Nan Huang et al., *Nanotechnology* 22 265612 (2011).
- [15] Ghosh T. et al., *Crystal Research and Technology* , 44(8):879-882 (2009).
- [16] Deki S. et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 584, 1, 38 (2005).
- [17] Wang J. et al., *International Journal of Photoenergy* (2012).
- [18] Kishimoto H. et al., *J. Mater. Chem.* 8, 2019 (1998).
- [19] Ohta H. et al., *Solid. State Electron.* 47, 2261–2267 (2003).
- [20] Hosono H., *Thin Solid Films.* 515, 6000–6014 (2007).
- [21] Zhuang L., Wong K.H., *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 87, 787–791 (2007).
- [22] Ohta H. et al., *Appl. Phys. Lett.* 77, 475–477 (2000).
- [23] Kim S. et al., *Ceram. Int.* 38, S623–S626 (2012).
- [24] Schein F.L. et al., *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013).
- [25] Marin O., Grinblat G., Gennaro A.M., Tirado M., et al. *Superlattices Microstruct.* 79, 29–37 (2015).
- [26] Maragliano C., et al. *Sci. Rep.* 4, 4203 (2014).
- [27] Liu Y. et al. *J. Nanomater.* 2013 (2013).
- [28] Banerjee N. et al., *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 50 52–105(2005).
- [29] Chia-Ching W. et al., *Nanoscale Res. Lett.* 8, 33 (2013).
- [30] Denny Y.R., et al. *Thin Solid Films*, 6–11 (2015).
- [31] <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1212/1212.4595.pdf>
- [32] Sides P.J., Dickerson J.H., Boccaccini A.R., Eds. *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*, Springer, (2012).
- [33] Grosso D., *J. Mater. Chem.*, 21, 17033-17038, (2011).
- [34] Guozhong C., et al. *Advances in Colloid and Interface Science* 136, 1-2, 45 (2008).
- [35] Limmer S.J., et al. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 36 (2) 183, (2005).
- [36] <http://ai2.appinventor.mit.edu/>
- [37] https://en.wikipedia.org/wiki/Nanoscope_scale
- [38] Buffat Ph., Borel J-P. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A* 13, 2287 (1976).
- [39] <https://es.wikipedia.org/wiki/Nanotecnolog%C3%ADa>

- [40] Saini R., Saini S., Sharma S. Nanotechnology: The Future Medicine. *Journal of Cutaneous and Aesthetic Surgery* 3 (1), 32–33 (2010).
- [41] Sánchez T., Velasco Rodríguez V., Martínez Duart J. M. Nanociencia y Nanotecnología: la Tecnología Fundamental del siglo XXI (2005). <http://suf.fisica.edu.uy/feiasofi2005/nanociencia.pdf>
- [42] Quintili M. Nanociencia y Nanotecnología. un mundo pequeño. *Cuad. Cent. Estud. Diseño Comun., Ens. no. 42*, (2012). http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1853-35232012000400010
- [43] Solomon A. , *Nature* 464, 80-84 (2010).
- [44] Ito T., Okazaki S., *Nature* 406, 1027 (2000).
- [45] Das B., Subramaniam S., Melloch M. R., *Semicon. Sci. Technol.* 8, 1347 (1993).
- [46] Vieu C., Carcenac F., Pepin A., Chen Y., Mejias M., Lebib L., Ferlazzo L.M., Couraud L., Launois H. *Appl. Surf. Sci.* 164, 111 (2000).
- [47] Cao G. *Nanostructures and nanomaterials*, Imperial College Press, London, UK. (2009).
- [48] V A. Fedirko et al. 6th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology" St Petersburg, Russia, June 22-26, (1998).
- [49] Berlanga Mora I. Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D. Tesis Doctoral Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Inorgánica (2013).
- [50] Pokropivny V.V., Skorokhod V.V. *Materials Science and Engineering C* 27, 990 (2007).
- [51] Ozin G.A., Arsenault A.C. *Nanochemistry*, RSC Publishing, Cambridge, UK (2005).
- [52] Yu H., Li l., Loomis R.A., Wang L.-W., Buhro W. E. *Nature Mater.* 2, 517 (2003).
- [53] Trindade T., O'Brien P., Pickett N.L. *Chem. Mater.* 13, 3843 (2001).
- [54] Rao C.N.R., Govindaraj A. *Nanotubes and Nanowires*, RSC Publishing, Cambridge, UK (2005).
- [55] Vega N., Wallar R., Caram J., Grinblat G., Tirado M. LaPierre R.R., Comedi D. ZnO nanowire co-growth on SiO₂ and C by carbothermal reduction and vapour advection. *Nanotechnology* 23, 27, 275602 (2012).
- [56] Dresselhaus M.S., Lin Y.-M., Koga T., Cronin S.B., Rabin O., Black M. R., Dresselhaus G. *Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III*, Academic Press, San Diego, CA (2001).
- [57] Grinblat G., Bern F., Barzola-Quiquia J., Tirado M., Comedi D., Esquinazi P. Luminescence and electrical properties of single ZnO/MgO core/shell nanowires. *Applied Physics Letters*, 104, 103113 (2014).
- [58] Voloskiy B., Niwa K., Chen Y., Zhao Z., Weiss N.O., Zhong X., Ding M., Lee Ch., Huang Y., Duan X. Metal-Organic Framework Templated Synthesis of Ultrathin, Well-Aligned Metallic Nanowires. *ACS Nano* 9 (3) 3044–3049 (2015).
- [59] Sandoval C., Marin O., Real S., Comedi D., Tirado M. Electrophoretic deposition of ZnO nanostructures: Au nanoclusters on Si substrates induce self-assembled nanowire growth. *Materials Science & Engineering B*, 187, 21-25 (2014).
- [60] Kima Y.L., Haa Y., Leeb N-S., Kimc J.G., Baikd J.M., Leea Ch., Yoone K., Leea Y., Kima M.H. Hybrid architecture of rhodium oxide nanofibers and ruthenium oxide nanowires for electrocatalysts. *Journal of Alloys and Compounds*, 663, 574–580 (2016).
- [61] Li J., Traversa E., *Sensors Based on Nanotechnology* 3, Issue 23 (2008).
- [62] Gonzalez-Valls I. and Lira-Cantu M., www.rsc.org/ees | Energy & Environmental Science, (2008).

- [63] Tenne R., Zettl A. K., Nanotubes from inorganic materials, in: *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, (2001).
- [64] Bo Zhang, Qiao Li, Tianhong Cui, *Biosensors and Bioelectronics* 31 105–109 (2012).
- [65] Takashi Yamamoto, Tadashi Shiosaki, and Akira Kawabata, *Journal of Applied Physics* 51, 3113 (1980).
- [66] Choopun S., Vispute R. D., Noch W., Balsamo A., Sharma R. P., Venkatesan T., Iliadis A., and Look D. C., *Applied Physics Letters* 75, 3947 (1999).
- [67] Martfnez M.A., Herrero J., Gutierrez M.T., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 45 75-86 (1997).
- [68] Landau, L.; Levich, B. *Acta Phys. Chim. U.R.S.S.*, 17, 42–54, (1942).
- [69] Attia S.M. et al. *J. Mate. Sci. Technol.*, Vol. 18 No.3, (2002).
- [70] Özgür Ü et al., A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98, 041301 (2005).
- [71] Inn T., *Semiconductor Nanostructures, Quantum States and Electronic Transport*, Oxford University Press, Oxford UK (2010).
- [72] Wang Z.L., *Nanostructures of Zinc Oxide, materials today*, 7 26-33 (2004).
- [73] Yamane H., Kobayashi M., *J. Appl. Phys.* 83 4862 (1998).
- [74] Sato H., Minami, S. Takata T., Yamada T., *Thin Solid Films* 236 27 (1993).
- [75] Kitao M., Izawa K., Urabe K., Komatsu T., Kuwano, Yamada S., *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 6656 (1994).
- [76] Granqvist C.G., *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, New York, , p. 339 (1995).
- [77] Hotovy I., Huran J. , Spiess L. , *J. Mat. Sci.*, 39, I7, pp 2609-2612 (2004).
- [78] Xuping Z., Guoping C., *Thin Solid Films* 298 53 (1997).
- [79] Wang L., Zhang Z., Cao Y., *J. Ceram. Soc. Japan* 227 Ž . 101 (1993).
- [80] Fujii E., Tomozawa A., Fujii S., Torii H., Takayama R., *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 L328 (1996).
- [81] Maruyama T., Arai S., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 30 257 (1993).
- [82] Ben-dor L., Druilhe R., Gibart P., *J. Cryst. Growth* 2425 172 (1974).
- [83] Sugimoto K., Seto M., Tanaka S., Hara N., *J. Electrochem. Soc.* 140 1586 (1993).
- [84] Yeh W., Matsumura M., *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 6884 (1997).
- [85] Barquinha P., Martins R., Pereira L., Fortunato E., *Transparent Oxide Electronics: From Materials to Devices*, John Wiley & Sons, (2012).
- [86] Fortunato E., Barquinha P., Martins R., *Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances*, *Advanced Materials*, 24 2945-2986 (2012).
- [87] Ohta H., Hosono H., *Transparent oxide optoelectronics*, *Materials Today*, 7 42-51 (2004).
- [88] Calnan S., *Applications of Oxide Coatings in Photovoltaic Devices*, *Coatings*, 4 162-202 (2014).
- [89] Zhang Y., Liu Z., Zang D., Feng L., Che X., Li Y., *Optical and Electrical Properties of Magnetron Sputtering Deposited CuAl-O Thin Films*, *International Journal of Antennas and Propagation*, 2012 (2012).
- [90] Zaien M., Ahmed N.M., Hassan Z., *Fabrication and Characterization of an n-CdO/p-Si Solar Cell by Thermal Evaporation in a Vacuum*, *International Journal of Electrochemical Science*, 8 6988 – 6996 (2013).
- [91] Vanaja K.A., Ajimsha R.S., Asha A.S., Jayaraj M.K., *p-type electrical conduction in α -AgGaO₂ delafossite thin films*, *Applied Physics Letters*, 88 212103 (2006).

- [92] Zou Y.S., Wang H.P., Zhang S.L., Lou D., Dong Y.H., Song X.F., Zeng H.B., Structural, electrical and optical properties of Mg-doped CuAlO₂ films by pulsed laser deposition, *RSC Advances*, 4 41294-41300 (2014).
- [93] Barquinha P., Martins R., Pereira L., Fortunato E., *Transparent Oxide Electronics: From Materials to Devices*, John Wiley & Sons, (2012).
- [94] Lim S.H., Desu S., Rastogi A.C., Chemical spray pyrolysis deposition and characterization of p-type CuCr_{1-x}Mg_xO₂ transparent oxide semiconductor thin films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 2047-2056 (2008).
- [95] Hsin-Chun L., Jo-Ling L., Chun-Lung C., Chi-You L., W. Gwo-mei, Preparation of nano-powders of p-type transparent conductive copper aluminum oxide by co-precipitation method, in: *Nanoelectronics Conference, INEC 2008. 2nd IEEE International*, pp. 485-488, (2008).
- [96] Ren Y., Zhao G., Zhang C., Chen Y., Preparation of CuAlO₂ thin films with high transparency and low resistivity using sol-gel method, *J Sol-Gel Sci Technol*, 61 565-569 (2012).
- [97] Xiong D., Zeng X., Zhang W., Wang H., Zhao X., Chen W., Cheng Y.B., Synthesis and Characterization of CuAlO₂ and AgAlO₂ Delafossite Oxides through Low-Temperature Hydrothermal Methods, *Inorganic Chemistry*, 53 4106-4116 (2014).
- [98] Park N. et al, *Electronic Supp. Mat. (ESI) for J. Mat. Chem. "C"* (2013).
- [99] Nina V. Kaneva, Dimitre T. Dimitrov*, Ceco D. Dushkin, *Applied Surface Science* 257 8113–8120 (2011).
- [100] Valle G.G., Hammer P., Pulcinelli S.H., Santilli C.V., *Journal of the European Ceramic Society* 24 1009–1013 (2004).
- [101] <https://www.arduino.cc/en/Main/ArduinoBoardUno>
- [102] <http://html.alldatasheet.com/html-pdf/82833/FAIRCHILD/LM7805/405/1/LM7805.html>
- [103] <http://robocraft.ru/files/datasheet/28BYJ-48.pdf>
- [104] <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/uln2003a.pdf>
- [105] <http://www.suncormotor.com/Products/1468325853.html>
- [106] https://www.pololu.com/file/download/a4988_DMOS_microstepping_driver_with_translator.pdf?file_id=0J450
- [107] Ilıcan S., Caglar Y., Caglar M., *J. of Optoelectronics and Adv. Mat.* Vol. 10, No. 10 p. 2578 – 2583 (2008).
- [108] OXIQUM, (2009).
- [109] http://www.estis.net/sites/cien-bo/default.asp?site=cien-bo&page_id=43566974-3B0F-4D35-B4AE-12EF937DE01C
- [110] *Tecnología de los materiales cerámicos*, By Juan Morales Güeto.
- [111] http://www.vaxasoftware.com/doc_edu/fis/coefidilat.pdf
- [112] Extraída de “Electronmicroscopy” de la Universidad ETH de Zurich, <http://www.microscopy.ethz.ch/sem.htm>.
- [113] “Nanostructured ZnO films: A study of molecular influence on transport properties by impedance spectroscopy”, Sappia L.D., Trujillo M.R., Lorite I., Madrid R.E., Tirado M., Comedi D., Esquinazi P., *Materials Science and Engineering B* 200, 124–131 (2015).
- [114] Sandoval C., Marin O., Real S., Comedi D., Tirado M., *Materials Science and Engineering B* 187 21–25 (2014).
- [115] <https://imagej.nih.gov/ij/>
- [116] Shalish I., Temkin H., Narayanamurti V., *Physical Review B* 69, 245401 (2004).
- [117] Jin-Kyu Kang, Shi-Woo Rhee, *Thin Solid Films* 391 57-61 (2001).
- [118] Lupan O. et al. *App. Sur. Sci.* 256 1895 – 1907 (2010).

[119] Adaptación de TEXCA, (2006).

[120]https://es.wikipedia.org/wiki/NFPA_704