



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA
Y TECNOLOGÍA AVANZADA**

**DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN ROBOT
CARTESIANO DE DOS GRADOS DE LIBERTAD
PARA EL PROCESO DE SPRAY PYROLYSIS Y
SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE Cu_xO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA

ING. RANFERI DOMINGUEZ DOMINGUEZ

DIRECTORES DE TESIS

DR. MIGUEL ÁNGEL AGUILAR FRUTIS

DR. JESUS GILBERTO GODINEZ SALCEDO

MÉXICO, D. F. DICIEMBRE 2007





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D. F. el día 28 del mes noviembre del año 2007, el que suscribe Ranferi Domínguez Domínguez alumno del Programa de Maestría con número de registro A050182, adscrito a CICATA-IPN, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis y el Dr. Jesús Gilberto Godínez Salcedo y cede los derechos del trabajo intitulado "Diseño y construcción de un robot cartesiano de dos grados de libertad para el proceso de spray pyrolysis y síntesis de películas delgadas de Cu_xO ", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección ranferi_tea@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Ing. Ranferi Domínguez Domínguez

A mi mama Maria Del Refugio Domínguez Cruz

A mi mejor amiga, apoyo y alegría de estos tiempos Verónica Pérez

A mi hermano Edi Domínguez Domínguez

Por enseñarme a sonar y a estar en Paz a David Jaramillo y Maribel Gutiérrez

Y a todos los que alguna vez confiaron en que lo lograría

Agradecimientos

Al Dr. Miguel Ángel Aguilar frutis, por su dirección en el desarrollo de este trabajo, por sus enseñanzas, por su amistad, apoyo ilimitado y sobre todo por confiar en mí.

Al Dr. Jesús Gilberto Godinez Salcedo, por su dirección en este trabajo y por sus enseñanzas.

A los integrantes del jurado: Dr. José Guzmán Mendoza, Dr. Martín Guadalupe Zapata Torres y Dr. Orlando Zelaya Ángel por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

Al Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora, director y presidente del colegio de profesores del CICATA-IPN.

Al Instituto Politécnico Nacional y a su Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada CICATA-IPN, por el apoyo que me brindaron durante mi estancia en la institución.

Al Dr. Ciro Falcony Guajardo, por las facilidades que me otorgó en los laboratorios a su cargo en el departamento de física del CINVESTAV-IPN.

A Ing. Marcela Guerrero, por su asistencia técnica en las mediciones realizadas en el equipo de XRD.

A Ing. José Refugio López, por su asistencia técnica en las mediciones realizadas en el equipo de Uv- Vis.

A M.C. Miguel Aguilar Méndez, por su asistencia técnica en las mediciones de EDS y SEM.

A la Señorita Leticia Cardona, asistente en la coordinación académica del PTA, CICATA-IPN, por su eficiencia y buen trato.

A mis amigos: Víctor, Marco, Ulises, Julio, Cristian, Israel, Fernando, Mauricio, Norma, Susan, Alejandra, Raúl, Anabel Pérez, Pescador, Octavio, Luís, Nalleli Ferro y Alemán, Citlalli, Dulce, Paola, Paulina, Cecilia, Lorena, Yuritzí, Aldama, Tokunaga, Leonel, Polo y todos lo que se me olvidan, por estar en el momento justo.

Resumen

El presente trabajo de tesis ha sido fundamentado en el cumplimiento de dos metas, la primera el diseño y construcción de un robot cartesiano para apoyar el proceso de spray pyrolysis y la segunda la síntesis de un material semiconductor en su forma de capa delgada como es el Cu_xO que tiene aplicaciones como: dispositivos electrocromicos, sensores de gases y químicos, interruptores ópticos, celdas solares, celdas fotoelectroquímicas y algunas aplicaciones catalíticas.

El prototipo del robot cartesiano de apoyo para el proceso de spray pyrolysis, está diseñado para cumplir funciones de manipulación y transporte del aerosol. Un punto importante de este prototipo es que es el primero en México diseñado específicamente para un proceso de depósito de materiales.

El material depositado en su forma de película delgada se logro gracias a la técnica de spray pyrolysis asistido por ultrasonido y al robot cartesiano ya implementado, la técnica de spray es fácil implementación, bajo costo de montaje y mantenimiento. En este trabajo de investigación se uso como material fuente acetilacetato de cobre y como solvente la dimetilformamida.

Una vez terminada la construcción del robot se implemento en el proceso de spray y se hicieron varias pruebas para determinar su repetibilidad y reproducibilidad sobre sustratos de diferentes tamaños, mismos que sirvieron para la obtención del material semiconductor.

En las películas ya depositadas se determinaron las propiedades ópticas y estructurales. Las películas de Cu_xO resultaron con índices de refracción cercanos a 2.224. La razón de depósito de las películas resulta proporcional a la concentración de las soluciones, obteniéndose razones del orden de 2.1 Å/s. las películas resultaron policristalinas y con una transparencia del 40 a 80% en la región visible del espectro electromagnético en el mejor de los casos.

Abstract

This thesis work has been based on the performance of two goals, the first design and construction of a Cartesian robot for the spray pyrolysis process and the second synthesis of a semiconductor layer as thin as is the Cu_xO which has applications as: electrochromic devices, gas and chemical sensors, optical switches, solar cells, cells fotoelectroquímicas and some catalytic applications.

The prototype robot Cartesian support for the process of spray pyrolysis, is designed for such functions as handling and transportation of spray. An important point is that this prototype is the first in Mexico specifically designed for a process for depositing materials.

Upon completion of the construction of the robot was implemented in the process of spray and took several tests to determine its repeatability and reproducibility on substrates of different sizes, who served for obtaining semiconductor.

In films deposited identified structural and optical properties. The films were Cu_xO with refractive index close to 2,224. The reason for depositing films is proportional to the concentration of the solutions obtained reasons for the order of $2.1 \text{ \AA} / \text{s}$. Films were polycrystalline and with a transparency of 40 to 80% in the region from 40 to 80% in the visible region of the electromagnetic spectrum in the best of cases

Índice

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS	2
CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS.....	3
AGRADECIMIENTOS.....	5
RESUMEN.....	6
ABSTRACT.....	8
ÍNDICE DE FIGURAS.....	11
ÍNDICE DE TABLAS.....	13
INTRODUCCIÓN	14
OBJETIVOS.....	16
OBJETIVOS GENERALES	16
<i>Objetivos particulares</i>	16
JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO.....	18
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES	19
INTRODUCCIÓN A LA ROBÓTICA	19
<i>Elementos importantes de un robot</i>	21
<i>Planteamiento de problemas prácticos</i>	21
FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS	22
<i>Antecedentes de las películas delgadas de óxido de cobre</i>	22
LA TÉCNICA DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO	25
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS	28
CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	28
<i>Ellipsometría</i>	28
<i>Transmisión en el ultravioleta visible (Uv-Vis)</i>	31
CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	32
<i>Difracción de rayos X (XRD)</i>	32
<i>Perfilometría</i>	34
<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	35
<i>Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS)</i>	36
CAPÍTULO 2	37
DETALLES EXPERIMENTALES	37
<i>Descripción del equipo de rocío pirolítico utilizado para el depósito de películas delgadas de Cu_xO</i>	37
<i>Materiales fuente y condiciones adicionales</i>	39
<i>Solutos</i>	39
<i>Solvente</i>	39
<i>Temperaturas de depósito</i>	39
<i>Molaridades</i>	39
<i>Gases de transporte</i>	40
<i>Asistencia de un aerosol de agua</i>	40
<i>Sustratos utilizados, limpieza y preparación</i>	40
<i>Operación del sistema de depósito</i>	41
EQUIPOS UTILIZADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN ÓPTICA, ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE LAS PELÍCULAS	42
<i>Elipsometría</i>	42
<i>Uv-Vis</i>	43
<i>XDR</i>	43
<i>Perfilometro</i>	43
<i>SEM</i>	43
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL ROBOT.....	44
<i>Parte mecánica</i>	44

<i>Esquema total</i>	45
ESQUEMAS POR BLOQUES	46
<i>Base de desplazamiento X</i>	46
<i>Base de desplazamiento Y</i>	47
<i>Diseño y construcción del software y electrónica</i>	49
<i>Programación de VB</i>	49
<i>Rutina de programación para motores a pasos</i>	51
<i>Variables definidas para el control de movimiento</i>	52
<i>Descripción de variables del programa de usuario</i>	54
<i>Subrutina de movimientos del motor</i>	55
<i>Subrutina de tiempo</i>	57
<i>El puerto paralelo</i>	57
<i>EL puerto paralelo del PC</i>	59
<i>Fabricación del circuito impreso</i>	60
CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ESTRUCTURAL DEL ÓXIDO DE COBRE (Cu_xO)	62
<i>Elipsometría</i>	62
<i>Espectroscopia de ultravioleta-visible Uv-Vis</i>	66
CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	72
<i>Difracción de rayos X (XDR)</i>	72
<i>Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Perfilometría</i>	76
<i>Composición química de las películas (EDS)</i>	79
CONCLUSIONES	81
<i>En el robot</i>	81
<i>En el óxido de cobre Cu_xO</i>	81
SUGERENCIAS Y TRABAJO A FUTURO	82
REFERENCIAS	84
APÉNDICES	89
<i>Apéndice A tabla de Propiedades de materiales</i>	89
<i>Apéndice B dibujos del robot</i>	90
<i>Apéndice C código fuente</i>	94

Índice de figuras

Ilustración 1 Estructura monoclinica del CuO.....	24
Ilustración 2 Estructura cúbica del Cu ₂ O.....	25
Ilustración 3 Sistema de rocío pirolítico ultrasónico.....	27
Ilustración 4 Diagrama de funcionamiento de un elipsómetro.....	30
Ilustración 5 Espaciamiento interplanar.....	33
Ilustración 6 Difractómetro de rayos X.....	33
Ilustración 7 Perfilometro.....	34
Ilustración 8 Esquema del microscopio electrónico de barrido SEM.....	36
Ilustración 9. Esquema simplificado del sistema de rocío pirolítico asistido por ultrasonido.....	37
Ilustración 10 Dibujo isométrico de la estructura mecánica completa que comprende:.....	45
Ilustración 11 Base de desplazamiento X.....	47
Ilustración 12 Base de desplazamiento Y.....	49
Ilustración 13 Mesa XY.....	50
Ilustración 14 Motor a pasos.....	51
Ilustración 15 Secuencia de habilitación de bobinas.....	51
Ilustración 16 GENERAL.....	53
Ilustración 17 Diagrama de conexión DB25.....	58
Ilustración 18 Símbolo de un CI Mosfet.....	59
Ilustración 19 diagrama PCB de la interfaz.....	61
Ilustración 20 Materiales para CI.....	62
Ilustración 21 Índice de refracción de las películas de CuxO depositadas sobre vidrio.....	64
Ilustración 22 Razón de depósito de las películas de CuxO a diferentes concentraciones.....	66
Ilustración 23 Espectros Uv-Vis de las películas de Cu _x O depositadas con una molaridad 0.0062.....	67
Ilustración 24 . Espectro Uv-Vis de las películas de CuxO depositadas con una molaridad 0.0031.....	68
Ilustración 25. Espectro Uv-Vis de las películas de Cu _x O depositadas con una molaridad de 0.0015.....	68
Ilustración 26 Espectros del % T para películas de CuxO depositadas con 0.0062M a temperaturas de 400 (S2), 475 (S3) y 550 °C (S4).....	70
Ilustración 27 Espectros del % T para películas de CuxO depositadas con 0.0031M a temperaturas de 400 (S6), 475 (S7) y 550 °C (S8).....	71
Ilustración 28 Espectro del % T para películas de CuxO depositadas con 0.0015M a temperaturas de 400 (S9), 475 (S10) y 550 °C (S11).....	71
Ilustración 29 . Patrón de difracción de rayos X obtenidos para películas CuxO, molaridad 0.0062 a temperaturas de 400 (S14), 475 (S13) y 550 °C (S24).	74
Ilustración 30 Patrón de difracción de rayos X obtenidos para películas CuxO, molaridad 0.001562 a temperaturas de 400, 475 y 550 °C.....	75
Ilustración 31 Morfología superficial de las películas de CuxO depositadas con una concentración de 0.0062 M a temperaturas de (S14)400, (S13)475 y (S15)550 °C.....	77
Ilustración 32 Morfología superficial de las películas de CuxO depositadas con concentración de 0.0031 M a temperaturas de 400, 475 y 550 °C.	77
Ilustración 33 Morfología superficial de las películas de CuxO depositadas con concentración de 0.001562 mol a temperaturas de 400, 475 y 550 °C.....	78

Ilustración 34 Películas depositadas con el robot de varios tamaños.....81

Índice de tablas

Tabla 1 Índice de refracción, espesor y razón de depósito de las películas de CuxO depositadas sobre vidrio con diferentes concentraciones de Cu(acac) y con la adición de agua.....	63
Tabla 2 Estimación del ancho de banda prohibido en las películas de CuxO que fueron depositadas a diferentes concentraciones.....	69
Tabla 3 Relación de muestras de rayos X.....	74
Tabla 4 Estimación de la rugosidad en las películas de CuxO que fueron depositadas a diferentes concentraciones.....	78
Tabla 5 Relación muestras porcentaje peso atómico.....	79

Introducción

La competencia a nivel mundial entre las industrias es cada vez más fuerte y es por eso que hasta la más pequeña de ellas tendrá que incrementar su nivel de automatización para competir.

Disminuir los costos de producción e incrementar la calidad no son los únicos dos problemas que resuelve la automatización, además evita realizar trabajos peligrosos o dañinos para el ser humano y facilita el trabajo en lugares y ambientes hostiles. De esta manera es posible disminuir los accidentes tan comunes que existen, normalmente actividades de alto riesgo y que producen grandes pérdidas económicas además de poder conservar la salud de los trabajadores evitando el trabajo en ambientes hostiles tales como: cambios bruscos de temperatura, exceso de humedad o inhalación de vapores y gases peligrosos.

En México es necesario apoyar la investigación y el desarrollo de proyectos de automatización para la industria y los centros de investigación. México no puede depender solo de la tecnología extranjera, ya que esta es muy cara, solo crea dependencia, y además es tecnología que se puede desarrollar en México. Existe un considerable retraso en la tecnología mexicana; sobre todo en el área de automatización, por eso son importantes los proyectos enfocados hacia esta área.

Los robots son sistemas mecánicos que se utilizan en los procesos de automatización. El fin último de éstos es realizar alguna tarea específica con la mínima ayuda del hombre; lo que por supuesto no significa que las maquinas replacen al ser humano, por el contrario, pueden ayudarlo a producir mas, mejor y en forma mas económica. Ejemplos muy variados de robots van desde una banda transportadora hasta el sistema automático más complejo; todos entran en la

categoría de robots. Una forma de automatizar es el desarrollar un robot diseñado para una tarea específica, por ejemplo, una maquina que haga cortes sobre una lámina de acero, otra que haga los barrenos sobre la misma lámina y otra que la doble. En este proceso se utilizaron tres maquinas robots para lograr un producto. Este es el nivel de automatización mas común y mas utilizado en el mundo desde hace muchos años, pero, ¿Qué tal si un solo robot hiciera las tres tareas?, entonces se podrían tener tres robots desarrollando tales actividades y la producción se incrementaría al triple, lo que significa que los costos se reduzcan a la tercera parte. Por ejemplo, quizá este robot pueda producir el triple, pero si cuesta cinco veces mas que las maquinas convencionales, porque solamente lo hacen en Alemania, entonces puede resultar no costeable y no resulta conveniente este tipo de automatización; por lo que se preferiría la producción convencional. Este es tal vez, el principal motivo del retraso de las industrias en México¹.

Es necesario invertir en proyectos de automatización para crear tecnología mexicana ya que de lo contrario México se convertirá en un país maquilador con tecnología extranjera y mano de obra barata, como ocurre con Taiwán, China, Indonesia, etc. Estos países son esclavos de las grandes potencias tecnológicas y no tienen reconocimiento como países de alta tecnología, sino como países maquiladores¹.

Para centrar mas la problemática tenemos que mencionar que existen muy pocos robots, diseñados para realizar tareas específicas, como es el deposito de materiales y son inexistentes, hasta donde se sabe, en el caso de la técnica de deposito de roció pirolítico en México. Por esta razón se pretende realizar la primera implementación dentro del CICATA Legaría de un robot con características únicas para apoyar el proceso de deposito de películas delgadas usando la técnica de roció pirolítico.

De esta forma, los intereses principales para implementar un robot dentro del proceso de rocío pirolítico son: a) incrementar el área de depósito, ya que actualmente está reducida a $\approx 1 \text{ cm}^2$, y con el robot se tendrá un alcance de 30 x 50 cm., b) lograr mayor uniformidad en las películas, un aumento de la calidad, y por último pero de igual importancia c) ahorrar tiempo y esfuerzo.

En este trabajo se da también cabida a la síntesis de películas delgadas de óxido de cobre. Es conocido que el saber las propiedades físicas de los materiales obtenidos por diferentes procesos de crecimiento e incluso de los que se encuentran de manera nativa en la naturaleza nos sirven para saber que aplicación pueden tener. Ahí es donde surge la necesidad de investigar para que sirven algunos materiales en su forma de película delgada, ya que su importancia se ha incrementado durante los últimos 50 años y seguirá en aumento al encontrarse para ellas nuevas aplicaciones.

Objetivos

Objetivos generales

- Hacer un análisis detallado de la técnica rocío pirolítico, y con ello determinar las necesidades de diseño del robot.
- Diseñar y construir un robot de apoyo al proceso de rocío pirolítico.
- Fabricar y caracterizar películas delgadas de óxido de cobre para su eventual aplicación en áreas de interés tecnológico.

Objetivos particulares

- Diseñar y construir los sistemas mecánicos para el robot.

- Diseño y fabricación de la interfaz entre la computadora y el robot.
- Diseño y elaboración del software de control.
- Establecer las condiciones experimentales apropiadas para obtener películas delgadas de óxido de cobre utilizando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico en conjunto con el robot ya implementado.
- Caracterizar desde el punto de vista óptico y estructural las propiedades de las películas delgadas de Cu_xO .

Partiendo de los objetivos de este trabajo, este se realizará en dos partes; la primera será la construcción del robot que a su vez estará dividida en una pequeña reseña histórica de la robótica, diseño y construcción mecánica del manipulador, diseño y construcción de la interfaz, diseño del software de control y pruebas y resultados; la segunda parte que es la obtención de películas delgadas de Cu_xO se dividirá en antecedentes de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico que es la que se utilizó en la obtención del Cu_xO de este trabajo, se exponen algunas propiedades ópticas y estructurales de este material reportadas. Se da también una introducción a algunas de las técnicas utilizadas en la caracterización de materiales en película delgada. También se presentan los detalles experimentales involucrados en la obtención de las películas delgadas de Cu_xO . Se muestran resultados y se hace una discusión de los mismos. Se presentan las conclusiones y algunas recomendaciones para trabajos futuros.

Justificación del trabajo

Se tiene la necesidad en el laboratorio de películas delgadas de un robot para asistir la deposición de películas delgadas de diferentes tipos. Como ya fue mencionado, con la asistencia del robot se tendrían los siguientes beneficios:

- Ahorro de tiempo y esfuerzo.
- Lograr la implementación de obtener películas delgadas en áreas grandes y con buena uniformidad.
- Conocer las propiedades ópticas y estructurales de películas de Cu_xO cuando se sintetizan estas por medio de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico a partir de fuentes orgánicas.

Capítulo 1 Antecedentes

Introducción a la robótica

En los albores de la humanidad los hombres descubrieron que piezas de madera o de hueso podían servir como herramienta o elementos de caza; este hecho se puede considerar como el comienzo de la tecnología¹⁴, es decir el ser humano fabrica una herramienta porque desea utilizarla para un problema en específico, por lo tanto, la evolución de la tecnología, es la consecuencia natural de la planeación y solución de problemas. Dicho desarrollo ha producido grandes beneficios al ser humano, como pueden ser: el hombre ha aumentado su fuerza muscular gracias a las maquinas, la computación ha aumentado su poder mental, los sentidos del hombre se han visto ayudados gracias a sistemas y dispositivos electrónicos; un ejemplo claro es el robot.

Tanto los americanos como los japoneses crearon una clasificación general, de los cuales son similares en algunos puntos. Estas clasificaciones son¹⁴:

- Robots inteligentes: son sistemas mecánicos conectados a una computadora, capaces de relacionarse con su medio ambiente, es decir, autoprogramables con la ayuda de sensores, además de tomar decisiones.
- Robots con control por computadora: son similares a los anteriores, con la diferencia que no tienen el software y sensores suficientes para relacionarse con el medio que los rodea.

- Robots de aprendizaje: se limitan a producir movimientos constantes gracias a la intervención de un operador, una memoria o ambos.
- Manipuladores: son sistemas con multifunciones, debido al sencillo sistema de control, pueden manejarse de distintas maneras; ya sea manual, cuando el operador controla directamente al manipulador, o de secuencia variable, cuando pueden modificarse sus tareas, lo cual solo se acepta en Japón, no así en E. U. ni Europa.

Como sucede en el área de la computación, también es el caso de los robots, mientras van evolucionando van creando sus propias generaciones. Tenemos tres tipos de generaciones¹⁴:

- La primera es el robot industrial tradicional, el cual se limita a repetir los movimientos que se le han enseñado.
- La segunda, robots que adquieren datos de su entorno y son capaces de relacionarse con su alrededor.
- La tercera, tienen un contacto mas profundo con su área de trabajo y llegan a tomar decisiones complejas por si solos.

Elementos importantes de un robot

La configuración básica de un robot esta compuesta de tres sistemas importantes: la parte mecánica, el control y los elementos sensitivos.

Todos estos elementos intervienen en una parte significativa para el buen funcionamiento del motor, las partes mecánicas son: elementos rígidos, elementos de agarre o sujeción y sistemas motrices, que en unión componen lo que es el cuerpo del robot.

El cuerpo del robot no puede funcionar si no tiene un buen sistema de control. El sistema de control tiene la función de almacenar información que determine la posición del robot en su memoria, realizar una interfaz entre el robot y la computadora.

Planteamiento de problemas prácticos

Hay distintos problemas en los que se puede enfocar un robot. El robot que se describe en este trabajo tiene diversas aplicaciones, como lo son: transporte, pintura, alimentación de herramientas en un proceso de maquinado, ensamble, en fin, donde se necesite de movimientos continuos. La gran diversidad de aplicaciones se debe gracias a la flexibilidad del diseño.

Fabricación y caracterización de películas delgadas

Los semiconductores en su forma de película delgada son muy importantes en campos como la microelectrónica y la nanoelectrónica. Ellos son útiles sobre todo en el desarrollo de circuitos integrados, así como en sistemas convencionales de conversión de energía.

Para obtener películas delgadas existen diferentes tipos de procesos: los físicos, los químicos y los híbridos. Dentro de los físicos podemos citar los que usan descarga incandescente de plasma, evaporación, haces moleculares, erosión catódica, entre otras más.

El depósito de vapor químico, la epitaxia en fase de vapor de compuestos metal-orgánicos, sol-gel, el baño químico, el rocío pirolítico, entre otros son considerados métodos químicos para el depósito de películas.

Un ejemplo de los procesos que utilizan métodos híbridos es el depósito de vapor químico asistido por plasma.

Antecedentes de las películas delgadas de óxido de cobre

El elemento químico de símbolo Cu, con número atómico 29, es uno de los metales de transición e importante metal no ferroso. Su utilidad se debe a la combinación de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas, así como a sus propiedades eléctricas y su abundancia². El cobre es una promesa como material de interconexión para circuitos integrados de semiconductores de alta integración (ultralarge semiconductor integrated circuit, ULSI) o como una memoria de acceso aleatorio dinámico (DRAM) de gigabits⁶.

El cobre forma en combinación con el oxígeno forma dos tipos de óxido. El óxido cúprico CuO y el óxido cuproso Cu_2O . Estos son usados como pigmento en cerámicas para producir azul, rojo, y verde (y a veces gris, rosa o negro). También se usa ocasionalmente para suplemento dietario en animales con deficiencia de cobre.

El interés por el óxido de cobre como semiconductor comenzó con la invención del rectificador de Grondhal^{74, 75} en 1920. Muchos otros trabajos de caracterización sobre óxido de cobre se dieron en 1930 y 1940. En 1970 dos programas paralelos sobre óxido de cobre para aplicaciones en celdas fotovoltaicas comenzaron.

El Cu_2O y CuO son considerados semiconductores tipo-p. Se sabe que el band gap óptico del CuO y del Cu_2O se encuentran en un intervalo de 1.3 a 2.32 eV. Siendo^{4, 5, 17, 19, 20, 21, 60, 55, 54} de 1.32 eV para el CuO y de 2 a 2.32 eV para el Cu_2O . Las películas de Cu_2O son reportadas por su alta transparencia, con una ligera apariencia amarilla y absorción con longitud de onda por debajo de los 600nm. Por otro lado, el CuO absorbe fuertemente en todo el espectro visible y tiene una apariencia oscura.

Las aplicaciones para las películas de óxido de cobre incluyen dispositivos electrocrómicos⁵, aplicaciones fotovoltaicas^{76, 57, 77}, como sensores^{56, 78} químicos, interruptores ópticos⁷⁹, celdas solares^{80, 58, 61}, celdas foto electroquímicas⁸¹, aplicaciones catalíticas⁸², aplicaciones electrónicas⁶⁴, es usado también para soldar aleaciones de cobre³.

Varios métodos se han usado para crecer películas delgadas de óxido de cobre, como son oxidación térmica^{8, 9, 60, 58}, electrodeposición y oxidación anódica^{8, 58, 66}, sputtering^{4, 10, 54, 65, 19, 55}, por radiación infrarroja⁶⁴, baño químico⁵⁶, evaporación

térmica¹¹, spray pyrolysis^{70, 83}, deposición química^{67, 61, 84}. En algunas técnicas de crecimiento que involucran altas temperaturas se ocasiona una rápida oxidación del cobre y esto provoca el crecimiento de películas no uniformes. Algunos métodos de crecimiento a bajas temperaturas proveen un buen control del crecimiento y de uniformidad en películas delgadas de cobre^{12,13}.

Algunos materiales reportados como fuente para obtener películas delgadas de óxido de cobre, son: Nitrato cúprico $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Hidróxido cúprico $\text{Cu}(\text{OH})_2$, acetilacetonato de cobre⁸³ $\text{Cu}(\text{acac})$, Carbonato cúprico CuCO_3 ^{3, 47}, Acetato monohidratado⁷⁰ $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O})$, sulfato de cobre^{57, 61} CuSO_4 , entre otros.

Se ha reportado que el CuO tiene una estructura monoclinica¹⁶, ilustración 1, los valores de sus parámetros de red y los ángulos que describen su estructura son: $a = 4.6837\text{Å}$, $b = 3.4226\text{Å}$, $c = 5.1288\text{Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.54^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

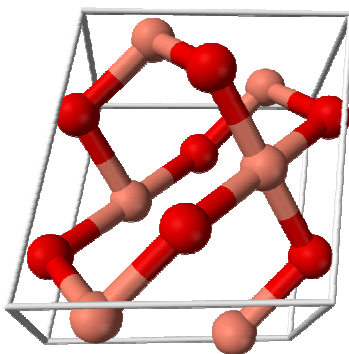


Ilustración 1 Estructura monoclinica del CuO .

Por su parte el Cu_2O tiene una estructura cubica¹⁶, el valor de su parámetro de red es $= 4.267\text{Å}$, ilustración 2.

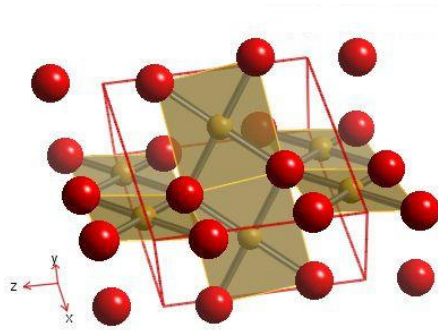


Ilustración 2 Estructura cúbica del Cu_2O .

El Cu_2O presenta un índice de refracción que varía desde 2.730 a 2.460 en un intervalo de longitud de onda de 400 a 760 nm respectivamente⁵.

Mediante sputtering reactivo¹⁷ se ha encontrado que las películas de Cu_2O presentan resistividades del orden de 43 $\Omega\text{-cm}$. El Cu_2O sintetizado por spray pyrolysis¹⁸ presenta resistividades del orden de 100 $\Omega\text{-cm}$.

El Cu_xO tiene aplicaciones como semiconductor en dispositivos optoelectrónicos, celdas solares y sensores, por citar algunas^{19, 20, 21, 31, 41, 42, 44}.

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico

Las necesidades cada vez mayores de materiales en forma de películas delgadas han dado lugar a la aparición de múltiples técnicas de depósito. Ninguna técnica puede considerarse como la mejor; cada cual tiene sus ventajas y sus inconvenientes, ya sea en su realización práctica o en la calidad de las películas obtenidas. El método de Spray pyrolysis es una técnica de depósito que se desarrolló a finales de los 70's^{15, 37}. Este método permite la obtención simple y a bajo costo de

las películas delgadas adherentes, homogéneas y de muy buenas propiedades físicas.

La técnica de rocío pirolítico consiste en depositar películas delgadas sobre un sustrato (vidrio, cuarzo, silicio, alumina, granate, grafito, metales y aleaciones, etc.) caliente (entre temperaturas de 300 a 600 °C), a partir de la pirolisis del aerosol de una solución química^{40, 43}. Generalmente los solventes se escogen en función del compuesto fuente (compuestos órgano metálicos y sales minerales) y debe permitir obtener soluciones de concentración superior a 0.02 mol/l, e inferiores a 0.5 mol/l. También es aconsejable que los solventes no sean fácilmente inflamables. Los más usuales son: metanol, etanol, butanol, acetilacetona, dimetilformamida¹⁵. El empleo del aire o nitrógeno, son usados como gases de arrastre del aerosol que es transportado hacia una superficie caliente (el sustrato). En la ilustración 3 se muestra un diagrama esquemático típico de un sistema de rocío pirolítico ultrasónico. Este sistema ha sido usado para la obtención de películas delgadas de metales nobles, sulfuros, óxidos entre otros, todos en película delgada³⁶.

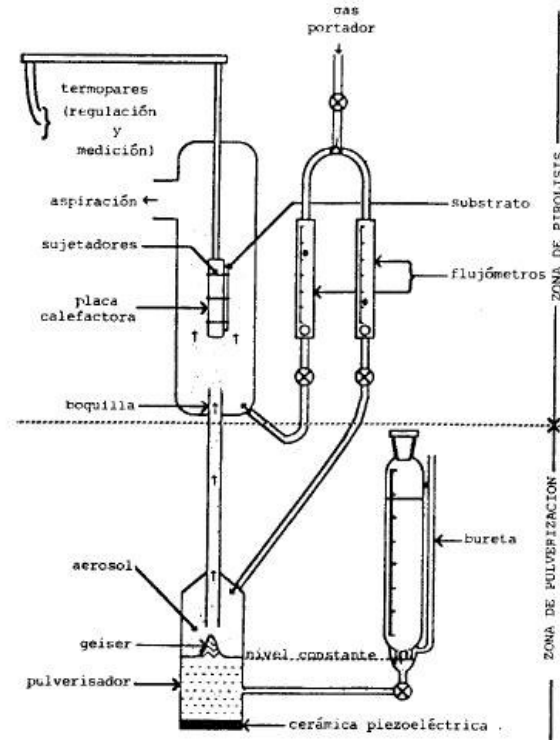


Ilustración 3 Sistema de rocío pirolítico ultrasónico.

El mecanismo que se usa para generar un aerosol es localizar un intenso haz ultrasónico hacia la superficie libre de un líquido. Esto forma un geiser y, al mismo tiempo, como resultado de los efectos de cavitación dentro del líquido y de las vibraciones en su superficie, se produce un aerosol. Las propiedades de este último dependen de la naturaleza del líquido y de la frecuencia e intensidad del haz ultrasónico.

La formula de Kelvin establece la relación entre la longitud de onda (λ) de las vibraciones engendradas en la superficie del líquido y la frecuencia de excitación ultrasónica (f):

$$\lambda^3 = \frac{2\pi}{\delta f}$$

Siendo “ t ” la tensión superficial del líquido y “ δ ” su densidad. El diámetro de las gotas en el aerosol resulta ser proporcional a la longitud de onda de las vibraciones en la superficie del líquido. De tal modo que, el tamaño de las gotas en el aerosol, así como la cantidad de este, dependen de la naturaleza del líquido, de la frecuencia y de la potencia empleada.

La reacción pirolítica es favorecida por la temperatura a la cual se encuentra el sustrato; la temperatura en la superficie del sustrato debe ser lo más homogénea posible, ya que este es un factor determinante en el crecimiento uniforme de las películas. Al entrar en contacto el aerosol con el sustrato caliente, los solventes se evaporan y los materiales resultantes se depositan en el sustrato.

En el depósito de rocío pirolítico la rapidez de depósito depende de los siguientes parámetros: a) la temperatura del sustrato; b) velocidad de arrastre del aerosol hasta el sustrato c) distancia entre la boquilla que transporta el aerosol y el sustrato d) concentración de la solución y el e) solvente utilizado.

Técnicas de caracterización de películas delgadas

Caracterización óptica

Elipsometría

La elipsometría es una técnica óptica no destructiva para realizar mediciones precisas de espesores e índice de refracción en películas delgadas⁴⁹. Esta técnica se basa en la medida de los cambios de estado de polarización de un haz de luz incidente cuando se refleja en la superficie de una muestra. La elipsometría tiene como característica una alta sensibilidad al estado de la superficie, pudiéndose

detectar mediante esta técnica la presencia de finas capas de unos pocos Å de espesor sobre la superficie de un material. Esto puede resultar un inconveniente a la hora de determinar las constantes ópticas del material con gran precisión cuando se trabaja con semiconductores, pues estos materiales al estar en contacto con el aire forman una capa de óxido cuyas constantes ópticas y espesor son difíciles de determinar. Los usos de la elipsometría son variados, pues es útil para estimar u conocer los espesores de las capas delgadas. Proporciona información de la porosidad y rugosidad de las capas delgadas. Tiene la ventaja de poder ser utilizada después o durante la deposición de las capas^{28, 29, 30, 39}. Los tipos de muestras en que se aplica son también amplios; se le usa en metales, semiconductores, aislantes, ya sea en forma de bulto o en forma de película delgada sobre un sustrato determinado. Las muestras deben en general ser razonablemente planas y tener una reflexión especular del haz incidente²⁸. Las limitaciones es que puede operar en longitudes de onda generalmente visibles (350 - 700 nm), en el cercano IR y cercano al ultravioleta.

Las mediciones de interés en elipsometría son generadas debido a la interferencia de las componentes del haz de la luz incidente que son reflejados de manera múltiple en la interfase sustrato-película^{23, 28, 29, 30}. La ilustración 4 se muestra el principio de operación de un elipsómetro de nulos. Aunque hoy en día se puede trabajar con elipsómetros más modernos basados por ejemplo en la determinación de los parámetros de Stokes. En el elipsómetro de nulos, un láser envía un haz de luz monocromática no polarizado. Mediante el empleo de un polarizador la luz se transforma en linealmente polarizada. Un compensador (retardador) cambia la luz linealmente polarizada por luz polarizada elípticamente. Los ángulos de P (polarizador) y C (compensador) pueden ajustarse a cualquier estado de polarización variando de lineal a circular. La luz elípticamente polarizada se refleja

en la muestra y se convierte en luz polarizada linealmente, este haz pasa a través del analizador, que es similar al polarizador, y el ángulo de A es ajustado para la salida mínima del fotodetector.

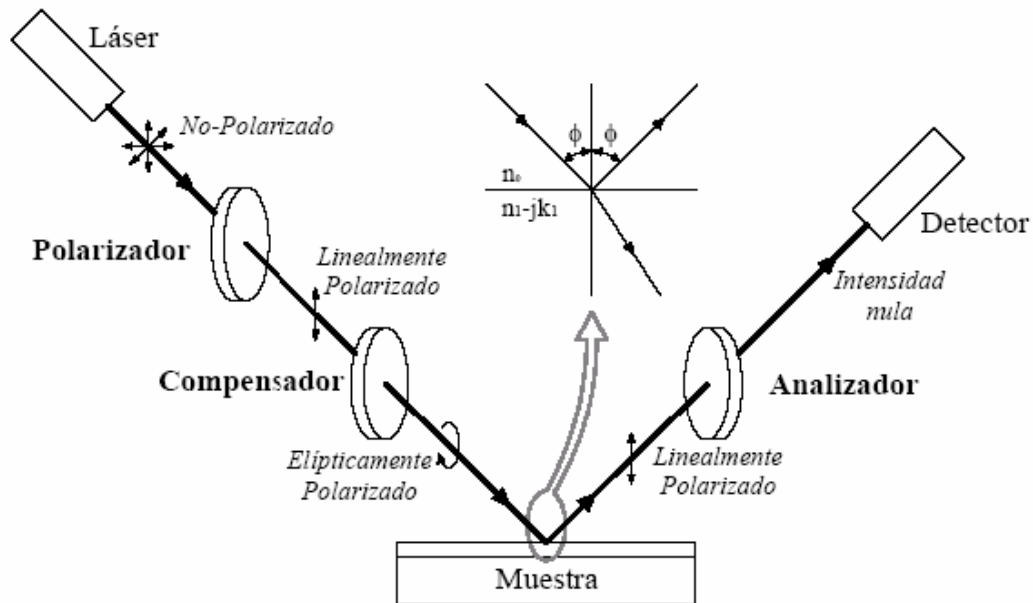


Ilustración 4 Diagrama de funcionamiento de un elipsómetro

La polarización de la luz se describe por la amplitud y la fase relativas de los componentes del campo eléctrico en el perpendicular de la dirección (s) y el paralelo (p) al plano de la incidencia

$$E_p = A_p \cos(\omega t + \delta_p)$$

$$E_s = A_s \cos(\omega t + \delta_s)$$

Utilizamos a menudo éstos para definir los coeficientes de reflexión:

$$r_p = E_p^r / E_p^i \text{ y } r_s = E_s^r / E_s^i$$

En la ellipsometría se definen los ángulos elipsométricos Psi y Delta:

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s}$$

$$\tan \Psi = \frac{A_2' / A_3'}{A_2^i / A_3^i}$$

$$\Delta = (\delta_2' - \delta_3') - (\delta_2^i - \delta_3^i)$$

Algunos parámetros experimentales son el ángulo de la incidencia y la longitud de onda de la luz. En cuanto al análisis de datos, es necesario considerar el índice de refracción del medio ambiente (aire) y los parámetros ópticos del substrato cuando una película se haya depositada sobre este.

Transmisión en el ultravioleta visible (Uv-Vis)

La absorción óptica en el rango del ultravioleta visible (Uv-Vis) es un método no destructivo ampliamente utilizado que da también información de las propiedades ópticas de los materiales. La espectroscopia de absorción es una técnica que mide e interpreta los cambios de la radiación electromagnética cuando esta interactúa con el material. Es conocido que en la región visible y ultravioleta existen cambios que involucran a las energías electrónicas de los átomos o moléculas⁴⁵.

Cuando una onda electromagnética de longitud de onda definida incide sobre un sólido o sustancia sufrirá una absorción. La fracción de la radiación absorbida depende de la naturaleza del material y del espesor de la muestra. La intensidad de la luz incidente está representada por I_0 , la intensidad del haz transmitido por I y el espesor de la muestra por t . la absorción o densidad óptica (D.O) de un material se

define como $A = D.O. = \log \frac{I_o}{I}$. La intensidad de I haz transmitido depende del espesor y las características del material y está relacionado con la con la intensidad del haz incidente por la expresión $I = I_o \exp(-\alpha t)$, donde α es el coeficiente de absorción, obteniendo $\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{I_o}{I}$, la cual de puede expresar como $\alpha = \frac{2.302}{t} \log \frac{I_o}{I}$ y finalmente como $\alpha = \frac{2.302}{t} A$. Donde la absorción A es una función de λ . Cuando el espesor t se expresa en cm, α tiene unidades de cm^{-1} .

Un espectrofotómetro de Uv-Vis grafica la absorbancia o densidad óptica de la muestra en función de la longitud de onda del haz incidente. Las relaciones entre α y la energía del fotón incidente $h\nu$ para las transmisiones permitidas esta dada por la expresión siguiente: $\alpha h\nu = C(h\nu - E_g^d)^{1/2}$ para transiciones directas o bien por medio de la relación $\alpha h\nu = C(h\nu - E_g^i)^2$ para las indirectas. Aquí C es una constante y E_g^d es el ancho de banda prohibida. De esta forma, para determinar gráficamente el ancho de banda prohibida directa es necesario graficar $(\alpha h\nu)^2$ ó $(\alpha h\nu)^{1/2}$ contra la energía del fotón²².

Caracterización estructural

Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X es una técnica útil aplicada a la ciencia de los materiales en general. A través de ella es posible determinar estructuras cristalinas, distancias interplanares, identificación de fases. Es necesario que las muestras donde se aplique esta técnica sean al menos policristalinas y presentes en una

cantidad mínima de 0.001 de gramo^{28, 29, 35, 38}. El fenómeno de la difracción ocurre cuando se satisface la ley de Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$. La ilustración 5 muestra estos parámetros físicos en relación con la ley de Bragg.

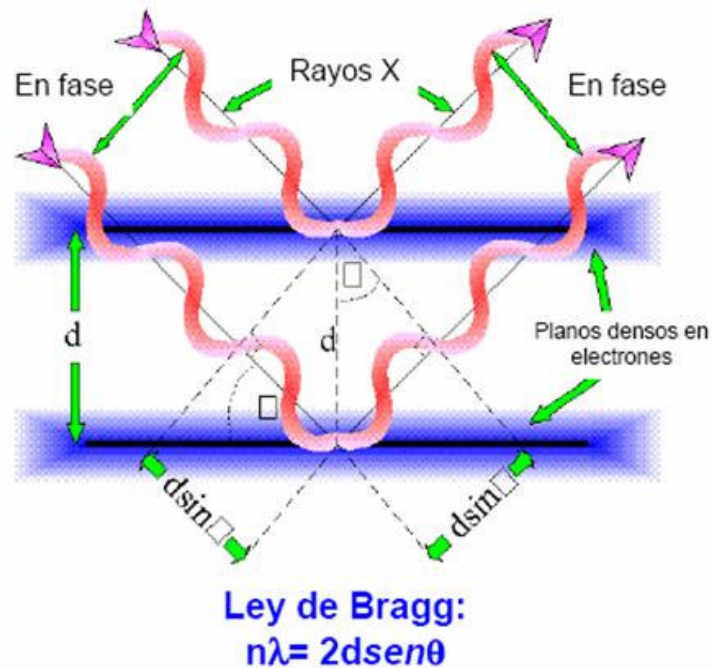


Ilustración 5 Espaciamiento interplanar

En la ilustración 6 podemos ver un diagrama de bloques de un difractómetro de rayos X.

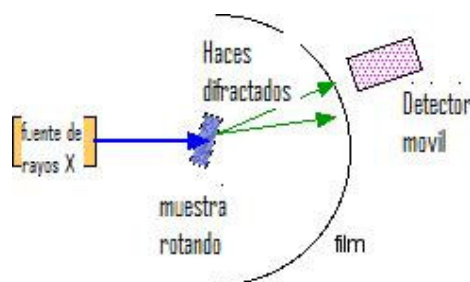


Ilustración 6 Difractómetro de rayos X

Cuando se trata de películas delgadas, se presenta un problema debido al poder de penetración de los rayos X, lo cual implica que con los ángulos de incidencia típicos, la longitud de trayectoria a través de toda la película es tan corta que no se producen haces difractados de suficiente intensidad. Entonces, el sustrato, en lugar de la película, es el que denomina la señal dispersada de rayos X; de este modo, los picos de difracción de películas requieren de tiempos largos de conteo. Para solucionar este problema se recurre a un método llamado de ángulo razante, de modo que la película parece mucho más gruesa al haz de incidencia⁴⁵.

Perfilometría

Un sensor electromagnético detecta el movimiento vertical de la pluma, ya que esta se desplaza horizontalmente a través de la muestra. Ver ilustración 7.

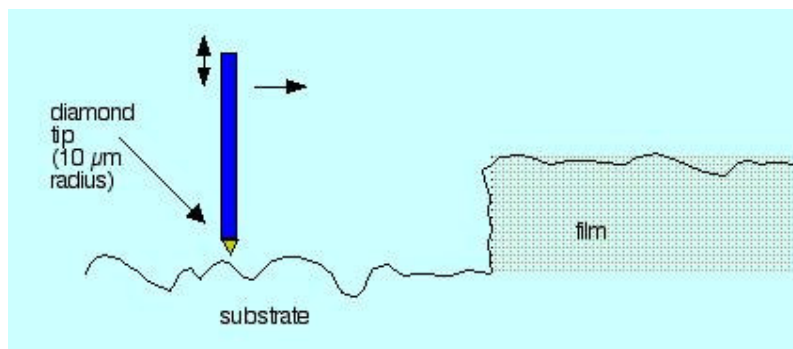


Ilustración 7 Perfilómetro

Mide:

- Espesores de películas
 - Los cambios más comunes son de 200 Å a 65 μ m
 - Resolución vertical de unos 10 Å
- Rugosidad
 - La Resolución horizontal depende de radio de punta

Problema: EL lápiz óptico penetra suavemente las películas

La Rugosidad es una medición a pequeña escala de las variaciones en la altura de una superficie física.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El desarrollo del microscopio electrónico de barrido comenzó en los años 50, traído por los nuevos campos de estudio en las ciencias médicas y físicas, porque permitió la examinación de una gran variedad de especímenes. Como en cualquier otro microscopio, su objetivo principal es la amplificación ^{28, 29, 32, 33}. El SEM está diseñado para el estudio directo de las superficies de objetos sólidos. Un haz de electrones es producido en un filamento metálico caliente. Una vez que el haz de electrones incide sobre una muestra, otros electrones llamados secundarios son expulsados de ella. Un detector recoge los electrones secundarios y los convierte a una señal que se envía a una pantalla de visión. El proceso es similar a la que se tiene en una televisión ordinaria, produciendo una imagen ^{32, 33, 38}. Ver ilustración 8

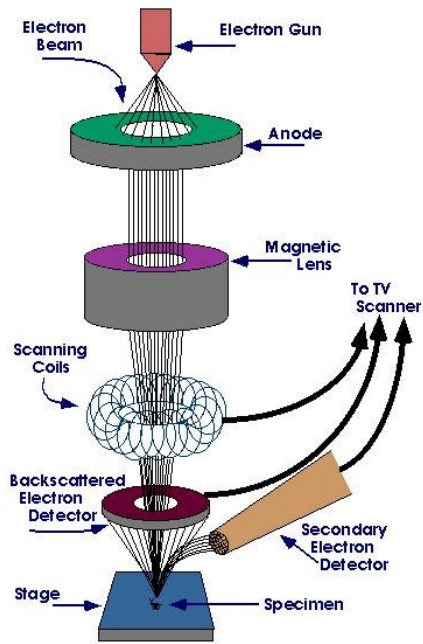


Ilustración 8 Esquema del microscopio electrónico de barrido SEM

Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS)

Los rayos X pueden ser utilizados también para determinar la composición química elemental^{50, 51}. El análisis por EDS es en muchos casos una herramienta del SEM. El haz electrónico excita los niveles electrónicos de los átomos con la consecuencia de ocurrir la emisión de rayos X característicos de cada elemento. A través de ellos es posible hacer un análisis de la composición de una muestra. Este método posee una gran rapidez de análisis y funciona adecuadamente para algunas aplicaciones. Son estas razones que hacen que el análisis por EDS se utilice muy comúnmente^{28, 34, 35,}

Capítulo 2

Detalles experimentales

Descripción del equipo de roció pirolítico utilizado para el depósito de películas delgadas de Cu_xO .

La ilustración 9 muestra un esquema del sistema de roció pirolítico utilizado en el presente trabajo.

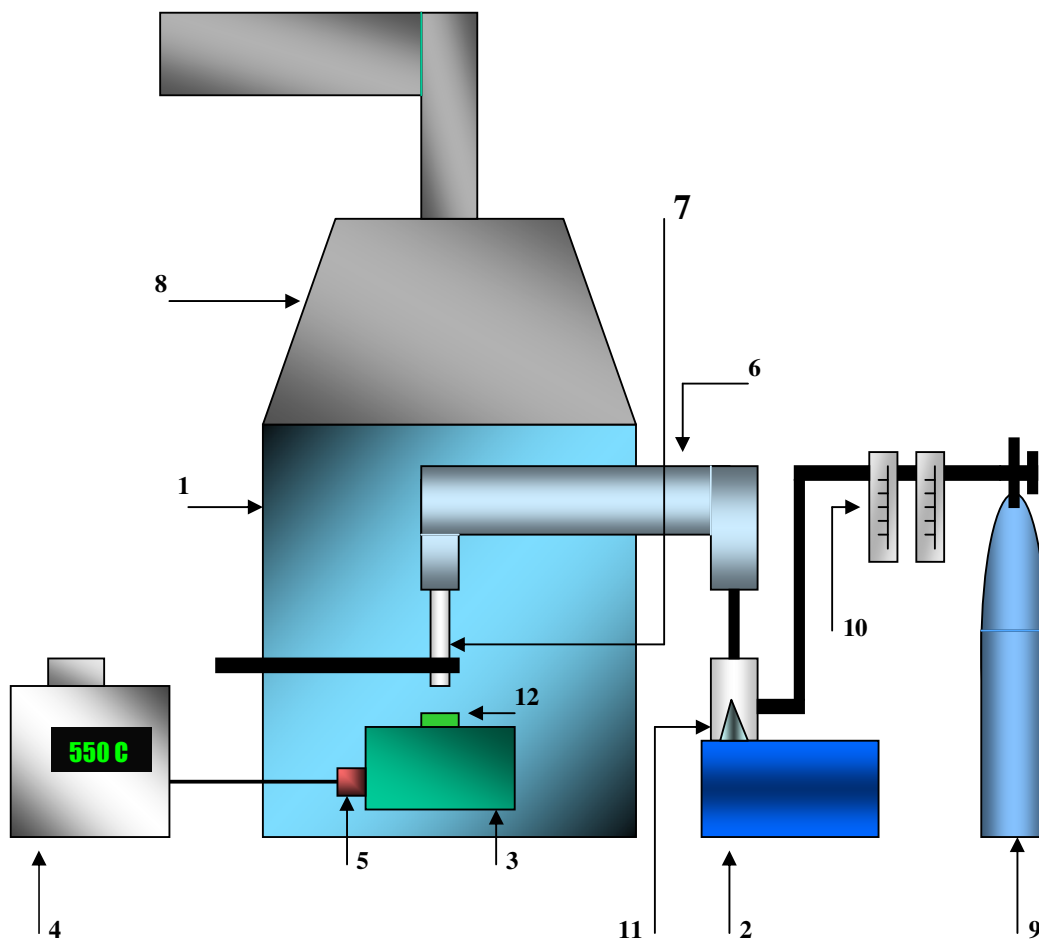


Ilustración 9. Esquema simplificado del sistema de roció pirolítico asistido por ultrasonido.

El sistema consiste en las siguientes partes:

- Un compresor de aire o tanque de aire comprimido que provee el gas de transporte.
 - Medidores de flujo.
 - Generadores de ultrasonido que operan a 800 KHz.
 - Recipientes contenedores de las soluciones.
 - Una boquilla de vidrio que dirige el aerosol a la superficie del sustrato.
 - Sustratos sobre los cuales se dirigen las películas.
 - Un crisol que contiene estaño fundido y que sirve para elevar la temperatura de los sustratos.
 - Un controlador de temperatura para mantener la temperatura del sustrato a la deseada con una incertidumbre de $\pm 3^{\circ}\text{C}$.
 - Un termopar que mide constantemente la temperatura del baño de estaño, es el dispositivo de retroalimentación de temperatura.
 - Una cámara de acrílico (dimensiones 60x60x80 cm), en donde se encuentran ubicados la mayoría de los elementos anteriores.
 - Un sistema de extracción de gases
- Y con la implementación aportada en este trabajo;
- Un robot cartesiano de dos grados de libertad, este tiene la función de dirigir la boquilla que transporta el spray, siguiendo trayectorias previamente programadas o en control manual.

Materiales fuente y condiciones adicionales.

Los materiales fuente son los compuestos químicos a partir de los cuales se obtiene la solución química de la que se obtiene el aerosol.

Solutos

Para obtener óxido de cobre (Cu_xO), se utilizó acetilacetonato de cobre $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$. Este es un compuesto metal-orgánico cuya fórmula es $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, presenta un peso molecular de 261.7 g y punto de ebullición de 238 – 240 °C. El compuesto utilizado es químicamente puro⁴⁶.

Solvente

Se utilizó como solvente la dimetilformamida cuya fórmula química es $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, con peso molecular⁴⁸ de 73.09 g su punto de ebullición es de 153 °C, tiene una viscosidad de 0.80 MPa y tiene una densidad de 0.95 g/cm³. Este compuesto se utilizó como solvente, ya que obtiene una buena disolución de los solutos²⁶.

Temperaturas de depósito

Para la obtención de óxido de cobre se trabajaron temperaturas de 400, 475 y 550 °C.

Molaridades

Se prepararon soluciones de 1.63, 0.8156, 0.407, g de $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ en un litro de $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$. Lo cual corresponde a las molaridades de 0.0062, 0.0031 y 0.0015, respectivamente. Se utilizaron estas concentraciones porque se observó una buena solubilidad de las sales en el solvente y que las soluciones no quedaban turbias.

Gases de transporte

Como gas de transporte se utilizó aire a velocidades de flujo de 10 litros por minuto.

Asistencia de un aerosol de agua

En trabajos anteriores^{22,45} se reportó que la adición de un flujo de aerosol de agua puede dar lugar a una mejora en las propiedades de las películas, se utilizó un generador ultrasónico alterno para adicionar un aerosol de agua en todos los depósitos.

Sustratos utilizados, limpieza y preparación

En todos los depósitos se utilizaron sustratos de vidrio. Después de ser cortados los sustratos en las dimensiones requeridas y para evitar la presencia de sales iónicas y grasa en ellos, estos fueron sometidos al siguiente procedimiento de limpieza:

- Inmersión en etanol y agitación en ultrasonido en un periodo de tiempo de 5 min.
- Limpieza con agua desionizada.
- Inmersión en acetona y agitación en ultrasonido en un periodo de tiempo de 5 min.
- Limpieza con agua desionizada.
- Inmersión en metanol y agitación en ultrasonido en un periodo de tiempo de 5 min.

- Limpieza con agua desionizada
- Inmersión en etanol y atacado en ultrasonido en un periodo de tiempo de 5 min.
- Limpieza con agua desionizada
- Secado con pistola de nitrógeno seco previo al depósito

Operación del sistema de depósito

La secuencia para la operación del sistema de depósito y la obtención de las películas de Cu_xO fue la siguiente:

- Colocar la solución de partida y el agua en sus respectivos contenedores, sellarlos con su tapa y ajustar el conjunto de mangueras.
- Seleccionar la temperatura del sustrato en el controlador de temperatura.
- Cuando la temperatura del baño haya alcanzado la temperatura esperada y se haya estabilizado, colocar una oblea de silicio sobre el baño de estaño fundido, posteriormente colocar sobre el silicio el sustrato de vidrio.
- Llevar la boquilla del sistema al vértice inferior derecho del sustrato con la ayuda del robot en control manual, posteriormente alimentar al programa de usuario del robot con los valores #ciclos, #s, distancia en "X" y distancia en "Y" y ajustar la velocidad de recorrido. Una vez hecho lo anterior se ejecuta un recorrido de la boquilla sobre el sustrato; si este recorrido cubre toda la superficie del sustrato, entonces terminamos la etapa de ajuste del recorrido. si no lo cubre o se pasa se vuelven a ajustar los valores de #ciclos, #s, distancia en "X" y distancia en "Y" y ajustar la velocidad de recorrido.

- Encender los generadores de ultrasonido
- Permitir el paso del gas de transporte, regular el flujo al valor deseado y ejecutar la secuencia del programa del robot e iniciar el conteo de tiempo del depósito.
- Cuando el robot termine la secuencia programada (varios minutos después), es necesario finalizar el tiempo de crecimiento.
- Suspender el flujo del gas portador
- Apagar los generadores de ultrasonido
- Retirar la muestra que esta sobre la oblea de silicio.

Nota: es importante que la distancia entre el tubo de vidrio (boquilla) y la superficie del sustrato se mantenga constante, para evitar tener una variable adicional en las condiciones de depósito

Equipos utilizados para la caracterización óptica, estructural y eléctrica de las películas.

Elipsometría

Como parte de la caracterización óptica se utilizo un elipsómetro LSE Stokes de marca Gaertner, cuya fuente de luz proviene de un láser de He-Ne de 632.8 nm con una potencia de 4 mW y un diámetro aproximado del haz de 1mm. El ángulo de incidencia para todas las mediciones fue 70°.

Uv-Vis

Las mediciones de absorción y transmisión de las películas de Cu_xO se midieron en un espectrofotómetro de ultravioleta visible modelo Cary 50 de la marca Varian. El espectrofotómetro permite medir en un rango de longitudes de onda de 190-1100 nm.

XDR

Para determinar la estructura cristalina de las muestras se utilizó un difractor marca SIEMENS, modelo D-5000 que emplea la línea $K\alpha$ del cobre (1,541 Å).

Perfilometro

Es un sistema de perfilometría de superficie de la marca Veeco y modelo Dektak³. La resolución vertical de 10 Å y realiza barridos superficiales desde 50 micras y hasta 3 cm.

SEM

Se empleó un microscopio electrónico de barrido de la marca Jeol, modelo 6300LV. El microscopio electrónico de barrido utilizado en este trabajo está equipado con sistema de análisis químico por espectroscopia de rayos X dispersados (EDS), de la marca Oxford. Tanto el microscopio como el sistema de EDS son controlados a través de una interfaz con una computadora.

Capítulo 3 Resultados y discusión

Diseño y construcción del Robot

Parte mecánica

Aquí se analizara la parte mecánica que conforma la estructura principal del robot. La estructura se divide en dos partes principales: el primero es el bloque de desplazamiento en X o base, el segundo el es bloque de desplazamiento en Y, a su vez cada parte esta compuesta de diversas piezas que describiremos en la sección.

El análisis de movimientos del robot es el siguiente: se tiene un motor de pasos que a su vez mueve un eje, a través de una banda, el eje contiene dos poleas y dos bandas, las bandas están sujetas al bloque de desplazamiento Y, y con esto se genera el arrastre en eje X, el bloque de desplazamiento Y tiene un motor de pasos acoplado directamente a una polea, esta se conecta a una banda, y se esta sujeta al carro donde esta colocado el actuador, y con esto se genera el movimiento en Y. En resumen la base de desplazamiento X mueve toda la base de desplazamiento Y, a lo largo del eje X, la base de desplazamiento Y mueve el carro donde esta colocado el actuador.

Todas las piezas de la estructura mecánica se maquinaron en torno, fresa y taladro vertical manuales. El aluminio es el material más utilizado en la estructura por la facilidad para maquinarlo, su resistencia y su peso. Además del aluminio se uso acero inoxidable para algunas piezas como ejes (ver apéndice A). Todos los movimientos rotacionales y traslacionales en los ejes tiene baleros para minimizar la fricción, aumentar la precisión y disminuir el consumo de energía de los actuadores.

Los esquemas correspondientes a la estructura mecánica están hechos con la ayuda del programa de diseño mecánico SolidWorks. En esta sección se presentan los dibujos isométricos de cada parte, su descripción y sus características generales. Las medidas de cada pieza se acotaron rigurosamente en cada una de las vistas correspondientes a cada parte y se presentan en el (apéndice B)

Esquema total

Para tener una visión general de la estructura mecánica del proyecto se muestra en el esquema total los dos bloques principales que lo conforman. Ilustración 10. A continuación se presentan y describen estos bloques en los esquemas por partes

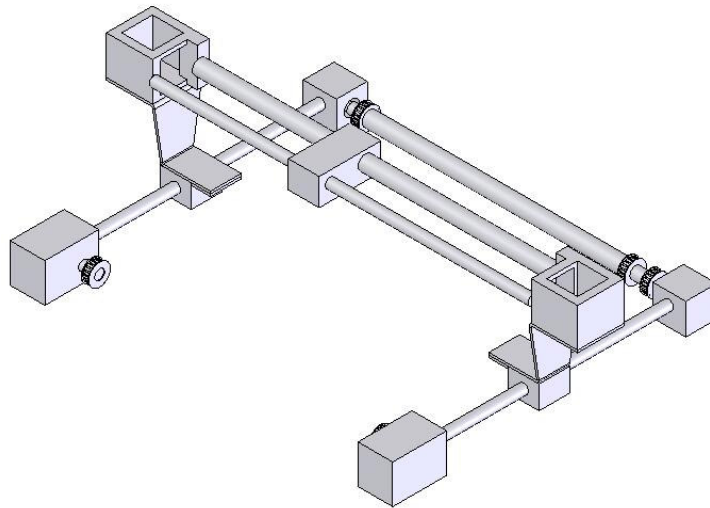


Ilustración 10 Dibujo isométrico de la estructura mecánica completa que comprende:

- 1) Bloque de desplazamiento X**
- 2) Bloque desplazamiento Y**

Esquemas por bloques

Base de desplazamiento X

La base le da la movilidad a la estructura mecánica del proyecto en el eje X. Su estructura principal esta hecha de aluminio y acero inoxidable, esta es el soporte de todo el robot, a su vez se cuenta con dos ejes que permitirán el movimiento del bloque de desplazamiento Y.

El propósito específico del bloque de desplazamiento X es trasladar a todo el sistema de un lugar a otro, a través de dos ejes que determinan de manera específica el recorrido. Este recorrido es en línea recta. La distancia máxima de recorrido para asegurarse que el robot tenga un buen apoyo y no pierda estabilidad, así como, un buen funcionamiento es de 310 mm. De esta manera es posible posicionar el robot en cualquier parte del eje X para realizar una tarea y luego trasladarlo a otra posición para realizar otra tarea.

La tracción de la base la genera un motor de pasos de corriente directa a través de dos poleas y una banda dentada, que mueven un eje, el cual contiene dos poleas mas, con dos bandas y esto se genera el movimiento en X. Existen dos poleas mas que tensan las bandas, estas se encuentran localizadas en los soportes de la estructura. Es posible cambiar el sentido de rotación del motor y por lo tanto dirigir la base en ambos sentidos.

La base de desplazamiento X se representa gráficamente con un dibujo isométrico en la ilustración 11, en este esquema se pueden notar los cuatro soportes de

aluminio, los tres ejes de acero inoxidable, las cinco poleas y la posición que ocuparan las bandas

En el Apéndice B se muestran las vistas inferior, lateral, y frontal de la base de desplazamiento X. En estas se acotaron las medidas mas relevantes y necesarias para posteriores cálculos requeridos por el control. Las acotaciones son rigurosas y con base en mm.

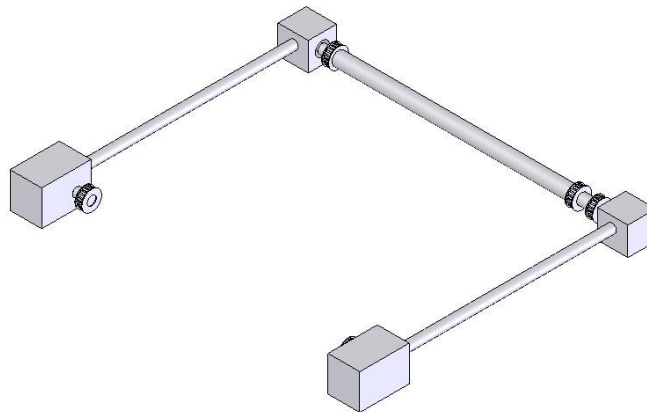


Ilustración 11 Base de desplazamiento X

Base de desplazamiento Y

La bloque de desplazamiento Y le da movilidad a la estructura mecánica del proyecto en el eje Y. Su estructura principal esta hecha de aluminio y acero inoxidable.

El propósito específico del bloque de desplazamiento Y, es trasladar al actuador del sistema de un lugar a otro, a través de dos ejes que determinan de manera específica el recorrido. Este recorrido es en línea recta. La distancia máxima de recorrido para asegurarse que el robot tenga un buen apoyo y no pierda estabilidad, así como, un buen funcionamiento es de 491 mm. De esta manera es posible posicionar el robot en cualquier parte del eje Y para realizar una tarea y luego trasladarlo a otra posición para realizar otra tarea.

La tracción de la base la genera un motor de pasos de corriente directa a través de dos poleas y una banda dentada, que mueven directamente al actuador. Es posible cambiar el sentido de rotación del motor y por lo tanto dirigir la base en ambos sentidos.

La base de desplazamiento Y se representa gráficamente con un dibujo isométrico en la ilustración 12, en este esquema se pueden notar los dos orificios donde corren los ejes en X, y la posición que ocuparan las bandas

En el Apéndice B se muestran las vistas inferior, lateral, y frontal de la base de desplazamiento Y. En estas se acotaron las medidas mas relevantes y necesarias para posteriores cálculos requeridos por el control. Las acotaciones son rigurosas y con base en mm.

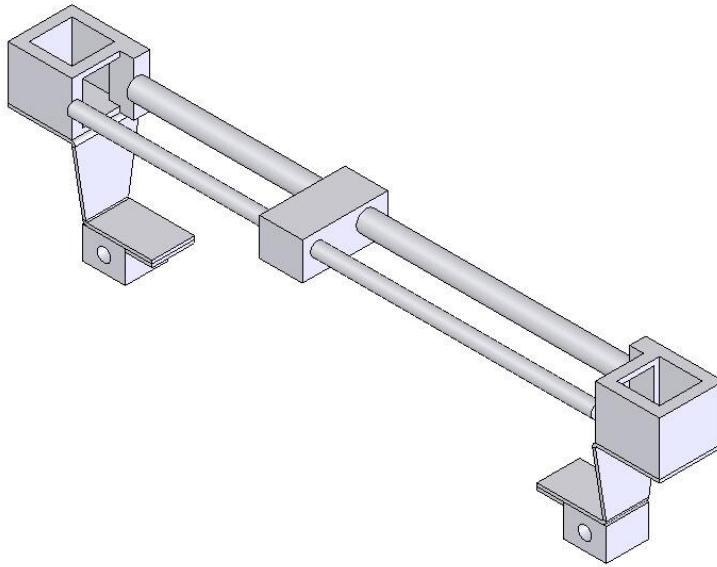


Ilustración 12 Base de desplazamiento Y

Diseño y construcción del software y electrónica

El software de alto nivel que se empleo es Visual Basic, se ha escogido este lenguaje de programación por ser muy flexible en su estructura de programación además de que nos ofrece una interfaz grafica de muy buena calidad.

Programación de VB

La programación que se realizo en el equipo se basa en coordenadas, la mesa XY cuenta con dos ejes (X) y (Y). Ver ilustración 13.

El eje X tiene un dimensionamiento o desplazamiento de 0 a 9000 giros

El eje Y tiene un dimensionamiento o desplazamiento de 0 a 5000 giros

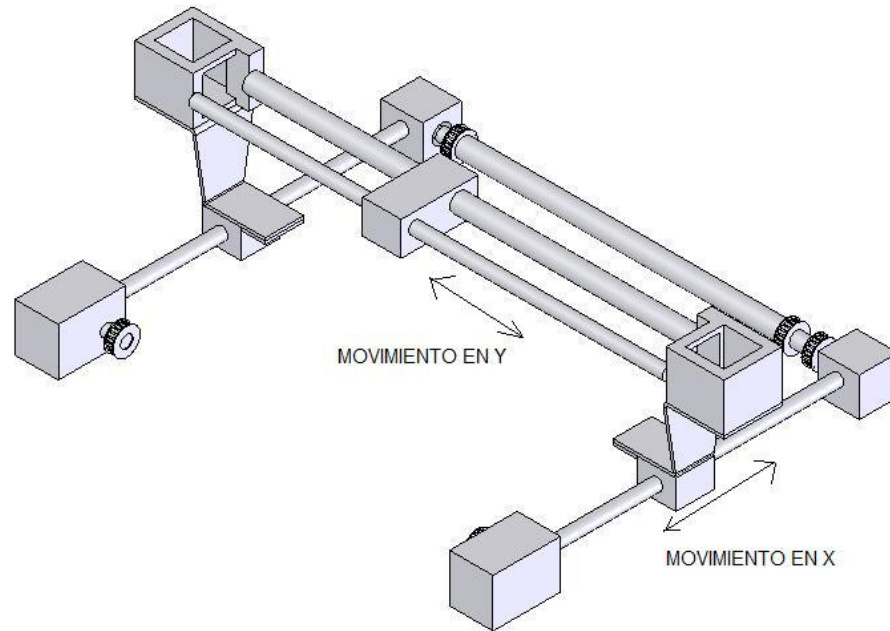


Ilustración 13 Mesa XY

Para controlar los movimientos y ejecutar las secuencias, debemos saber la posición de inicio o punto de origen, dentro del software existen cajas de texto, en las cuales introduciremos las posiciones XY y en ese punto dará inicio la secuencia que debe seguir, dicha secuencia consiste en moverse en forma de zigzag y volver a su punto inicial con una secuencia de repeticiones previamente indicadas en una caja de texto; dentro del software también se grafica en tiempo real los movimientos y el conteo del numero de secuencias o ciclos programados.

Rutina de programación para motores a pasos

Se ha empleado el puerto paralelo para el control de los motores de paso a paso, la interfaz electrónica, así como, diagramas eléctricos se describirán mas adelante, el diseño del software para controlar el movimiento de un motor a pasos es muy sencillo. Dentro del motor existen 4 bobinas que deben se alimentadas de una manera secuencial, con esto hacemos girar al motor, en la ilustración 14 mostramos el contenido interno de un motor a pasos

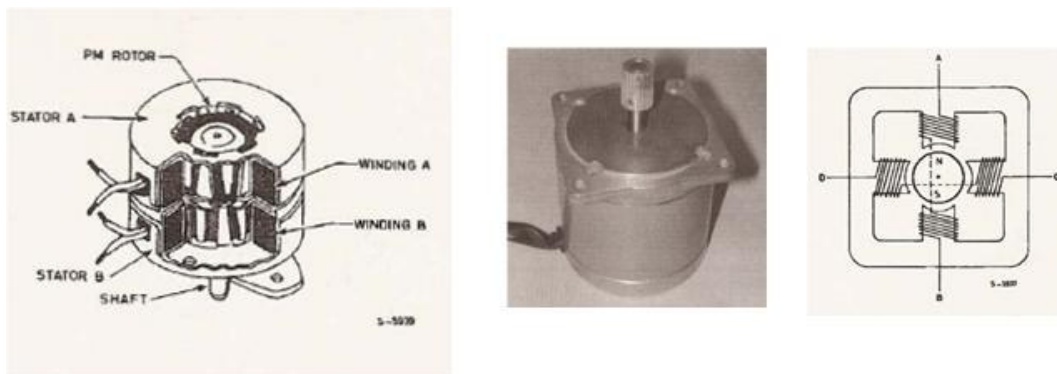


Ilustración 14 Motor a pasos

En la ilustración 15 se muestra la secuencia de habilitación de las bobinas del motor de pasos. Es importante mencionar que los movimientos de estos motores son en grados.

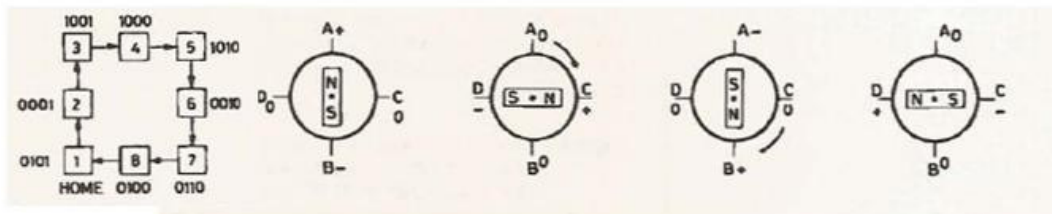


Ilustración 15 Secuencia de habilitación de bobinas

Para controlar el movimiento de un solo eje o motor se deben declarar las variables correspondientes a cada una de las funciones requeridas. Las variables correspondientes al motor o eje se declaran e inician con un valor, Dentro del programa se generaran subrutinas de movimientos de incremento o decremento en los dos ejes. A continuación se muestra las variables declaradas así como la subrutina de movimiento

Variables definidas para el control de movimiento

Todas estas variables deben ser declaradas al inicio del programa para ser más explícitos en GENERAL. Ver ilustración 16.

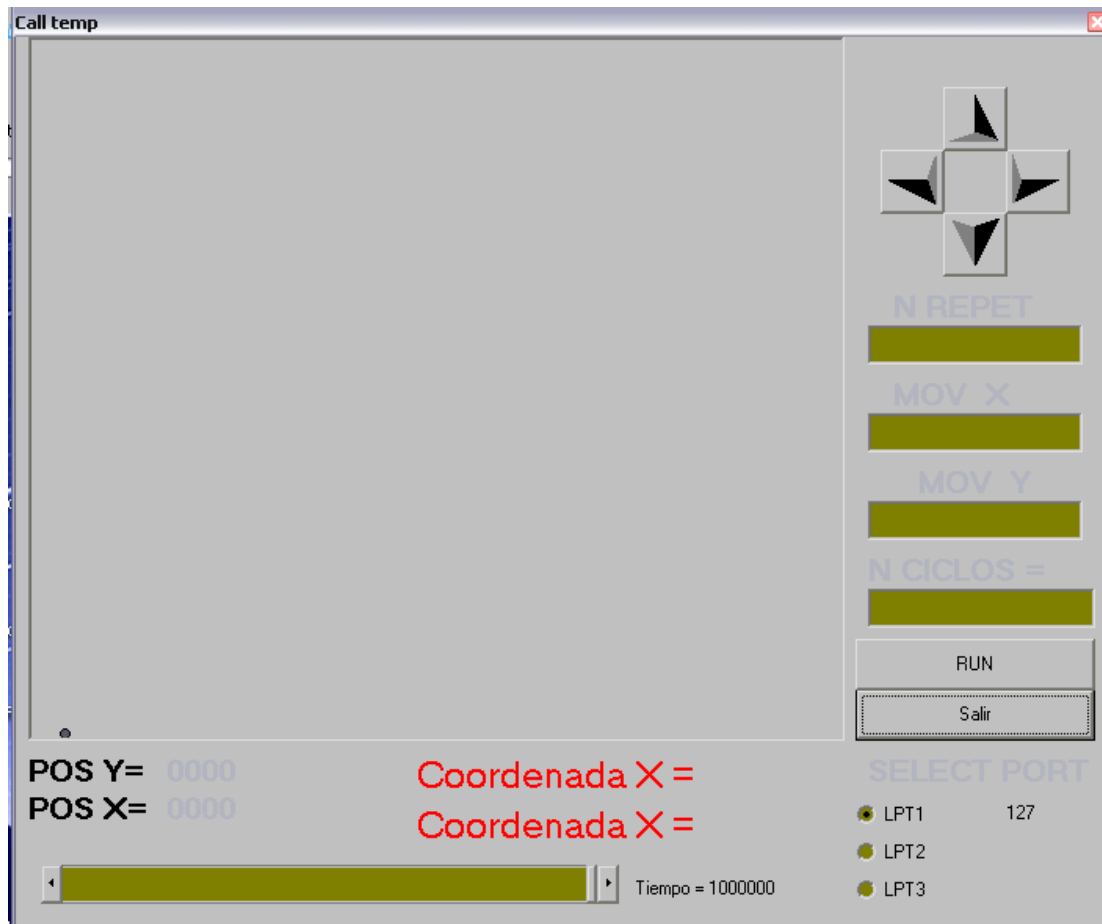


Ilustración 16 GENERAL

Dim paro As Boolean

Dim Port, contx, conty, cont, n, g, d As Integer

Dim tiempo, k, X, Y, a, b, mover, ee As Long

Dim posx As Integer

Dim posy As Integer

Dim nn As Integer

Dim resp As String

Descripción de variables del programa de usuario

Dim paro As Boolean

Con esta variable paramos o iniciamos los movimientos del motor

Dim Port, contx, conty As Integer

Con la variable **Port** asignamos la dirección del puerto paralelo, las variables **contx**, **conty** controla la secuencia del motor

Dim posx As Integer

Con la variable **posx** controlamos el desplazamiento del motor dentro del eje X

Dim posy As Integer

Con la variable **posy** controlamos el desplazamiento del motor dentro del eje Y

Dim x, y As Integer

Con las variable **x**, **y** controlamos la secuencia del motor

Dim Temp As Long

Con la variable **Temp** controlamos la velocidad del motor

Valores numérico de inicio de programa

Contx = 0 Variable con un valor inicial

Conty = 4 Variable con un valor inicial

Port = &H3BC Variable asignada con la dirección del puerto paralelo

PortOut Port, 0	Instrucción para la limpia del puerto paralelo
X = 0	Variable con un valor inicial
Y = 0	Variable con un valor inicial
Posx = 0	Variable con un valor inicial
Posy = 0	Variable con un valor inicial

Subrutina de movimientos del motor

Esta subrutina pertenece a los movimiento de un motor, en realidad son dos tipos de subrutinas una genera el movimiento a la derecha y la otra a la izquierda en este caso explicaremos una sola subrutina.

PortOut Port, 2 ^ (contx)

contx = contx + 1

If contx =4 Then

contx = 0

end if

x=x+1

Label1.Caption = x 'MOV EJE X

Picture1.PSet (x, y)

Call temp

Quando el programa inicia su proceso la variable **contx** tiene un valor de 0 y la primera línea del programa esta en el comando **PortOut Port, 2 ^ (contx)**, esto nos

indica que la variable **contx** será elevado a la 2 dando un resultado literal de 1
ejemplo:

$2^0=1$	salida de datos en el puerto paralelo en binario = 00000001
$2^1=2$	salida de datos en el puerto paralelo en binario = 00000010
$2^2=4$	salida de datos en el puerto paralelo en binario = 00000100
$2^3=8$	salida de datos en el puerto paralelo en binario = 00001000

Estos valores son depositados en el puerto paralelo, quedando en el puerto el valor de 00000001, este valor esta dado en binario, en la segunda línea se encuentra el comando **contx = contx + 1** donde la variable **cont** se incrementa en 1, quedando la variable **contx =1**, posteriormente tenemos el siguiente comando **If contx = 3 Then** este comando esta preguntando si la variable **contx** no a llegado a 4, si no a llegado a 4 sigue el programa saltando al instrucción **x=x+1**, con esta instrucción llevamos el conteo del desplazamiento del eje “**POSICION DEL EJE**”, en caso de la variable **contx** sea igual a 4, lo único que hace es volver a dejarla variable en cero para poder hacer un loop y generar la secuencia y salta a la instrucción **x=x+1**, posteriormente sigue la instrucción **Label1.Caption = x 'MOV EJE X**. Con esta instrucción visualizamos en el software el conteo del desplazamiento del eje, así sabremos donde se encuentra posicionado. Si seguimos analizando el programa la instrucción siguiente seria **Picture1.PSet (b, a)** esta instrucción genera un punto en un objeto de visual Basic y con esto visualizamos la graficación del movimiento en tiempo real. Y por ultimo tenemos la instrucción **Call temp**, con esta instrucción generamos un tiempo de espera para que el motor pueda girar un paso. Y esto vuelve a repetirse constantemente, hasta que el programa haya llegado a su posición dentro del eje. La subrutina del tiempo la mostramos a continuación.

Subrutina de tiempo

Temp=20000000	Variable de tiempo
For ss= 1 to Temp	Instrucción de hacer n veces
Sleep (1)	instrucción de espera de un milisegundo
Next	regresa a For hasta que termine el conteo

Para mayores detalles del código de programación ver Apéndice C.

El puerto paralelo

El puerto paralelo esta situado en la parte trasera de una computadora, este puerto se comunica con el mundo exterior, a través de interfases, ya sea una impresora, scanner, terminales etc. En este caso se conectara un interfaz de potencia para controlar los motores de pasos. El puerto contiene un conector DB25, en este conector existen 25 conectores de los cuales solo utilizaremos 8 pines y con ello formar un puerto de 8 bits, en la ilustración 17 se muestra el diagrama de conexiones del puerto DB25, así como, la interfaz de potencia.

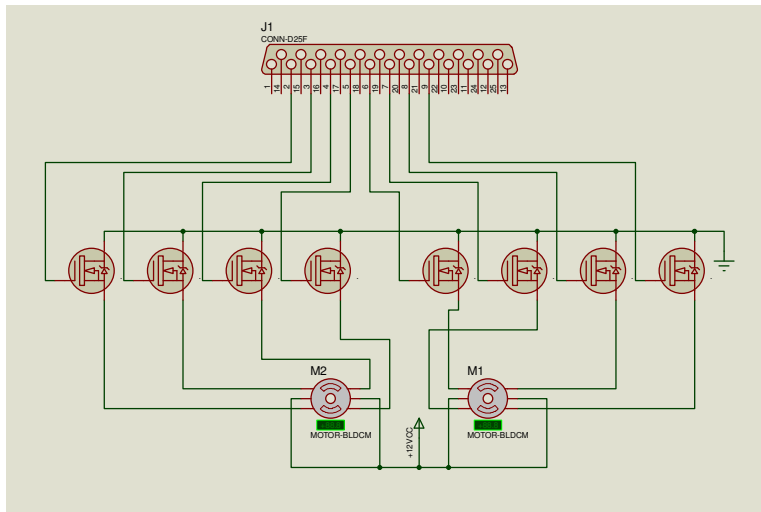


Ilustración 17 Diagrama de conexión DB25

La etapa de potencia funciona mediante CI mosfet, la ventaja que tenemos al utilizar estos dispositivos es la poca disipación de calor, si utilizáramos transistores, la potencia se disiparía en calor, por que un transistor se polariza en su base con corriente y no voltaje y la resistencia que hay entre colector y emisor es muy grande, es por eso que el flujo de electrones es muy poco, por esta acción se genera una disipación en forma de calor, además de que el transistor conduce muy poca corriente. Ilustración 18.

Para polarizar un CI mosfet, no se requiere de corriente, si no de voltaje y si el disparo se hace por voltaje la resistencia entre surge y drain es muy baja, el beneficio es que el flujo de electrones entre D y S es muy alto, ganando altos amperajes de salida hacia los dispositivos, al no generar disipación de calor no requiere de disipadores grandes, la velocidad de conmutación es muy buena.

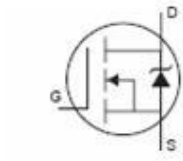


Ilustración 18 Símbolo de un CI Mosfet

El conector DB25 cuenta con un puerto de 8 bits, situados en los pines 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9, la dirección que asume este puerto, es la dirección &H378 por default, para poder manejar este puerto se utiliza una librería **IO.DLL** esta librería contiene la instrucción **PortOut dirección, dato** esta instrucción deposita en el puerto el valor numérico que le demos, solo acepta un valor numérico de 0 a 255 ya que es de 8 bits.

EL puerto paralelo del PC

Internamente tiene 3 registros de 8 bits (direccionados por 3 direcciones de periférico, la LPT, la LPT+1 y la LPT+2, o sea que son 378, 379 y 37A respectivamente, para el LPT1 la dirección (378) se le asigna durante el arranque de la bios, la bios tiene por función revisar todos los puertos que el ordenador posee y guardarlos en una dirección de memoria (0040:0008)

Escribiendo al puerto paralelo

El 0x378 es una dirección de salida, los pines 2-9 (2 bit menos significativo (bms) y 9 Bit Mas Significativo (BMS)) son los encargados de sacar la información en binario. Si ponemos la siguiente sentencia en un programa de visual Basic:

```
Outportb 0x378, 0x0F
```

Estaremos enviando un 00001111 al puerto paralelo. Lo cual significa que en los bits 2-5 habrá 5 V y en 6-9 habrá 0V.

Leyendo del puerto paralelo

La dirección 0x379 es una dirección de entrada. Realmente es usada por periféricos como una impresora para mostrar algún tipo de mensaje, ya sea de error o de preparado. La indicación se hace por voltajes (+5v o 0v), y dependiendo del pin tendrá diferente significado. Por defecto, si leemos de un puerto paralelo obtendremos 0x7F (BMS 01111111). El último 0 es muy importante, por que nos indica que no funciona como el resto de pins. Los otros pins cambian cuando se conectan a masa, en cambio el BMS cambia cuando lo conectamos a 1, esto significa que si no hay ningún pin conectado, interpreta que hay 0 en el Bit Mas Significativo (valor de 128) y que hay un 1 (conectados a +5v) en los consiguientes bits (valor de 64, 32, 16, 8, 4, 2 y 1).

Algunos posibles usos de las lecturas: Conexión de sensores de diferentes tipos (movimiento, calor, luz).

Fabricación del circuito impreso

Para la fabricación del circuito impreso se empleo el programa PROTEL99 con este software se diseña todas las pistas y colocación de piezas, así como, conectores etc., el proceso es muy simple, partimos de un diagrama esquemático previamente diseñado con todas las parte involucradas, posteriormente pasamos el diagrama a un diseño con dimensiones reales, aquí se insertan los componentes para hacer sus conexiones, a estas conexiones las conocemos como TRACKS o pistas. En la ilustración 19 se muestra algunos componentes y los tracks que se han ruteado.

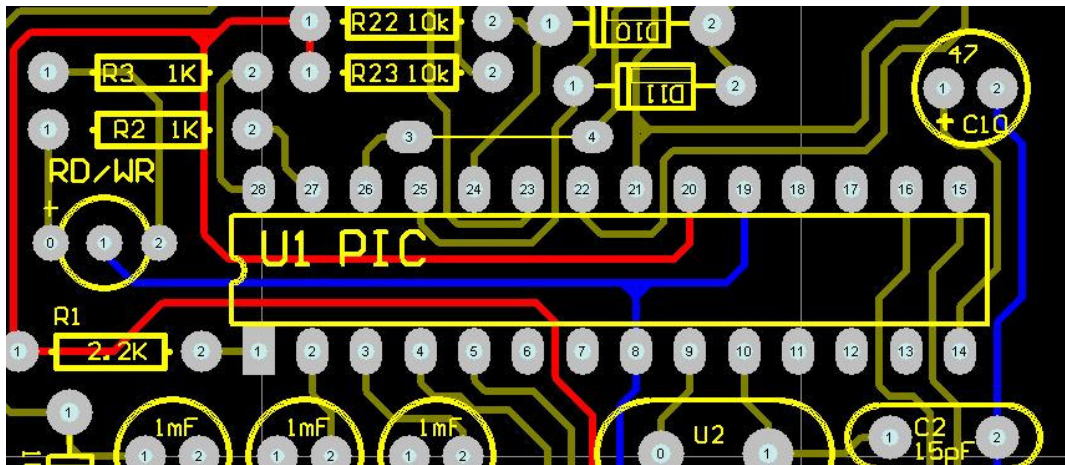


Ilustración 19 diagrama PCB de la interfaz

Una vez diseñado el circuito impreso se pasa a la fabricación del mismo, El método que se utiliza es planchado térmico, ya que no es muy costoso y tiene una calidad de impresión muy buena. El proceso se divide en distintas fases, el de lavado y cortado de la placa fenolica, la placa fenolica se corta con las dimensiones deseadas con segueta cutre etc. esta se debe lavar con una fibra tallando la parte del cobre para remover toda la grasa que exista en su superficie, posteriormente se imprimirá en una hoja de papel especial PNP el circuito sobre la parte porosa con una impresora láser. Se corta la hoja a la medida de la placa, y con la plancha transferimos el toner adherido a la hoja sobre la placa fenolica.

Ya que el circuito se ha transferido al cobre, la colocamos en un recipiente plástico con cloruro ferrico para su ataque químico, el ataque químico quita el cobre no deseado, ya que el proceso de ataque haya terminado lavamos muy bien la placa con mucho agua, y se pasa a la perforación con brocas especiales para circuito impreso, perforamos toda la placa con esta acción terminamos el proceso de

fabricación del impreso. Y por ultimo se ensambla la tarjeta electrónica. En la ilustración 20 vemos los materiales usados para fabricar la tarjeta de control.



Ilustración 20 Materiales para CI

Caracterización óptica y estructural del óxido de cobre (Cu_xO)

Elipsometría

En la Tabla 1 se muestran los valores del índice de refracción, espesores y razones de depósito de las películas de Cu_xO que fueron depositadas sobre vidrio con soluciones molares de 0.0062, 0.0031 y 0.0015 de $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ en N,N-DMF. Todas las muestras fueron depositadas durante un tiempo de 5 minutos. Los depósitos se realizaron con la adición de agua en paralelo de manera simultánea. En trabajos previos realizados en películas delgadas de óxidos de aluminio, itrio^{52, 53}, se ha encontrado que la adición de agua en paralelo durante el depósito conduce a obtener películas más limpias en general y con mayor calidad. Por ejemplo, la cantidad de residuos asociados con la descomposición de los reactivos resulta en menor cantidad.

Las temperaturas de depósito en este trabajo fueron de 400, 475 y 550 °C. La elección de estas temperaturas fue debido a que con ellas la apariencia observada a

simple vista en las películas era de tipo especular. La ilustración 21 muestra el gráfico del índice de refracción de las películas. Debido probablemente al reducido grosor de las películas depositadas con las molaridades bajas, no fue posible determinar este en las muestras S6 y S11. El valor del índice fue en el mejor de los casos el promedio de a lo más tres puntos elegidos al azar sobre las películas.

Tabla 1 Índice de refracción, espesor y razón de depósito de las películas de CuxO depositadas sobre vidrio con diferentes concentraciones de Cu(acac) y con la adición de agua.

Muestra	T _d (°C)	n _f	d (Å)	R _d (Å/s)
0.0062M				
S2	400	2.430 ± 0.016	657±18	2.1 ± 0.1
S3	475	2.124 ± 0.039	1040 ±17	2.9 ± 0.1
S4	550	2.589 ± 0.036	890 ±10	2.5 ± 0.1
0.0031M				
S6	400	---	---	---
S7	475	2.053	447 ± 18	1.0 ± 0.1
S8	550	2.111 ± 0.005	463 ± 19	1.0 ± 0.1
0.0015M				
S9	400	2.126 ± 0.002	446 ± 6	0.6 ± 0.1
S10	475	2.135 ± 0.011	502 ± 5	0.6 ± 0.1
S11	550	---	---	---
Promedio		2.224 ± 0.163		

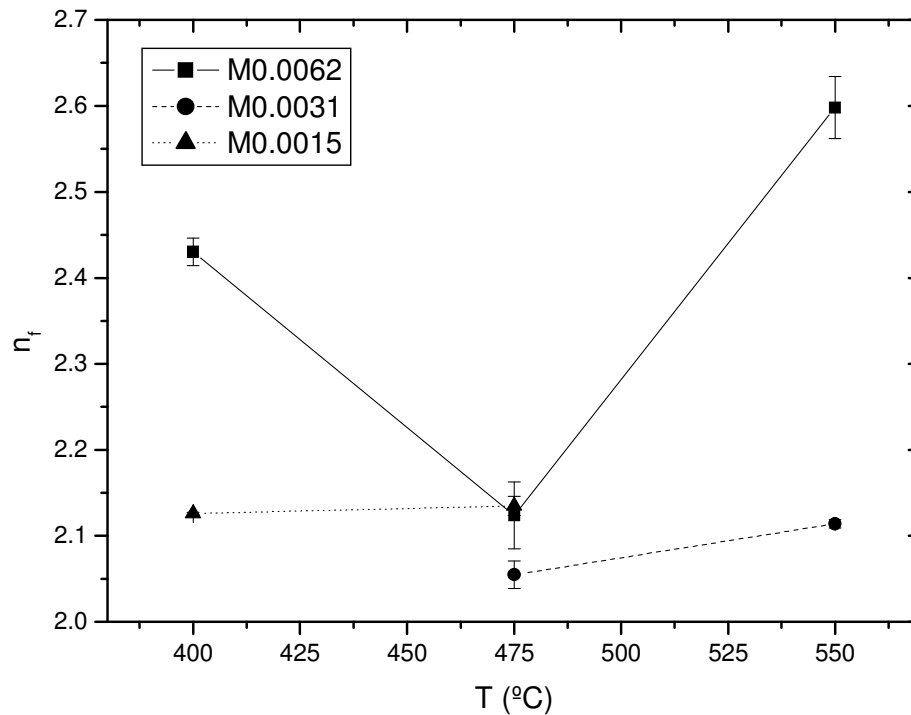


Ilustración 21 Índice de refracción de las películas de CuxO depositadas sobre vidrio.

Los índices de refracción obtenidos en las películas delgadas resultan con un grado de variación que se extiende desde 2.053 hasta 2.589. Al parecer una baja molaridad en la solución de partida conduce a tener una capa con un índice de refracción bajo. En promedio el índice de refracción en las películas resulta en 2.224. Este valor resulta comparable con el valor que han sido reportado en la literatura para el Cu₂O depositado por oxidación térmica y sputtering^{5, 54, 55}. Estos autores obtienen un valor de 2.48 a una longitud de onda de 632 nm, de 2.8 a 3.4 a una longitud de onda de 400 a 800 nm y de 3.4 a una longitud de onda de 706 nm respectivamente. El índice de refracción para las películas de CuO ha sido también medido y resulta de^{54, 55} 2.4 a 3.4 en intervalo de longitud de onda de 400 a 800 nm y 2.8 a una longitud de onda de 700 nm respectivamente, por otra parte otros

investigadores han descubierto la presencia de una bifase⁵⁵ $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$ y esta tiene un índice de refracción de 2.2 a una longitud de onda de 800 nm. Analizando también los trabajos hechos por Drobny, Parreta y Derin podemos ver que los índices de refracción obtenidos de Cu_2O y CuO son ligeramente diferentes unos de otros, pero también podemos apreciar que los espesores de sus películas obtenidas difieren en cantidad, ya que el espesor de las películas de cada uno de ellos es: 1050Å para el Cu_2O y 1200Å CuO de Drobny, de 1.37 μm para Cu_2O y 0.27 μm para CuO de Parreta y 390 Å para Cu_2O de Derin. Siendo los índices de refracción mas bajos los reportados por Derin. Si se comparan estos índices de refracción con los índices de las películas depositadas en este trabajo se puede observar que estas películas se encuentran dentro del rango de las películas de los mostrados por el Cu_2O , o bien el CuO . Sin embargo, no es posible confirmar con este único dato si se tienen películas con alguna fase en particular y/o bien con una mezcla de ellas. Por ello se pretende hacer otro tipo de caracterizaciones que permitan inclinarse hacia algún tipo de fase conseguido en las películas.

Se puede observar en la ilustración 22 que las razones de depósito se incrementan a medida que mayor es la concentración de la solución, aunque en general las tasas de depósito resultan bajas cuando se comparan con otras películas del mismo tipo depositadas por otras técnicas. Esto es probablemente debido a la ley de la acción de las masas que establece que la concentración de las moléculas reaccionantes influyen fuertemente en la rapidez de la reacción²⁶. En el cálculo de la tasa de depósito se asume que estas siguen un comportamiento lineal.

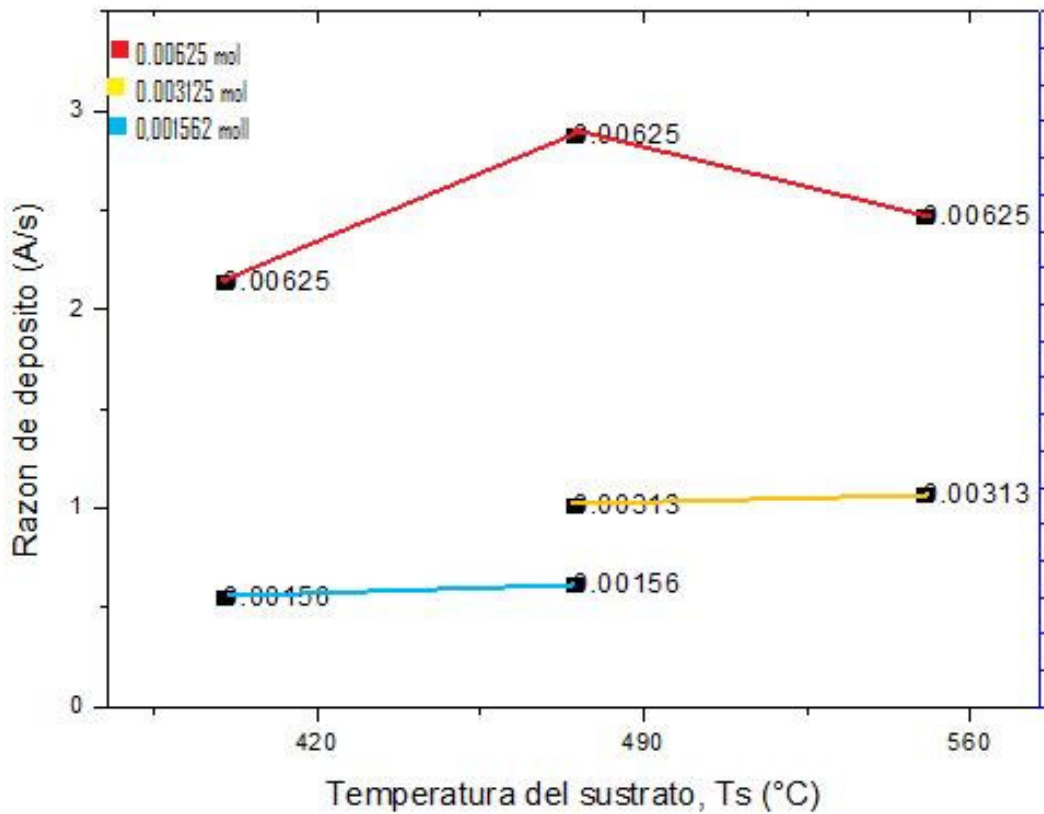


Ilustración 22 Razón de depósito de las películas de Cu_xO a diferentes concentraciones.

Espectroscopia de ultravioleta-visible Uv-Vis

Se muestran a continuación los espectros de Uv-Vis de las muestras de Cu_xO que fueron depositadas. En las ilustraciones 23 a 25 se muestran los espectros de las películas de Cu_xO , para cada molaridad se realiza la comparación de las películas depositadas a las diferentes temperaturas. El valor promedio del ancho de banda prohibido se muestra en la tabla 2. Se presentan además los espectros que muestran el % de transmisión de las películas depositadas en este trabajo.

La extrapolación de la parte lineal de las curvas se llevó a cabo para determinar el corte que da la estimación del ancho de banda prohibida. Se llevan a cabo los gráficos del coeficiente de absorción por la energía del fotón en función de la energía del fotón $[(\alpha h\nu)^{1/2}$ Vs. E].

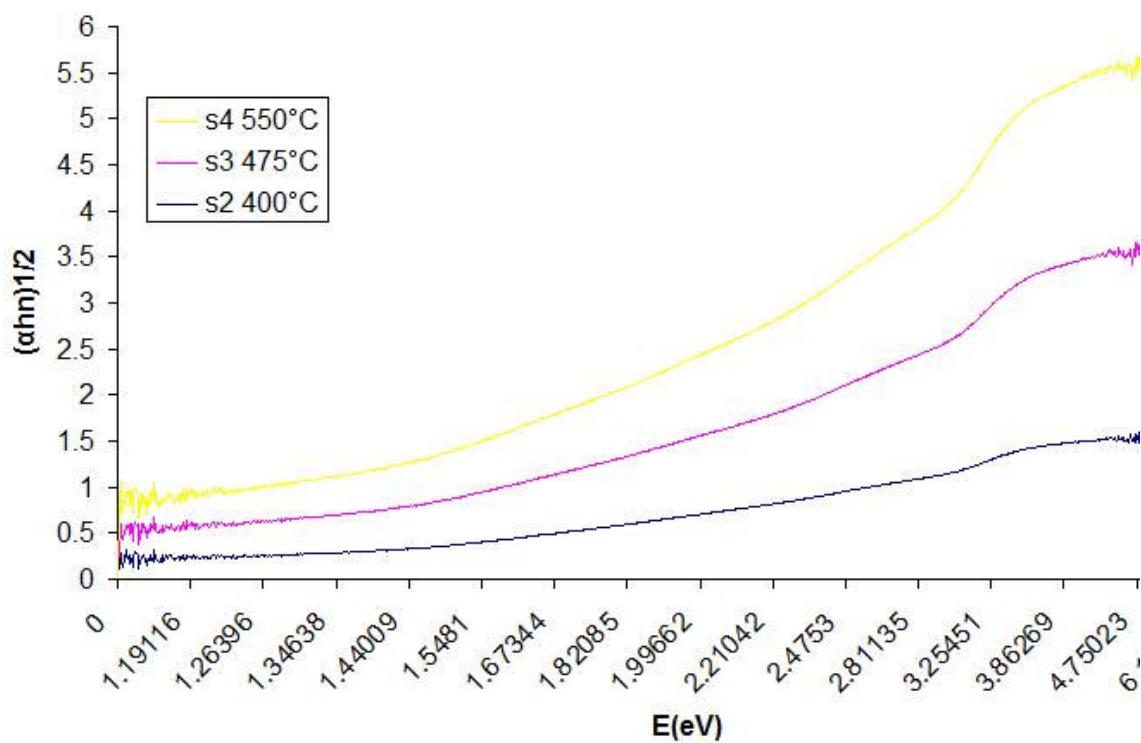


Ilustración 23 Espectros Uv-Vis de las películas de Cu_xO depositadas con una molaridad 0.0062

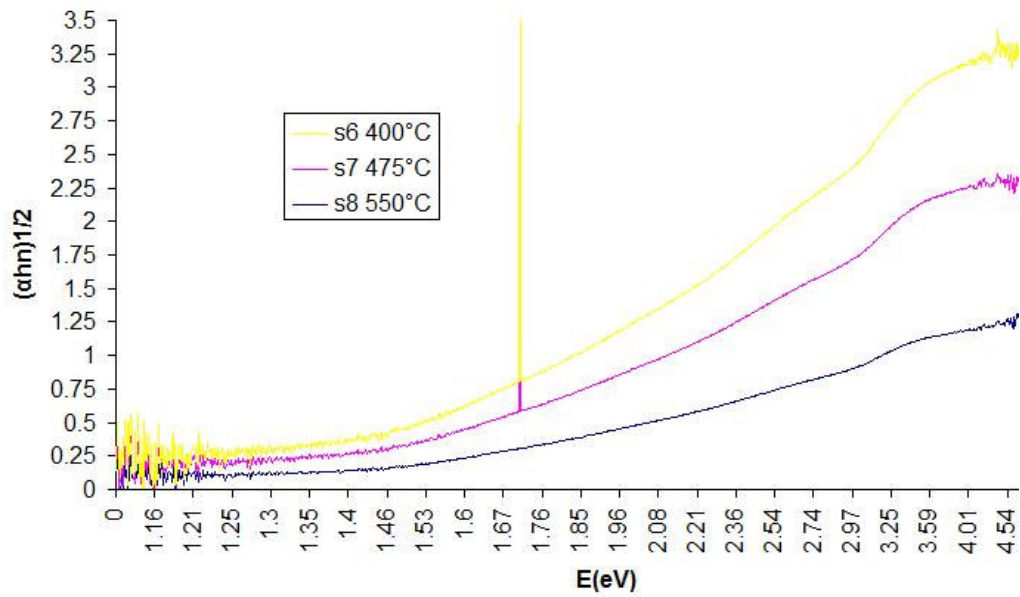


Ilustración 24 . Espectro Uv-Vis de las películas de Cu_xO depositadas con una molaridad 0.0031

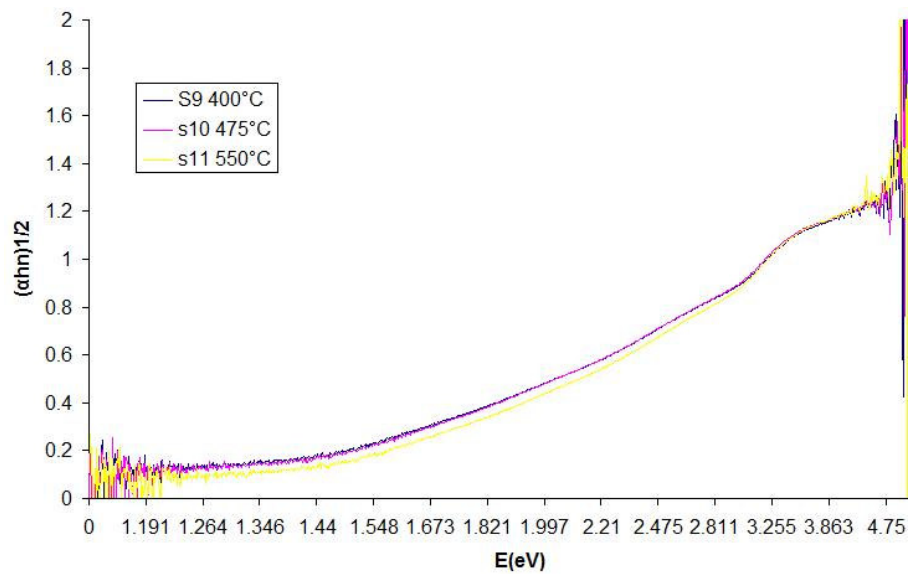


Ilustración 25. Espectro Uv-Vis de las películas de Cu_xO depositadas con una molaridad de 0.0015.

Tabla 2 Estimación del ancho de banda prohibido en las películas de Cu_xO que fueron depositadas a diferentes concentraciones.

Muestra	T_d (°C)	E_g (eV)
0.0062 M		
S2	400	~1.25
S3	475	~1.22
S4	550	~1.19
promedio		1.22 ± 0.02
0.0031 M		
S6	400	~1.41
S7	475	~1.35
S8	550	~1.40
promedio		1.39 ± 0.02
0.0015 M		
S9	400	~1.30
S10	475	~1.29
S11	550	~1.35
promedio		1.31 ± 0.02

Dado que los valores estimados del bandgap son muy cercanos es posible dar un valor promedio de todo el conjunto de muestras que fueron depositadas. Este valor promedio resulta del orden de 1.31 ± 0.06 eV. Derin y Kantarli reportan que el CuO o el Cu_2O poseen un ancho de banda directo del orden de 1.3 ó 2.32 eV, respectivamente⁵, mientras que Sergiu y shishyanu reportan que el Cu_2O tiene un ancho de banda directo de⁵⁶ 2.1 eV, mientras que Fortín reporta un bandgab de⁵⁷ 2.0 eV para el Cu_2O , otros tantos reportan que el CuO y el Cu_2O crecido por diferentes métodos tienen un ancho de banda directo de^{58, 59, 60, 55, 61} 1.35, 1.4eV para CuO y eV 2.0 eV, 2.05 eV, 2.1 eV para Cu_2O . Dado el valor obtenido se puede decir que las películas que se obtienen bajo las condiciones experimentales en este trabajo dan lugar al óxido de cobre en la fase CuO . Mucho ha sido discutido al respecto de la presencia de la otra fase, Cu_2O , en el mismo tipo de películas. Podemos decir con

seguridad que la fase Cu_2O no se presenta en las películas depositadas en este trabajo, una razón y quizás la más importante es la temperatura a que fueran depositadas estas películas, esta explicación se extenderá en la sección de XDR.

Los espectros del % de transmisión de las películas fueron también estudiados.

Estos se muestran en las ilustraciones 26, 27 y 28, correspondientes a las películas depositadas a 400, 475, 550 °C, para las molaridades 0.0062, 0.0031 y 0.0015 mol.

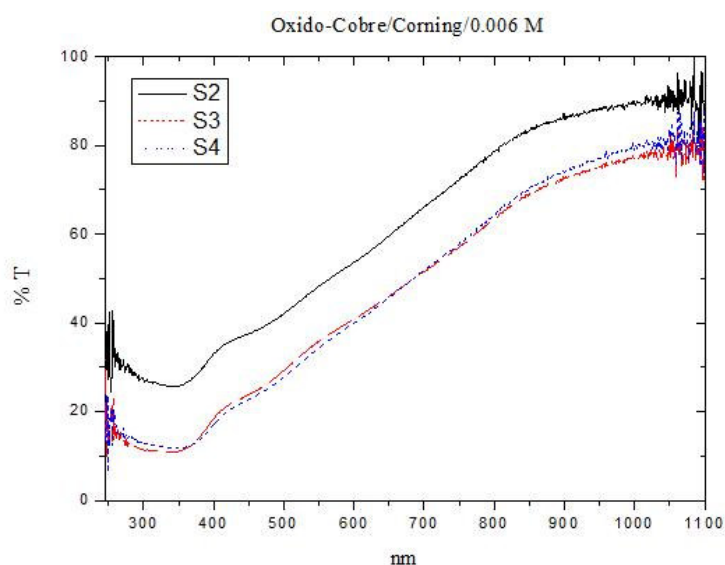


Ilustración 26 Espectros del % T para películas de Cu_2O depositadas con 0.0062M a temperaturas de 400 (S2), 475 (S3) y 550 °C (S4).

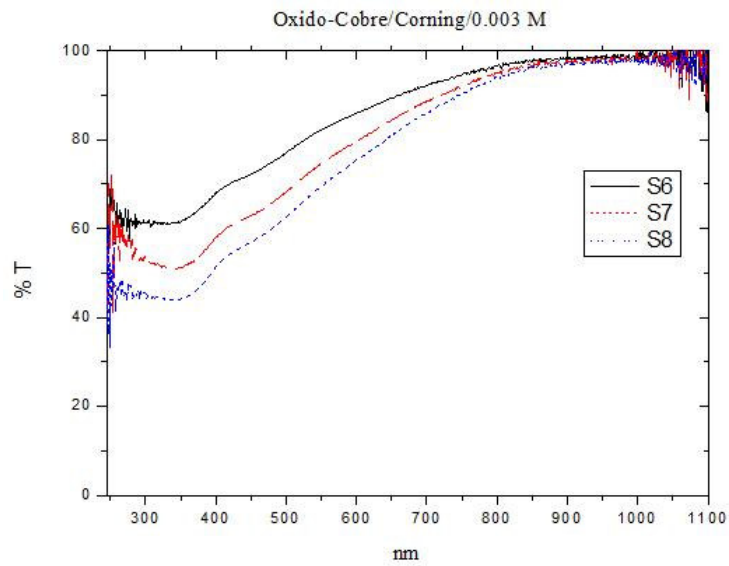


Ilustración 27 Espectros del % T para películas de Cu_xO depositadas con 0.0031M a temperaturas de 400 (S6), 475 (S7) y 550 °C (S8).

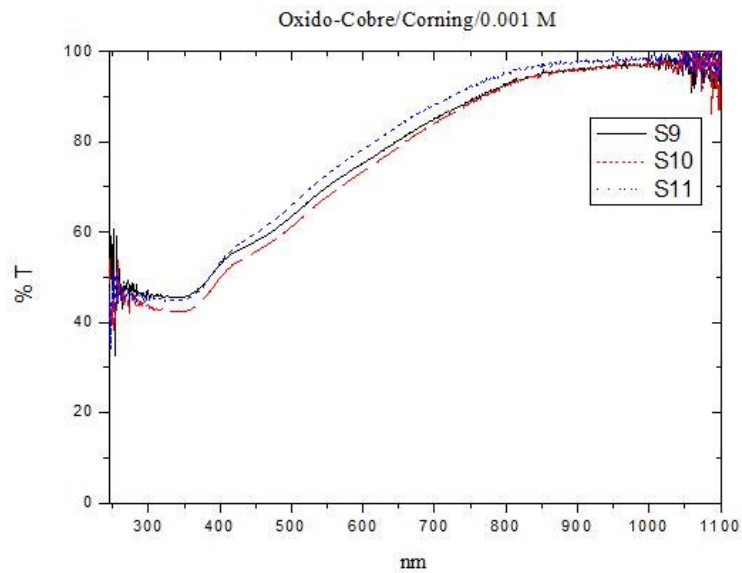


Ilustración 28 Espectro del % T para películas de Cu_xO depositadas con 0.0015M a temperaturas de 400 (S9), 475 (S10) y 550 °C (S11).

Considerando la región visible del espectro electromagnético (390-780 nm), las películas que fueron depositadas con una molaridad 0.0062M mostraron un % de transparencia de entre 40 a un 80 %, para las depositadas a 400 °C. Mientras que aquéllas depositadas a 475 ó 550 °C, muestran un %T desde un 20 y hasta un 60 %, aproximadamente. Las películas depositadas con una molaridad de 0.0031M y a 400°C, presentan un %T que va desde aproximadamente el 70 % y hasta un 90 %. Mientras que aquéllas depositadas a 550 °C, a la misma molaridad presentan un %T desde el 50 y hasta el 90%, aproximadamente. Finalmente, aquéllas películas que fueron depositadas con la molaridad de 0.0015, el % de transmisión se ubica desde aproximadamente el 50% y hasta un 90%. Como referencia Yakup hames reporto el %T para películas de Cu₂O considerando la región visible del espectro electromagnético (390-780 nm) es de⁶¹ 5% -30%T. Con esto podemos deducir que la fase depositada de las películas en este trabajo es probablemente de CuO. Si se trata de esta fase aprecia también que las películas son más transparentes que las reportadas en la literatura. Pues se ha argumentado que la fase CuO es en general muy oscura y con baja transparencia cuando se le obtiene por otras técnicas. Este efecto de tener una película más limpia puede ser debido a la adición de agua durante el depósito de las películas que dejan una capa con mejor calidad estructural.

Caracterización estructural

Difracción de rayos X (XDR)

Las películas de Cu_xO depositadas con las diferentes concentraciones fueron evaluadas por difracción de rayos X. Las ilustraciones 29 y 30 muestran los patrones de difracción de las películas de Cu_xO crecidas con las molaridades 0.0062 y 0.0015 mol. Se han encontrado diversos estudios de películas de Cu_xO, en sus

fases CuO y Cu₂O, en cuanto a caracterización estructural por r-X. Parreta⁵⁵ con sus estudios muestra que las distintas fases de óxidos de cobre se forman a diferentes presiones parciales de oxígeno. Cuando hace depósitos por sputtering en atmósfera pura de argón produce una película de cobre con rastros de Cu₂O. Esto puede ser debido a la oxidación de la película por la exposición al aire. A una presión parcial de 0.08 Pa de oxígeno una película de una sola fase de óxido cuproso Cu₂O puede obtenerse, si la presión parcial del oxígeno es > 0.11 Pa la película cambiara de fase de Cu₂O a CuO. Un estudio hecho por Beensh⁶⁵ nos dice que a diferentes contenidos de oxígeno se presentan diferentes fases del Cu_xO, cuando el contenido es menor al 20% de oxígeno se encuentra una bifase Cu-Cu₂O, cuando la parte de oxígeno es 25% se tiene enteramente la fase Cu₂O, si aumenta esta parte de oxígeno de 25 % a 45% se tiene una bifase CuO- Cu₂O y cuando llega la parte de oxígeno a 50% se tiene por completo la fase CuO. Otras observaciones similares respecto a la influencia de la presión parcial del oxígeno durante el proceso de sputtering, los cambios que fase y composición los observamos en artículos publicados por Purdes⁶², Popov⁶³, Suehiro⁶⁴, Mukhopadhyay⁶⁶ y Tsuyoshi⁷⁰. Otro investigador Arne Roos⁶⁸ observo que la influencia de temperatura en el método de depósito es vital para el control de la fase del óxido de cobre, a bajas temperaturas⁶⁶, ⁶⁷ (<100°C) se favorece la fase Cu₂O y a altas temperaturas⁶⁶, ⁶⁷ (>100°C) la fase CuO, otra aporte muy importante de Roos es la oxidación que sufre la película al paso del tiempo, a películas depositadas a bajas temperaturas con fase Cu₂O el tiempo de oxidación es alto incluso de días para que cambie de fase a CuO o haga un agregado CuO-Cu₂O, a películas depositadas a temperaturas elevadas con fase Cu₂O el tiempo de oxidación es muy pequeño del orden minutos para que cambie de fase a CuO o se haga un agregado CuO-Cu₂O. Otros mas que vieron el efecto del tiempo se encuentran en las referencias ⁶⁶, ⁶⁷. La característica policristalina del

CuO ha sido también reportada por otros autores^{4, 7, 61, 64, 65, 66, 68}. La relación de las muestras se ve en la tabla 3.

Tabla 3 Relación de muestras de rayos X

Muestra	T _d (°C)
0.0062 M	
S14	400
S13	475
S24	550
0.0015 M	
S23	400
S22	475
S21	550

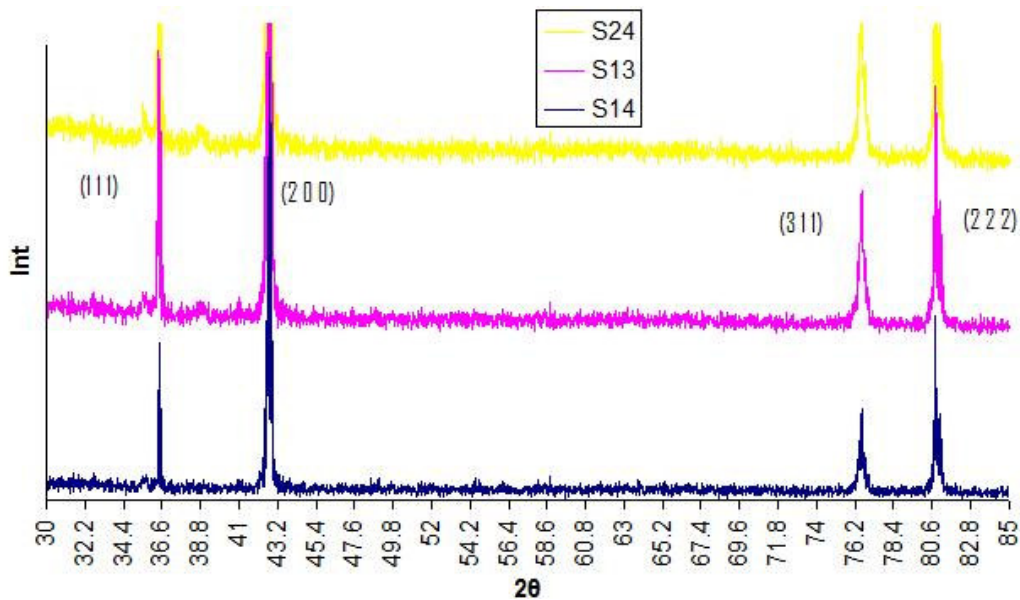


Ilustración 29 . Patrón de difracción de rayos X obtenidos para películas Cu_xO, molaridad 0.0062 a temperaturas de 400 (S14), 475 (S13) y 550 °C (S24).

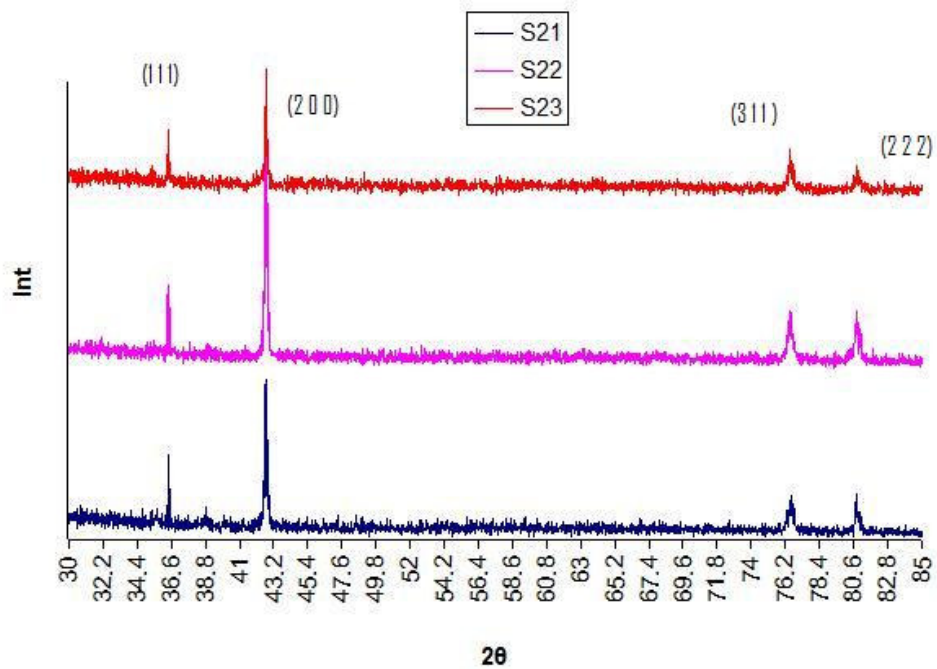


Ilustración 30 Patrón de difracción de rayos X obtenidos para películas Cu_xO, molaridad 0.001562 a temperaturas de 400, 475 y 550 °C

Considerando que la temperatura del depósito de las películas delgadas de este trabajo estuvo en el rango de 400 a 550 °C y el tiempo transcurrido entre el depósito y la caracterización por XDR fue de varios días, es muy posible que la película haya sufrido de oxidación; considerando que el gas de arrastre fue aire y este contiene un 21 % de oxígeno, y observando los picos de los difractogramas y comparándolos con las cartas JCPDS⁶⁹ y las referencias podemos deducir que las películas de Cu_xO depositadas en este trabajo son de la fase CuO. En los patrones se aprecian los picos característicos del CuO en estructura cúbica con planos (111), (200), (311) y (222). Por lo tanto se puede decir que las películas presentan una estructura policristalina en el rango de temperaturas de 400 a 550 °C.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Perfilometría

La morfología de las películas delgadas de Cu_xO crecidas en sustratos de vidrio por el método de spray pirolisis fueron estudiadas por SEM y son presentadas en las ilustraciones 31, 32 y 33, la ilustración 31 fue obtenida por SEM y es de una película crecida a una concentración de 0.0062 M y temperaturas de 400, 475 y 550 °C, las ilustraciones 32 y 33 también fueron obtenidas por SEM y son de películas crecidas a concentraciones de 0.0031 y 0.0015 M a las mismas temperaturas, respectivamente. Las ilustraciones muestra el perfil de la rugosidad y morfología de la superficie de las películas. Algunos trabajos han reportado la ventaja de reducir al mínimo el tamaño de grano en las películas delgadas de óxidos semiconductores con el fin de mejorar con la sensibilidad y selectividad de las propiedades, así como su estabilidad en el tiempo^{71, 72, 73}. En la tabla 4 podemos ver la relación de muestras usadas para el estudio de SEM y perfilometría.

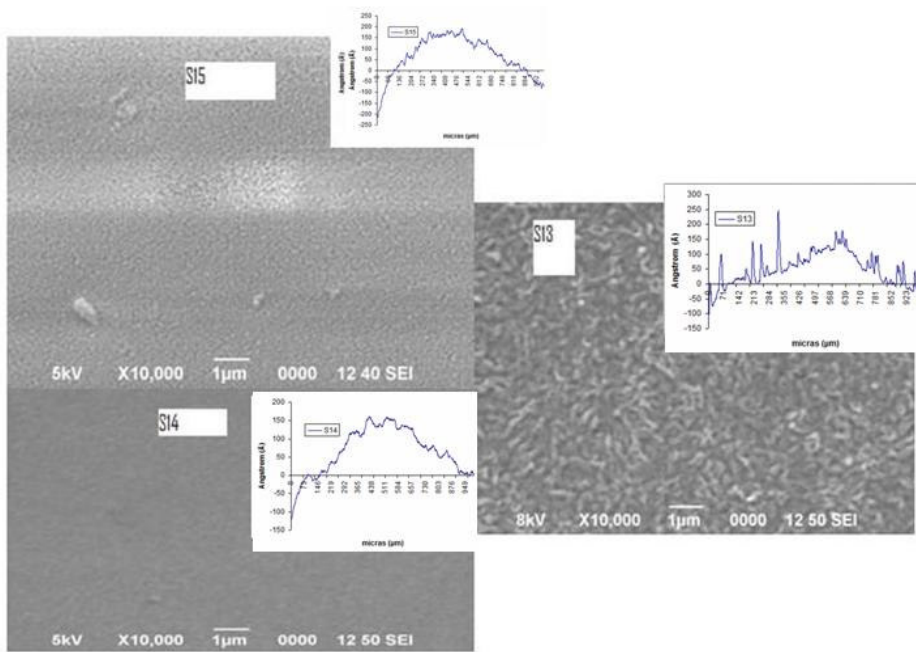


Ilustración 31 Morfología superficial de las películas de CuxO depositadas con una concentración de 0.0062 M a temperaturas de (S14)400, (S13)475 y (S15)550 °C.

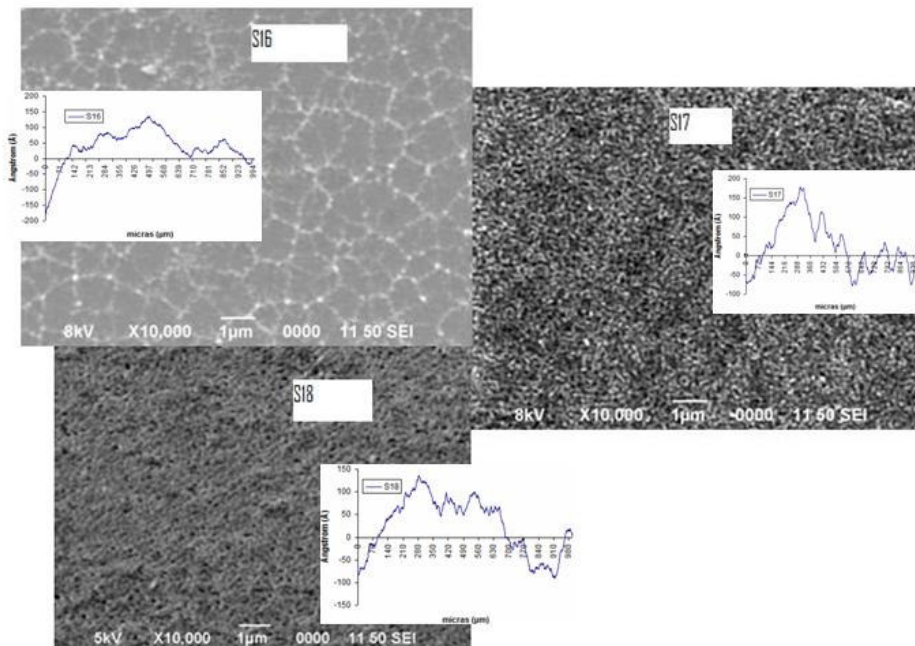


Ilustración 32 Morfología superficial de las películas de CuxO depositadas con concentración de 0.0031 M a temperaturas de 400, 475 y 550 °C.

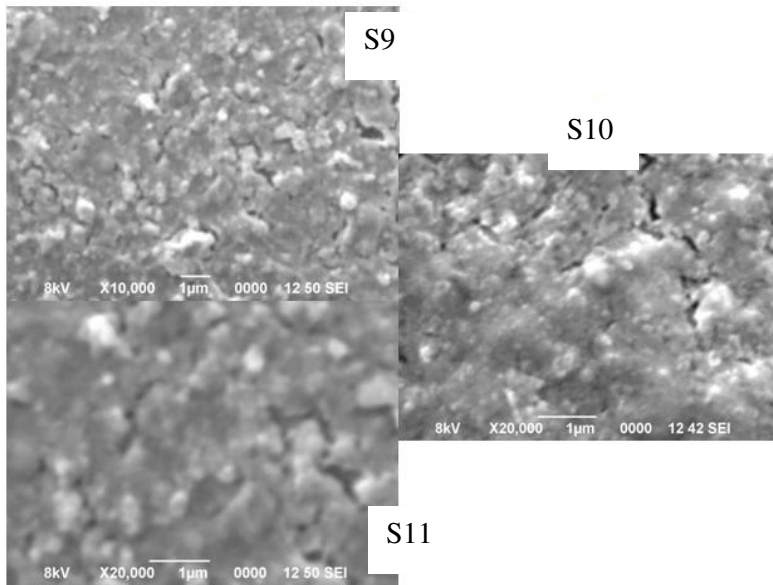


Ilustración 33 Morfología superficial de las películas de Cu_2O depositadas con concentración de 0.001562 mol a temperaturas de 400, 475 y 550 °C.

Tabla 4 Estimación de la rugosidad en las películas de Cu_2O que fueron depositadas a diferentes concentraciones.

Muestra	T_d (°C)
0.0062 M	
S14	400
S13	475
S15	550
Rugosidad promedio (Å)	
3.3 ± 1.8	
0.0031 M	
S17	400
S16	475
S18	550
Rugosidad promedio (Å)	
1.8 ± 0.4	
0.0015 M	
S9	400
S10	475
S11	550
Rugosidad promedio (Å)	
1.7 ± 0.1	

Composición química de las películas (EDS)

La Tabla 5 muestra la composición de las películas de Cu_xO . Esta estimación se realizó dentro del microscopio electrónico de barrido. En todos los casos se llevó a cabo el promedio de la composición del % atómico de oxígeno y cobre para cada película. Así como también de carbono que queda como contaminante en las películas, debido que el compuesto usado como soluto en este caso acetilacetato de cobre $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ es un compuesto metal-orgánico. La medida se realizó en tres puntos sobre cada muestra y se llevó a cabo el promedio estadístico. Los porcentajes de oxígeno, cobre y carbono son tabulados para las molaridades de 0.0062, 0.0031 y 0.0015 M, respectivamente.

Tabla 5 Relación muestras porcentaje peso atómico.

Muestra	T_s (°C)	% peso Cu	% peso O	% peso C
0.0062 M				
S14	400	71.92	21.79	6.29
S13	475	75.38	22.28	2.34
S15	550	41.46	49.84	8.69
0.0031 M				
S17	400	56.00	37.62	6.38
S16	475	61.30	29.75	8.94
S18	550	54.39	39.19	6.42
0.001562 M				
S9	400	70.18	26.18	3.07
S10	475	52.01	30.93	17.06
S11	550	63.24	27.48	5.83

Según las fuentes el porcentaje atómico de cobre y oxígeno para formar CuO es^{16, 27} 78% cobre, 20% oxígeno y 2% otras especies y para formar Cu₂O es^{16, 27} 86% cobre, 12% oxígeno y 2% otras especies, si tomamos en cuenta las muestras s14, s13 y s9, podemos inferir que las películas de Cu_xO depositadas en este trabajo se aproximan más a la fase CuO. En las demás muestras el estudio de EDS entrega valores un tanto fuera de las referencias, esto posible debido al pequeño espesor de las películas y tal vez a que sustrato utilizado en este trabajo es vidrio (SiO₂).

Conclusiones

De los resultados y discusión antes expuestos se pueden dar las siguientes conclusiones del trabajo realizado:

En el robot.

Con la implementación del robot se logro depositar películas sobre sustratos de diferentes tamaños como se en la ilustración 34 y con una rugosidad superficial baja.



Ilustración 34 Películas depositadas con el robot de varios tamaños

En el oxido de cobre Cu_xO .

1. Las películas de oxido de cobre son de buena calidad óptica y estructural fueron depositadas con la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, usando como fuente de cobre acetilacetonato de cobre $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ y dimetilformamida $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ como solvente.
2. Estas películas depositadas con adición de agua y con concentraciones de 0.0062, 0.0031 y 0.0015 M resultaron con índices de refracción en el orden de 2.055 a 2.589.

3. La razón de depósito de las películas resulto proporcional a la concentración de las soluciones. Razones de depósito cercanas a 2.88 Å/s son obtenidas para aquellas depositadas a concentraciones de 0.00625 molar, para las concentraciones de 0.003125 y 0.001562 molar se obtuvieron razones cercanas a 1.07 y 0.621 Å/s respectivamente.
4. Las películas resultaron con un ancho de banda prohibido del orden de 1.31 eV, con porcentajes de transmisión en el Uv-Vis 51% a 86% en el mejor de los casos, muy probablemente con una fase CuO.
5. La adición de agua conduce a obtener películas de CuO más limpias y con una alta transparencia en la región visible del espectro electromagnético.
6. Por difracción de rayos X se determinó que las películas son policristalinas de CuO.
7. Las películas resultaron en general con una morfología de baja rugosidad y con una estequiometría rica en oxígeno, probablemente por la contribución debida al substrato (vidrio).

Sugerencias y trabajo a futuro

En base al trabajo hecho se sugiere dar continuidad a la mejora del robot cartesiano, implementando un nuevo sistema de comunicación vía serial o inalámbrica, dar mayor potencia a los actuadores y un nuevo diseño donde se incluya un carro móvil para transportar el sistemas de spray.

En base a la literatura consultada se requiere dar continuidad a la búsqueda de aplicaciones del Cu_xO con mira a la industria, en específico como sensor o semiconductor.

Referencias.

- 1) Robótica una introducción, D. MCCloy, D. M. Harris, Ed. Limusa, Gpo. Noriega Editores México, 1993.
- 2) Nature's Building Blocks. Author: John Emsley. 2001.
- 3) Hummel Croton Data Sheet [Cupric Oxide \(Black\)](#)
- 4) T.J. Richardson, J.L. Slack and M.D. Rubin, electrochromism of copper oxide thin films, presented at the 4th international meeting on electrochromism, August 21-23, 2000, Uppsala, Sweden.
- 5) H. Derin and Kantarli, Applied physics A, Materials science and processing, **75** (2002) P391-395.
- 6) Ho-young yoen, young-bae park, Materials science, **8** (1997) P189-194
- 7) T Mahalingam, *Semicond. Sci. Technol.* **17** (2002) 565-569
- 8) A. E. Rashani: Solid state Electron **29**, 7 (1986)
- 9) Y. Z. Hu. Sharangpani, S. P. Tay: J. Vac. Sci. TEchnol. A 18. 2527
- 10)V. F. Drobny, D. L. Pulfrey: Thin solid Films 61, 89 (1979)
- 11)N. Ozer, F. Tepehan: Solar Energy Mat. Solar Cells 30, 13 (1993)
- 12)R. J. Iwanowski, D. TRivich: Solar Cells 13, 253 (1984)
- 13)A. O. Musa, T. Akomolafe, M.J. Carter: Solar cells Energy Mat. Solar Cells 51, 305 (1998)
- 14)Curso de robótica José Ma. Angulo usategui, Rafael Aviles González Ed. Paraninfo Madrid, (1989)
- 15)S. Tiburcio. El método pyrosol. Superficies y vació 1, 102-106 (1989)
- 16)N.N. Greenwood and A. Earnshaw in *Chemistry of the Elements*, 2nd edition, Butterworth, UK, 1997.

- 17) A. Parretta, M. K. Jayaraj*, A. Di Nocera, S. Loreti, L. Quercia, A. Agati,
Physica Status Solidi, **Volume 155, Issue 2**, Pages 399 - 404
- 18) Spray Pyrolysis Deposition of Semiconducting Thin Films for Solar cells
Shizuoka University Library: Call no.=GD/E/168
- 19) A. A. Ogwu. Coating materials news. Volume 13/issue 4 (2003).
- 20) Chen, Hong-ying. Nano-copper oxide thin films using sputtering with post
annealing. Taiwan.
- 21) Necmi Serin. *Semicond. Sci. Technol.* **20** (2005) 398-401
- 22) Ing. Delfino Cornejo Monrroy. Tesis de maestría. Efectos de los parámetros
de deposición y sustrato sobre las Propiedades estructurales y ópticas de
películas delgadas de ZnO. CICATA-IPN 2006
- 23) D. E. Aspnes p. 89 in Handbook of Optical Constants of Solids, E. D. Palik,
ed.
- 24) R. E. Honig, Thin Solid Films 31, 89 (1976).
- 25) S. Fitzgerald, Microscopy and Analysis, July 1995, p. 23.
- 26) Miguel Angel Aguilar Frutis. Tesis de doctorado. Depto de física, CINVESTAV-
IPN México 1999.
- 27) H. Robertson, Shyamchemicals, 2nd edition 2003.
- 28) **M. Ohring** "The Materials Science of Thin Films", **1992**.
- 29) Chapman, B.N. and J.C. Anderson "Science and Technology of Surface
Coating"
- 30) [Philip W. Baumeister](#) Phys. Rev. **121**, issue 2 359 - 362 (1961)
- 31) R. E. Honig, Thin Solid Films 31, 89 (1976).
- 32) S. Fitzgerald, Microscopy and Analysis, July 1995, p. 147.
- 33) J. M. Walls, ed. "Methods of Surface Analysis" (Cambridge Univ. Press,
Cambridge, 1989).

- 34) D. Briggs and M. P. Seah, eds. "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy" (John Wiley and Sons, New York, 1983).
- 35) O. S. Heavens "Thin Film Physics" (Methuen & Co., Ltd., London, 1970).
- 36) L. I. Maissel and R. Glang, eds. "Handbook of Thin Film Technology" (McGraw-Hill Book Co., New York, 1970).
- 37) J. L. Vossen and W. Kern "Thin Film Processes" (Academic Press, Inc., Orlando, 1978).
- 38) A. Zangwill, "Physics at Surfaces" (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1988).
- 39) O. S. Heavens "Optical Properties of Thin Solid Films" (Dover Publications, New York, 1991).
- 40) Wagendristel and Wang "An Introduction to Physics and Technology of Thin Films" (World Scientific, 1994).
- 41) E. A. Machlin "Materials Science in Microelectronics vol. 1: The Relationships between Thin Film Processing and Structure" (Giro Press 1995).
- 42) E. A. Machlin "Materials Science in Microelectronics vol. 1: The Effects of Structure on Properties in Thin Films" (Giro Press 1998).
- 43) K. Chopra, "Thin Film Phenomena", (McGraw-Hill, 1969).
- 44) K.-N. Tu, J. W. Mayer, and L. C. Feldman, "Electronic Thin Film Science" (Prentice Hall, 1992).
- 45) Maria Teresa alejos, fabricación y caracterización de óxidos metálicos de Al y Zn: propiedades ópticas estructurales y eléctricas. Tesis de maestría CICATA-IPN 2007
- 46) <http://www.specialchem4polymers.com/index.aspx>
- 47) Yuneng Chang. Polycrystalline Copper Whiskers and Networks observed in MOCVD, Dept. of Chemical Engineering, Lunghwa University of Science and Technology, TW. NSTI Nanotechnology Conference & Trade Show 2003.

- 48) Fichas Internacionales de Seguridad Química, N,N-DIMETILFORMAMIDA,
ICSC: 0457
- 49) Dieter K. Schroder , “Semiconductor Material and Device Characterization”,
Arizona State University, John Wiley & Sons (1998).
- 50) E.P.Bertin, “Principles and practice of X-Ray Spectrometric Analysis”, 2nd Ed.
Plenum New York (1975)
- 51) Raymond Chang, Williams Collage, “Principios básicos de espectroscopia”,
AC Madrid España (1991)
- 52) M. Aguilar-Frutis et al. Thin Solid Films 389 (2001) 200-206.
- 53) G. Alarcón-Flores et al. J. Vac. Sci. Technol. B 24(4), 2006, 1873-1877
- 54) V. F. Drobny. Thin solid films **61** (1979) 89-98
- 55) A. Parretta. Phys. Stat. sol (a) **155**, 399(1996)
- 56) Sergiu T. Shishiyanu. Sensors and actuators B **113** (2006) 468-476
- 57) E. Fortin. D. Masson. Solid-state electronics **25** issue 4 pp 281-283 (1982)
- 58) A. Roos. T. Chibuye. Sol energy mat. **7**, 453 (1983)
- 59) A. Aveline. I. R. Bonilla. Sol energy mat. **5**, 211(1981)
- 60) A. E. Rakhshani. Solid-state electronics **29**, issue 1, 7-17, (1986)
- 61) Yakup Hames. Solar Energy **77**, (2004) 291-294
- 62) A. F. Purdes, B. F. Bolker. J. Vacuum Sci. Technol **14**, 98 (1977)
- 63) D. N. Popov and P. I. Docheva, Vacuum **42**, 53 (1991)
- 64) T. Suehiro, T Sasaki. Thin solid films, **383**, (2001) 318-320
- 65) G. Beensh-marchwicka and M. Slaby. Thin solid films, **88** (1982) 33-39
- 66) A. K. Mukhopadhyay, thin solid films, **209**, (1992) 92-96
- 67) M. Ristov and GJ. Sinadinovski, thin solid films, **123**, (1985) 63-67
- 68) Arne Roos, Teddy Chibuye. Solar Energy materials **7**, (1983) 453-465
- 69) Carta JCPDS para CuO, CuO tenorite y Cu₂O.

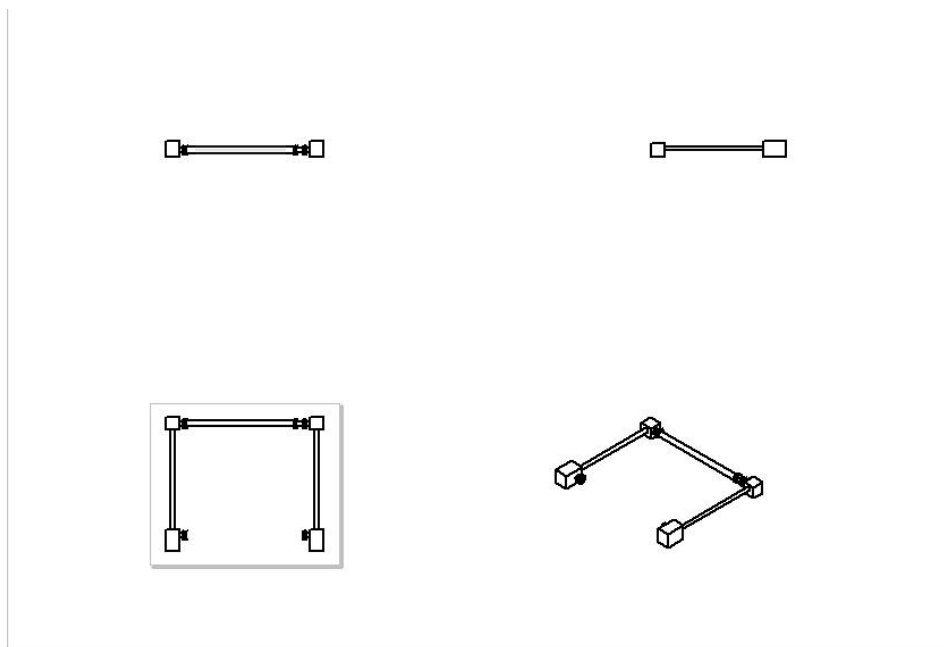
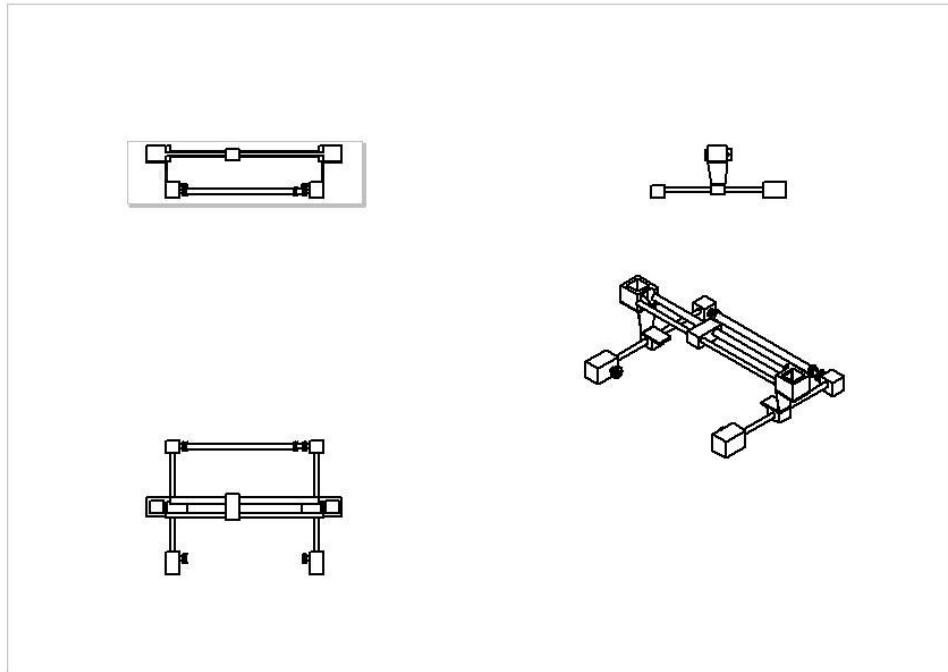
- 70) Tsuyoshi Kosugi, J. Am. Ceram. Soc. **81**, issue 12, 3117-3124 (1998)
- 71) A. Gurlo, N. Barsan, Sens. Actuators B **47** (1998) 92
- 72) C. Xu, J. Tamaki, Sens. Actuators B **3** issue 2 (1991), 147-155
- 73) A. M. Gaskov, M. N. Rumyantseva, Russ. J. Appl. Chem. **74** issue 3 (2001)
440
- 74) L. O. Grondhal, Science **36**, 306 (1926)
- 75) L. O. Grondhal, J. Am. Ins. Elect. Ingrs. **46**, 215 (1927)
- 76) A. A. Berezin and F. L. Weichman: Phys. Stat. sol. (a) **71**, 265 (1982).
- 77) B. Large, photoelements and their applications, V. N. Reinhold Co., Ltd., New
York 1939.
- 78) T. Ushio, M. Miyayama, Japan J. Appl Phys. **33**, 1136 (1944)
- 79) N. Ozer and F. Tephany, Solar Energy Mater. Solar Cells **30**, 1326 (1993)
- 80) S. C. Ray, Solar Energy Mater, solar Cells **68**, (2001) 307-321
- 81) Y.S. Chaudhary, J. Hydrogen Energy 29 issue 2 (2004) 131-134
- 82) J. Ramirez Ortiz, Appl. Surf. Sci. **174**, (2001) 177-184

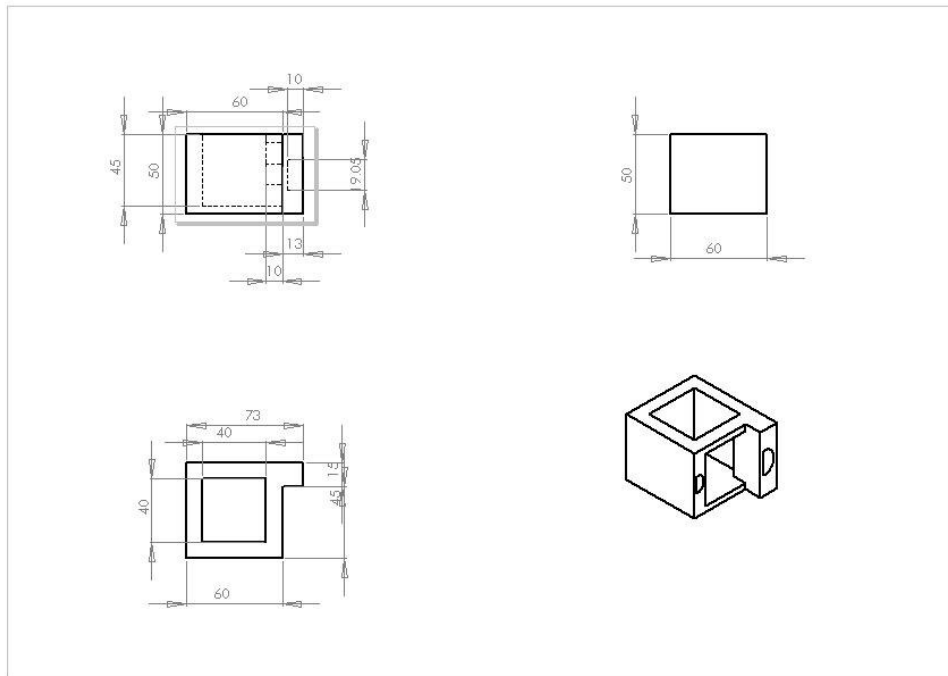
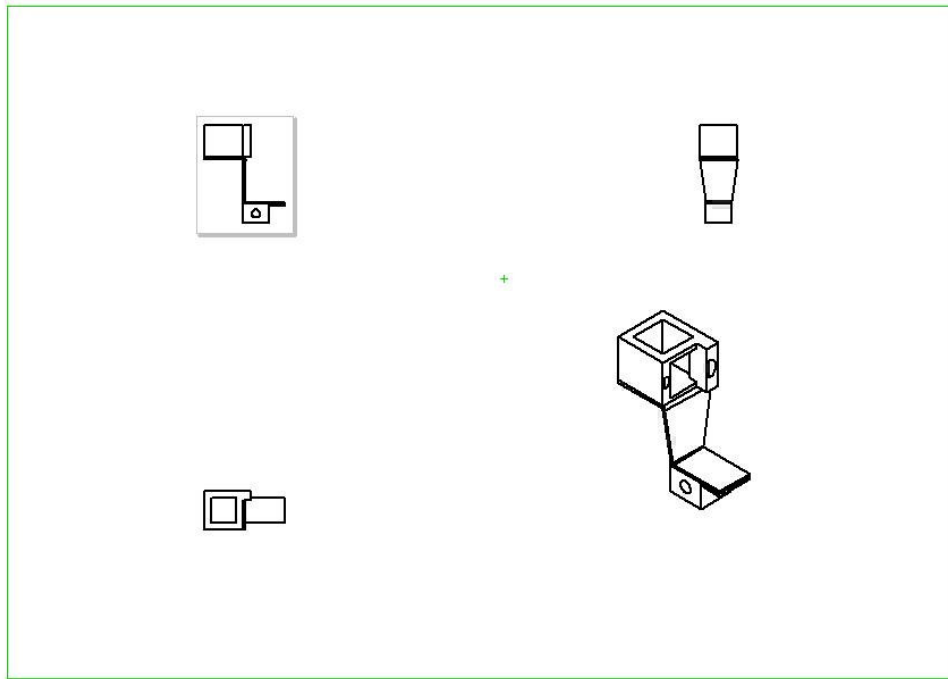
Apéndices

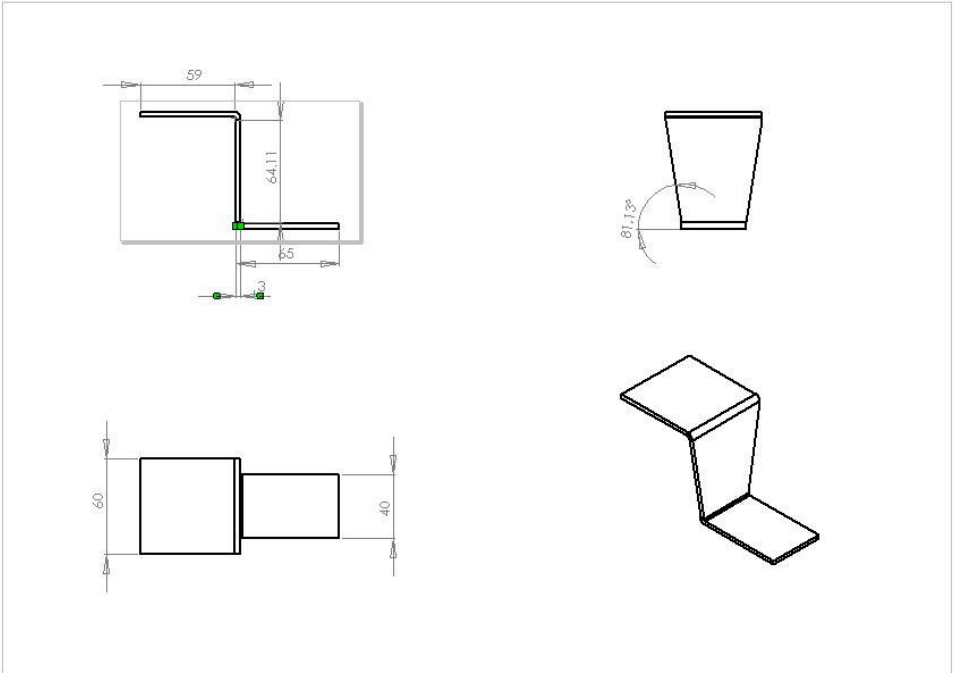
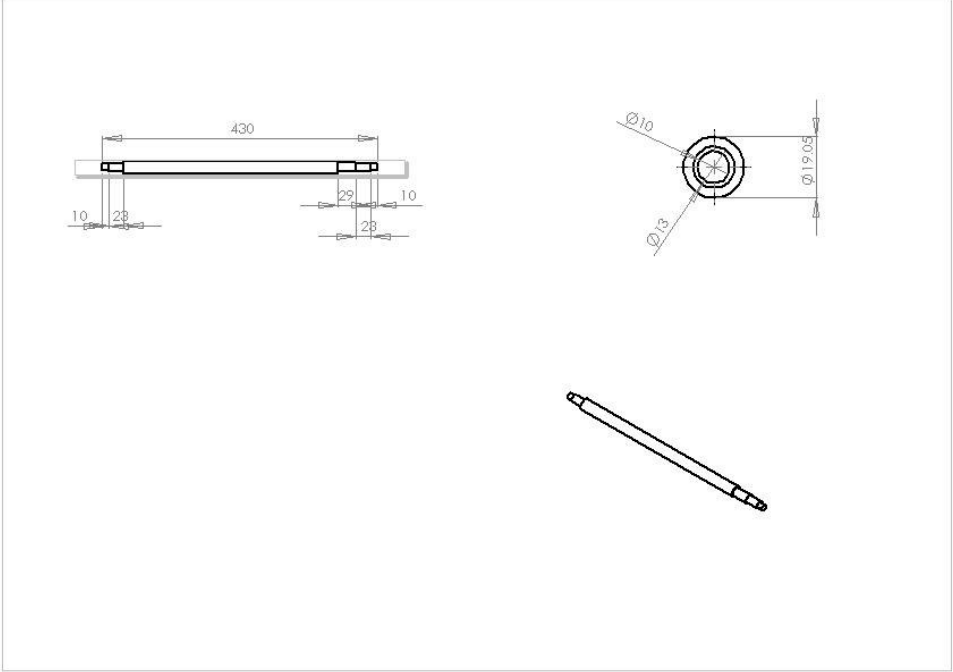
Apéndice A tabla de Propiedades de materiales

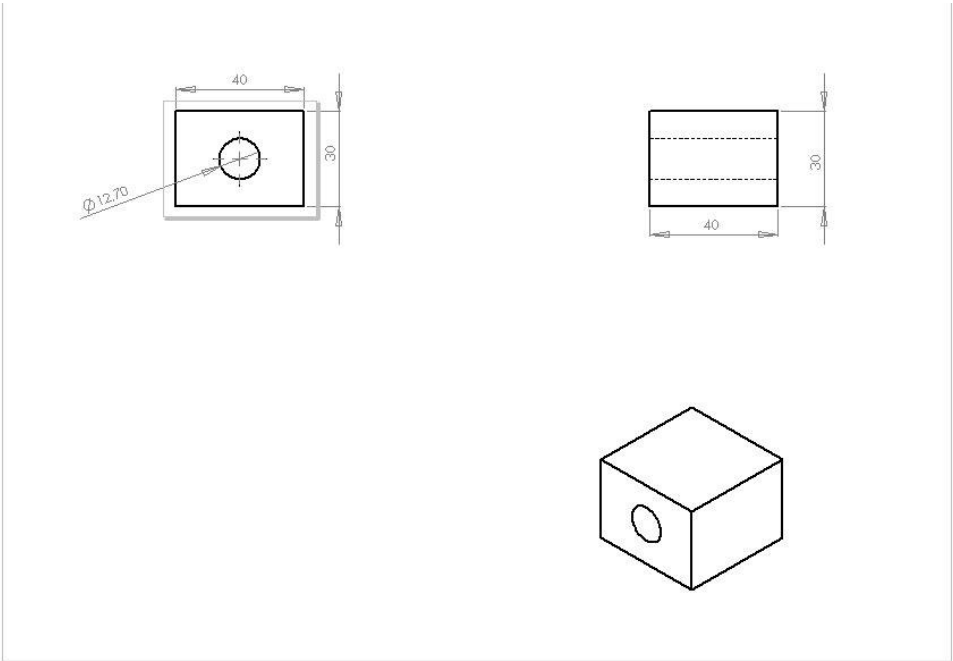
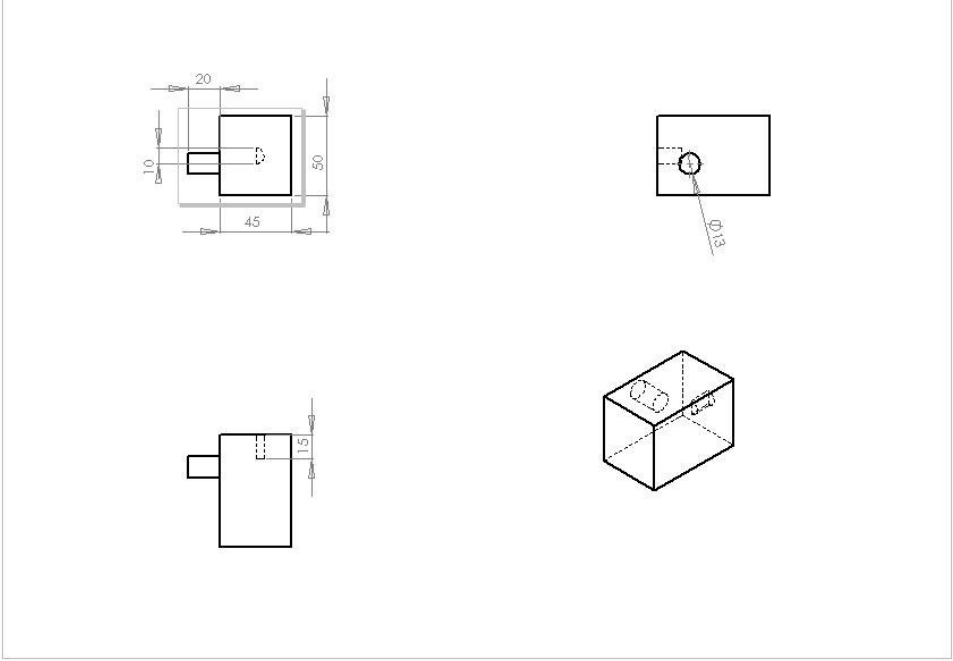
Material	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a al tracción (MPa)	Modulo de elasticidad (Mpa)
Acero inoxidable	7.84	2.48	2x10 ⁵
Aluminio	2.7	2.07	2.9X10 ⁵

Apéndice B dibujos del robot









Apéndice C código fuente

```
VERSION 5.00
Begin VB.Form Form1
    BorderStyle      = 3   'Fixed Dialog
    Caption          = "Contol Mesa XY "
    ClientHeight     = 6405
    ClientLeft       = 45
    ClientTop        = 330
    ClientWidth      = 8745
    Icon             = "Mesa XY Junio.frx":0000
    LinkTopic        = "Form1"
    MaxButton        = 0   'False
    MinButton        = 0   'False
    Picture          = "Mesa XY Junio.frx":1CCA
    ScaleHeight      = 6405
    ScaleWidth       = 8745
    ShowInTaskbar    = 0   'False
    StartupPosition = 2   'CenterScreen
    Begin VB.CommandButton Command17
        Caption      = "Resta"
        Height       = 495
        Left         = 6600
        TabIndex     = 60
        Top          = 7080
        Width        = 1095
    End
    Begin VB.Label Label9
        Caption      = "3"
        Height       = 255
        Left         = 6600
        TabIndex     = 34
        Top          = 1080
        Width        = 255
    End
    Begin VB.Label Label8
        Caption      = "2"
        Height       = 255
        Left         = 6600
        TabIndex     = 33
        Top          = 720
        Width        = 255
    End
    Begin VB.Label Label7
        AutoSize     = -1   'True
        Caption      = "1"
        Height       = 195
        Left         = 6600
        TabIndex     = 32
        Top          = 360
        Width        = 90
    End
    Begin VB.Label Label6
        Caption      = "Contador Enco Y = 000000"
        BeginProperty Font
            Name      = "MS Sans Serif"
            Size      = 13.5
            Charset   = 0
            Weight    = 400
            Underline = 0   'False
        EndProperty
    End
End
```

```

        Italic           = 0   'False
        Strikethrough    = 0   'False
    EndProperty
    ForeColor           = &H00FF0000&
    Height              = 375
    Left                = 120
    TabIndex            = 9
    Top                 = 4800
    Width               = 3975

End
Begin VB.Label Label1
    BackColor           = &H0000FFFF&
    BorderStyle         = 1   'Fixed Single
    Caption              = "Eje X = 00000"
    BeginProperty Font
        Name             = "MS Sans Serif"
        Size             = 18
        Charset          = 0
        Weight           = 700
        Underline        = 0   'False
        Italic           = 0   'False
        Strikethrough    = 0   'False
    EndProperty
    Height              = 495
    Left                = 120
    TabIndex            = 0
    Top                 = 5160
    Width               = 3960
End
Attribute VB_Name = "Form1"
Attribute VB_GlobalNameSpace = False
Attribute VB_Creatable = False
Attribute VB_PredeclaredId = True
Attribute VB_Exposed = False

' Para controlar los motores X,Y usamos el bus de datos
' El Eje X se controla con los datos D0 y D1
' El Eje Y se controla con los datos D2 y D3
' El sensor X se controla con D3 del bus de Estado
' El sensor Y se controla con D4 del bus de Estado
' Conteo de pulsos en X es de 52000 Enco1 D6 =64
' Conteo de pulsos en Y es de 50000 Enco2 D5 =32

'Option Explicit

Private Sub Command1_Click()
    paro = True
    puntox = 0
    puntoy = 0

    If Text1(0).Text = "" Then
        MsgBox "NO HAY DATOS", vbCritical, "Control Mase XY"
    Else

        xx = Val(Text1(0).Text)
        yy = Val(Text2(0).Text)
        cont = 1
        'Do While cont < xx

        ya = yy / xx

```

```

pyy = xx + Abs(ya)
Label17.Caption = ya
Label18.Caption = pyy
'Mover el primer eje X
Do While cont < xx
'*****
Out Port, 2
paso1:
data = Inp(Port + 1)
If (data And 64) = 64 Then
GoTo paso2:
End If
DoEvents
GoTo paso1

paso2:
data = Inp(Port + 1)
If (data And 64) = 0 Then
GoTo paso3
End If
DoEvents
GoTo paso2
paso3:

contxx = contxx + 1
Label5.Caption = "Contador Enco X = " & contxx

Out Port, 0
DoEvents

'*****
Out Port, 8

For z = 1 To ya
paso4:
data = Inp(Port + 1)
If (data And 32) = 32 Then
GoTo paso5
End If
DoEvents
paso5:

data = Inp(Port + 1)
If (data And 32) = 0 Then
GoTo paso6
End If
DoEvents
paso6:

contyy = contyy + 1
Label6.Caption = "Contador Enco Y = " & contyy
DoEvents
Next z
Out Port, 0

cont = cont + 1
If paro = False Then
Exit Do
End If
Shape1.Move contxx / 10, contyy / 10
Loop

```



```

'*****Segundo Punto*****
'*****Segundo Punto*****
'*****Segundo Punto*****
'MsgBox "segundo Punto"

'conteX = 0
'conteY = 0
'conteXX = 1
'conteYY = 1
'cont2 = 1

'Do While cont2 < 3

'ppx = Val(Text1(conteXX).Text) - Val(Text1(conteX).Text)
'ppy = Val(Text2(conteYY).Text) - Val(Text2(conteY).Text)
'ya = ppy / ppx
'pyyy = xx + Abs(ya)

'Do While cont2 < Abs(ppx)

'*****Si los dos numeros som Positivos*****
'*****

'If ppx < 0 Then
'Out Port, 2
'paso7:
'data = Inp(Port + 1)
'If (data And 64) = 64 Then
'GoTo paso8
'End If
'DoEvents
'GoTo paso7
'paso8:
'data = Inp(Port + 1)
'If (data And 64) = 0 Then
'GoTo paso9
'End If
'DoEvents
'GoTo paso8
'paso9:
'contxx = contxx + 1
'Label5.Caption = "Contador Enco X = " & contxx
'DoEvents
'End If
'Out Port, 0
'*****

'If ppx > 0 Then
'Out Port, 1
'paso10:
'data = Inp(Port + 1)
'If (data And 64) = 64 Then
'GoTo paso11
'End If
'DoEvents
'GoTo paso10
'paso11:
'data = Inp(Port + 1)
'If (data And 64) = 0 Then
'GoTo paso12
'End If
'DoEvents
'GoTo paso11

```

```

'pasol2:
'contxx = contxx - 1
'Label5.Caption = "Contador Enco X = " & contxx
'End If
'Out Port, 0
'*****

'If ppy < 0 Then
'Out Port, 8
'For z = 1 To Abs(ya)
'pasol3:
'data = Inp(Port + 1)
'If (data And 32) = 32 Then
'GoTo pasol4
'End If
'DoEvents
'GoTo pasol3
'pasol4:
'data = Inp(Port + 1)
'If (data And 32) = 0 Then
'GoTo pasol5
'End If
'DoEvents
'GoTo pasol4
'pasol5:
'contyy = contyy + 1
'Label6.Caption = "Contador Enco Y = " & contyy
'Next z
'End If
'Out Port, 0
'*****

'If ppy > 0 Then
'Out Port, 4
'For z = 1 To Abs(ya)
'pasol7:
'data = Inp(Port + 1)
'If (data And 32) = 32 Then
'GoTo pasol8
'End If
'DoEvents
'GoTo pasol7
'pasol8:
'data = Inp(Port + 1)
'If (data And 32) = 0 Then
'GoTo pasol9
'End If
'DoEvents
'GoTo pasol8
'pasol9:
'Out Port, 0
'contyy = contyy - 1
'Label6.Caption = "Contador Enco Y = " & contyy
'Next z
'End If
'*****
'conteX = conteX + 1
'conteX = conteX + 1
'conteXX = conteX + 1
'conteYY = conteY + 1
'cont2 = cont2 + 1

```

```

'If paro = False Then
'Exit Do
'End If
'Shape1.Move contxx / 10, contyy / 10

'Loop
'Command7_Click
'If paro = False Then
'Exit Do
'End If
'Shape1.Move contxx / 10, contyy / 10
'Loop
End If
End Sub

Private Sub Command10_Click()
'Eje y
Out Port, 8

paro = True
While paro
pasoc1:
data = Inp(Port + 1)
If (data And 32) = 32 Then
GoTo pasoc2
End If
DoEvents
GoTo pasoc1

pasoc2:
data = Inp(Port + 1)
If (data And 32) = 0 Then
GoTo pasoc3
End If
DoEvents
GoTo pasoc2
pasoc3:

conty = conty + 1
Label6.Caption = "Contador Enco Y = " & conty
Wend
Out Port, 0

End Sub

Private Sub Command11_Click()
'Eje Y
Out Port, 4
paro = True
While paro
pasoc1:
data = Inp(Port + 1)
If (data And 32) = 32 Then
GoTo pasoc2
End If
DoEvents
GoTo pasoc1

pasoc2:
data = Inp(Port + 1)
If (data And 32) = 0 Then
GoTo pasoc3

```

```

End If
DoEvents
GoTo pasoc2
pasoc3:

conty = conty - 1
Label6.Caption = "Contador Enco Y = " & conty
If conty = 0 Then
paro = False
End If
Wend
Out Port, 0

End Sub

Private Sub Command12_Click()
'Eje X
Out Port, 2
paro = True
While paro
pasoc1:
data = Inp(Port + 1)
If (data And 64) = 64 Then
GoTo pasoc2
End If
DoEvents
GoTo pasoc1

pasoc2:
data = Inp(Port + 1)
If (data And 64) = 0 Then
GoTo pasoc3
End If
DoEvents
GoTo pasoc2
pasoc3:

contx = contx + 1
Label5.Caption = "Contador Enco X = " & contx
If contx = 10000 Then
paro = False
End If
Wend
Out Port, 0

End Sub

Private Sub Command13_Click()
'Eje X
Out Port, 1

paro = True
While paro
pasoc1:
data = Inp(Port + 1)
If (data And 64) = 64 Then
GoTo pasoc2
End If
DoEvents
GoTo pasoc1

pasoc2:

```

```

data = Inp(Port + 1)
If (data And 64) = 0 Then
GoTo pasoc3
End If
DoEvents
GoTo pasoc2
pasoc3:

contx = contx - 1
Label15.Caption = "Contador Enco X = " & contx
If contx = 0 Then
paro = False
End If
Wend
Out Port, 0

End Sub

Private Sub Command14_Click()
Out Port, 0
End Sub

Private Sub Command15_Click()
cont = 0

pasoc1:
data = Inp(Port + 1)
Label18.Caption = data
'data = data Xor 128
If (data And 32) = 32 Then
GoTo pasoc2
End If
DoEvents
GoTo pasoc1

pasoc2:
data = Inp(Port + 1)
Label18.Caption = data
'data = data Xor 128
If (data And 32) = 0 Then
GoTo pasoc3
End If
DoEvents
GoTo pasoc2
pasoc3:
cont = cont + 1
Command15.Caption = cont
data = Inp(Port + 1)
If (data And 8) = 8 Then
For z = 1 To 1000
Out Port, 8
Next z
Out Port, 0
End If

GoTo pasoc1

End Sub

Private Sub Command16_Click()
data = Inp(Port + 1)

```

```

Command16.Caption = data And 16
End Sub

Private Sub Command17_Click()
Label17.Caption = Val(Text1(1).Text) - Val(Text1(0).Text) & "1"

End Sub

Private Sub Command2_Click()
paro = False
Out Port, 0
paro = False

End Sub

Private Sub Command3_Click()

a = True
For z = 0 To 9
If Text1(z).Text = "" Then
a = False
End If
Next z
If a = False Then
MsgBox "N0 ESTAN COMPLETOS LOS DATOS", vbCritical, "Control Mase XY"
Else
Picture1.Line (990, 0)-(0, 0)
Picture1.Line (0, 0)-(0, 990)
For z = 0 To 9
Picture1.PSet ((Val(Text1(zz).Text / 10)), Val(Text2(zz).Text) / 10),
vbBlack
Picture1.Circle ((Val(Text1(zz).Text / 10)), Val(Text2(zz).Text) / 10), 50,
vbRed
Picture1.Print "Punto = " & (zz + 1)
Sleep (100)
DoEvents
zz = zz + 1
Next z
End If
zz = 0
End Sub

Private Sub Command4_Click()
Picture1.Cls
For d = 0 To 9
Text1(d).Text = ""
Text2(d).Text = ""
Next d
puntox = 0
puntoy = 0
End Sub

Private Sub Command5_Click()
Out Port, 0
paro = False
End
End Sub

Private Sub Command6_KeyPress(KeyAscii As Integer)
If movx < 5000 Then

```

```

If Chr(KeyAscii) = "6" Then
movx = movx + 50
Shapel.Move movx, movy
End If
End If

If movx = 0 Then
Else
If Chr(KeyAscii) = "4" Then
movx = movx - 50
Shapel.Move movx, movy
End If
End If

If movy < 4000 Then
If Chr(KeyAscii) = "8" Then
movy = movy + 50
Shapel.Move movx, movy
End If
End If

If movy = 0 Then
Else
If Chr(KeyAscii) = "2" Then
movy = movy - 50
Shapel.Move movx, movy
End If
End If

Label5.Caption = "Contador Enco X = " & movx
Label6.Caption = "Contador Enco Y = " & movy
End Sub

Private Sub Command7_Click()
'Picture1.Line (1000, -40)-(-10, -40)
'Picture1.Line (-10, -40)-(-10, 1000)
Shapel.Move 0, 0
Line5.X1 = 0
Line5.Y1 = 4000
Line5.X2 = 0
Line5.Y2 = -10

Line6.X1 = 5000
Line6.X2 = 0
Line6.Y1 = -10
Line6.Y2 = -10
paro = True
movx = 0
movy = 0
Label5.Caption = "Contador Enco X =000000"
Label6.Caption = "Contador Enco Y =000000"

While paro
data = Inp(Port + 1)
If (data And 8) = 8 Then
Out Port, 0
paro = False
Else
Out Port, 4
End If
DoEvents
Sleep (1)

```

```

Wend

paro = True
While paro
data = Inp(Port + 1)
If (data And 16) = 16 Then
Out Port, 0
paro = False
Else
Out Port, 1
End If
DoEvents
Sleep (1)
Wend

End Sub

Private Sub Command8_Click()
pxx = 0
pyy = 0
xx = Val(Text1(0).Text)
yy = Val(Text2(0).Text)
Do While pxx < xx
pxx = pxx + 1
dx = yy / xx
pyy = pyy + Abs(dx)
Shapel.Move pxx, pyy
DoEvents
For d = 1 To 10000
Next d

Loop

End Sub

Private Sub Command9_Click()
Out Port, 1
End Sub

Private Sub Form_Load()
Port = &H378
Out Port, 0
Out Port + 2, &HB
Picture1.Scale (-30, 4030)-(5020, -80)
Line5.X1 = 0
Line5.X2 = 0
Line5.Y1 = 4000
Line5.Y2 = -10

Line6.X1 = 5000
Line6.X2 = 0
Line6.Y1 = -10
Line6.Y2 = -10
cont = 0
contt = 1
conty = 0
contx = 0
movx = 0
movy = 0

```



```

contex1 = 0
contex2 = 0
xx = 0
yy = 0
j = 0
Combo1.AddItem "LPT 1 &H378"
Combo1.AddItem "LPT 2 &H278"
Combo1.AddItem "LPT 3 &H3BC"
Combo1.ListIndex = 0

End Sub

'Private Sub HScroll11_Scroll()
'Line7.X1 = 200 'HScroll11.Value
'Line7.X2 = HScroll11.Value / 2 ' 300
'Line7.Y2 = 200
'Line7.Y1 = HScroll11.Value '/ 3.1416
'End Sub

Private Sub Picture1_MouseMove(Button As Integer, Shift As Integer, X As
Single, Y As Single)
Label1.Caption = "Eje X = " & X
Label2.Caption = "Eje Y = " & Y
End Sub

Private Sub Picture1_MouseUp(Button As Integer, Shift As Integer, X As
Single, Y As Single)
Sleep (100)
If Button = 2 Then
Text1(puntox) = Int(X) * 10
Text2(puntoy) = Int(Y) * 10
puntox = puntox + 1
puntoy = puntoy + 1
If puntox = 10 Then
puntox = 0
puntoy = 0
End If
End If
End Sub

```