



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

Titulación:

INGENIERO TÉCNICO INDUSTRIAL ELÉCTRICO

Título del proyecto:

**DEPOSICIÓN DE NANORECUBRIMIENTOS MEDIANTE SPRAY
CON LA TÉCNICA DE AUTOENSAMBLADO ELECTROSTÁTICO
MONOCAPA (LAYER BY LAYER)**

Jose Ignacio Ainzua Cemborain

Ignacio Del Villar Fernandez

Pamplona, 8 de Enero de 2013

INDICE

1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS	3
2. ANTECEDENTES	6
2.1 TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN.....	7
2.1.1 Introducción.....	7
2.1.2 Técnicas de deposición basadas en vacío.....	10
2.1.2.1 Sputtering.....	10
2.1.2.2 Deposición Física de Vapor.....	12
2.1.2.3 Electron phisical vapor deposition.....	13
2.1.3 Técnicas de deposición basadas en vía húmeda.....	15
2.1.3.1 Sol-gel-dip-coating.....	15
2.1.3.2 Langmuir and Blodgett (LB).....	16
2.1.3.3 Layer by Layer (LbL).....	19
2.1.3.3.1 LbL-dip.....	22
2.1.3.3.2 LbL-spray.....	25
2.1.3.3.3 LbL-AG.....	34
2.2 MATERIALES.....	35
2.2.1 Polímeros.....	35
2.2.2 Polielectrolitos.....	36
2.2.2.1 PAA y PAH.....	37
3. EQUIPOS Y PREPARACION EXPERIMENTAL	42
3.1 EQUIPOS.....	43
3.1.1 Agitadores.....	43
3.1.2 pH-metros.....	43
3.1.3 Maquina de agua ultrapura.....	44
3.1.4 Microscopio de fuerza atómica (AFM).....	44
3.1.5 Robot de deposición R&K3.....	46

3.1.6 Robot CIDEDEC Spray-Dipping.....	46
3.1.7 Empalmadora automática.....	46
3.2 PREPARACION DE LOS EXPERIMENTOS.....	47
3.2.1 Preparación de soluciones.....	47
3.2.1.1 Solución PAH.....	47
3.2.1.2 Solución PAA.....	47
3.2.2 Preparación de sustratos.....	48
3.2.2.1 Portas de vidrio.....	48
3.2.2.2 Fibra óptica.....	48
4. FABRICACION DEL DISPOSITIVO DE ROTACION DE FIBRA OPTICA.....	49
4.1 INTRODUCCIÓN.....	50
4.2 ELEMENTOS.....	51
4.3 CONEXIONADO.....	53
5. EXPERIMENTOS.....	54
5.1 LbL-dip	55
5.1.1 Puesta a punto robot Dipping CIDEDEC.....	55
5.1.2 Experimentos LbL-dip.....	56
5.2 LbL-spray	61
5.2.1 Puesta a punto del robot Spray CIDEDEC.....	61
5.2.2 Experimentos LbL-spray sobre portas de vidrio.....	63
5.2.3 Experimentos LbL-spray sobre fibra optica.....	80
5.2.3.1 Fibra de 200µm.....	80
5.2.3.1 Fibra de 125µm.....	84
6. CONCLUSIONES FINALES.....	93
7. PRESUPUESTO.....	96
8. PLANOS.....	101
9. BIBLIOGRAFIA Y LISTA DE FIGURAS.....	104

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Se va a realizar una breve explicación del proyecto y sus partes, que serán descritas en los próximos apartados resaltando los objetivos perseguidos en cada caso.

El objetivo de este PFC es conseguir depositar nanorecubrimientos mediante la técnica de autoensamblado electrostático monocapa (Layer by Layer), usando para ello el robot que utiliza un sistema basado en spray.

Este PFC se estructuró de tal manera que, tomando como base de datos las publicaciones existentes sobre la técnica spray, ajustar los parámetros del robot para conseguir depositar en vidrio. La siguiente fase consiste en la fabricación de un dispositivo de rotación para fibra óptica para finalmente realizar los experimentos sobre dicha fibra.

El contenido del proyecto se divide en cinco bloques principales: Documentación, puesta a punto del robot spray, deposición sobre portas, construcción dispositivo rotación fibra y deposición sobre fibra óptica.

En la fase de documentación se recopilaron parámetros para la técnica spray. Para las soluciones que iban a conformar la estructura, por ejemplo el peso molecular de las soluciones aniónicas y catiónicas, la molaridad, el pH y también parámetros que tienen que ver con su fabricación con spray, por ejemplo el caudal, volumen de rociado, distancia rociado.

En la segunda fase se puso a punto al robot spray para poder depositar sobre portas de vidrio. Cambio de boquillas, ajustes en el robot y elaboración de programas para depositar.

En la tercera fase comenzamos a depositar sobre portas. En esta fase inicialmente los portas salían con aspecto sucio, grumos y con un ajuste progresivo de los parámetros se fue mejorando el aspecto y la calidad de la estructura. El mayor progreso en la calidad lo conseguimos al ajustar el diámetro de rociado (con la presión y ángulo rociado). Inicialmente los teníamos de unos 13 cm y al bajarlo a 7-8 cm mediante un ajuste de la presión junto a la apertura de las boquillas de las pistolas mejoró bastante.

La cuarta parte fue de construcción de un dispositivo de rotación para la fibra. De esta manera podíamos realizar la deposición sobre este otro sustrato. Este dispositivo consiste en dos motores de corriente continua, cuya velocidad se regula con una tarjeta PWM.

Para finalizar realizamos deposiciones con spray sobre fibra óptica de dos grosores diferentes: 125 y 200 micras.

Sobre fibra se logró recubrir y se pudo observar cómo los espesores bicapa aumentaron sobre este otro sustrato en comparación con los portas. También se observó una disminución del espesor al aumentar la velocidad de giro de la fibra.

2. ANTECEDENTES

En este capítulo se comentan los antecedentes teóricos del proyecto, los cuales están divididos en dos partes. En la primera parte se describirán las técnicas de deposición más importantes, profundizando en las que hemos utilizado en este proyecto, y la segunda tratará sobre una clase especial de polímeros llamada polielectrolitos, que son el material utilizado como soluciones para la creación de las nanoestructuras en el sustrato.

2.1 TECNICAS DE DEPOSICION

2.1.1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad hay docenas de técnicas para deposición de material en forma de películas delgadas. Para la formación de películas del rango de espesor de unos pocos nanómetros la tarea de clasificar las técnicas se hace más simple, ya que queda más limitado el número de tecnologías a utilizar. Para esta escala nanométrica se pueden clasificar las técnicas de deposición de películas finas dependiendo de su naturaleza química o física [1]. De naturaleza física son Sputtering, electron beam evaporator, Cathodic arc deposition y otras. De naturaleza química se incluyen Deposición Física De Vapor, Spin-coating, AIM o LbL. Un número considerable de procesos que se basan en descargas luminiscentes y pulverización reactiva combinan tanto física como reacciones químicas. Estos procesos se solapan y se pueden clasificar como métodos físico-químicos.

Un esquema de clasificación se presenta en la Tabla 1 en la siguiente página:

EVAPORATIVE METHODS

• *Vacuum Evaporation*

Conventional vacuum evaporation	Molecular-beam epitaxy (MBE)
Electron-beam evaporation	Reactive evaporation

GLOW-DISCHARGE PROCESSES

• *Sputtering*

Diode sputtering
Reactive sputtering
Bias sputtering (ion plating)
Magnetron sputtering
Ion beam deposition
Ion beam sputter deposition
Reactive ion plating
Cluster beam deposition (CBD)

• *Plasma Processes*

Plasma-enhanced CVD
Plasma oxidation
Plasma anodization
Plasma polymerization
Plasma nitridation
Plasma reduction
Microwave ECR plasma CVD
Cathodic arc deposition

GAS-PHASE CHEMICAL PROCESSES

• *Chemical Vapor Deposition (CVD)*

CVD epitaxy
Atmospheric-pressure CVD (APCVD)
Low-pressure CVD (LPCVD)
Metalorganic CVD (MOCVD)
Photo-enhanced CVD (PHCVD)
Laser-induced CVD (LICVD)
Electron-enhanced CVD

• *Thermal Forming Processes*

Thermal oxidation
Thermal nitridation
Thermal polymerization

Ion implantation

LIQUID-PHASE CHEMICAL TECHNIQUES

• *Electro Processes*

Electroplating
Electroless plating
Electrolytic anodization
Chemical reduction plating
Chemical displacement plating
Electrophoretic deposition

• *Mechanical Techniques*

Spray pyrolysis
Spray-on techniques
Spin-on techniques

Liquid phase epitaxy

Tabla 1 Clasificación técnicas de deposición

Otra manera de agruparlas es dependiendo del tipo de técnica utilizada. Las que precisan presión de vacío y las técnicas vía húmeda. En esta figura 1 se clasifican las diferentes técnicas dependiendo de su origen (vacío o húmeda).

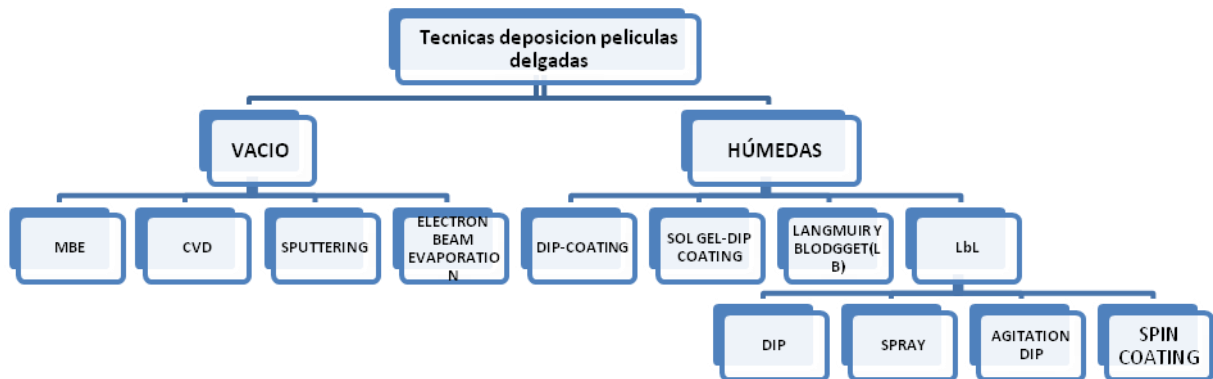


Figura 1-Clasificación técnicas en función de la técnica utilizada

Las técnicas basadas en vacío por lo general tienen unas condiciones experimentales muy exigentes (alto vacío) ya que se basan principalmente en la evaporación de un compuesto objetivo y su posterior condensación sobre el sustrato a recubrir [2]. Esto supone un coste elevado, por lo que casi toda su aplicación está más centrada en la industria de la microelectrónica ya que la calidad de fabricación es muy buena. Este tipo de técnicas se utilizan cuando se desee obtener un alto grado de organización de la estructura interna.

El otro gran grupo está basado en la deposición a través de vía húmeda. Para estas técnicas, los compuestos que se deseen depositar se encuentran en disolución (acuosa o no). Por lo general son capaces de formar películas muy finas de una forma más sencilla y menos costosa que las de vacío. Pero en general el orden de las estructuras es menor. Como ventaja decir que es menos costosa y los materiales susceptibles de ser depositados es mayor [3].

2.1.2 TECNICAS DEPOSICION BASADAS EN EL VACIO

En ese apartado se van a describir las técnicas de deposición más importantes basadas en el vacío, como son el Sputtering, la deposición física de vapor (CVD) y Electron beam physical vapor evaporation (EB-PVE).

2.1.2.1 Sputtering

El Sputtering es uno de los métodos para la deposición de láminas delgadas que más se usa en la actualidad.

El Sputtering es una deposición física de vapor. La pulverización catódica (o por su designación en inglés: sputtering es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco" (en inglés target) mediante el bombardeo de éste por iones energéticos. Este es un proceso muy utilizado en la formación de películas delgadas sobre materiales, técnicas de grabado y técnicas analíticas.

La pulverización catódica está causada principalmente por el intercambio de momento entre los iones y los átomos del material, debido a colisiones. Se puede pensar en el proceso como una partida de billar a nivel atómico, con los iones (bola blanca) golpeando una agrupación de átomos densamente empaquetados (bolas de billar). Aunque la primera colisión empuja a los átomos más hacia dentro en la agrupación, colisiones posteriores entre los átomos pueden tener como resultado que algunos de los átomos cerca de la superficie sean expulsados. El número de átomos expulsados de la superficie por ion incidente es el rendimiento de pulverización ("sputteryield") y es una medida importante de la eficiencia del proceso. Algunos factores que influyen en este parámetro son la energía de los iones incidentes, sus masas y las de los átomos del blanco y la energía de enlace del sólido.

Los iones para el proceso de pulverización se obtienen de un plasma que se genera en el interior del equipo de pulverización. En la práctica se usa una variedad de técnicas para modificar las propiedades del plasma, especialmente la densidad de iones, y así conseguir unas condiciones de pulverización óptimas. Entre ellas está el uso de una corriente alterna de radiofrecuencia, el uso de campos magnéticos y la aplicación de un potencial de polarización al blanco. Los átomos pulverizados, aquéllos expulsados a la fase gaseosa, no están en su estado de equilibrio termodinámico. Por tanto, tienden a

condensarse de vuelta a su estado sólido al chocar con cualquier superficie en la cámara de pulverización. Esto tiene como resultado la deposición del material pulverizado en todas las superficies de la cámara [4].

El uso de esta técnica está ampliamente extendido a las industrias de semiconductores, de medios de grabación, del automóvil, cristalería, así como otras más específicas, como la fabricación de sensores o sistemas ópticos.

Bajo la técnica de Sputtering se engloban a un gran número de técnicas, que van desde la simple descarga DC en materiales conductores al más sofisticado de los magnetrones de Sputtering funcionando en RF. En todas ellas la idea es bombardear la superficie del target que queremos evaporar con iones de gas (normalmente Argón) muy energéticos, para que estos transmitan su energía a los átomos del target que, de esta manera, es pulverizado. Los átomos así arrancados pueden después depositarse sobre un sustrato para formar láminas delgadas o recubrimientos.

En comparación con otras técnicas los ritmos de deposición de las técnicas de Sputtering se hayan entre los más rápidos, llegando a alcanzar ritmos de varios mg/(cm²·hr) [5].

Un ejemplo de la deposición por Sputtering por magnetrones se puede ver en la Figura 2.

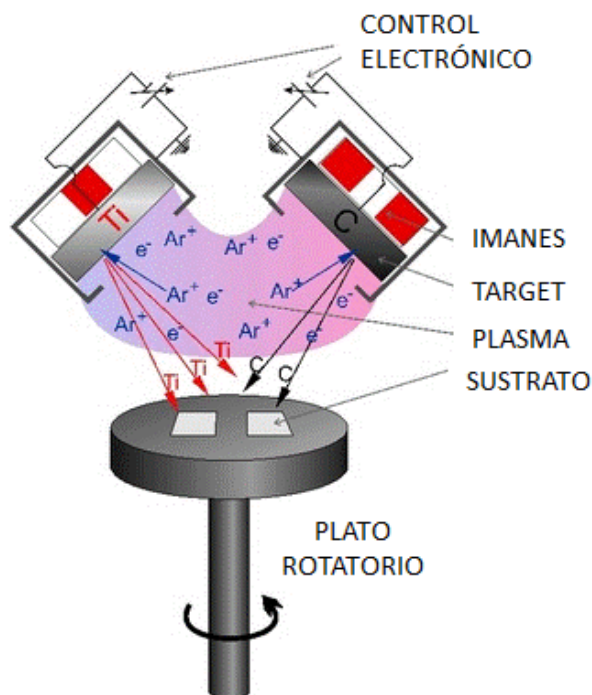


Figura 2. Representación esquemática del proceso de deposición por Sputtering

Como inconvenientes podemos citar:

- Se lleva a cabo en vacío. Mayores costes de fabricación.
- Necesita unos equipos tecnológicos complejos y caros.
- Necesita de altas energías para realización de la técnica.

2.1.2.2 Chemical vapor deposition (CVD)

CVD es un proceso químico utilizado para producir materiales con muy alta pureza y muy alto rendimiento de materiales sólidos.

La técnica de deposición física en fase de vapor consiste en la reacción de una mezcla de gases en el interior de una cámara de vacío llamada reactor para dar lugar a la formación de un material en forma de películas finas. Los subproductos de la reacción son evacuados hacia el exterior mediante un sistema de bombeo a alta velocidad.

En un proceso CVD estándar el sustrato (oblea) se expone a uno o más precursores volátiles, que reaccionan o se descomponen en la superficie del sustrato para producir el depósito deseado. Con frecuencia, también se producen subproductos volátiles, que son eliminados por medio de un flujo de gas que pasa a través de la cámara de reacción [6].

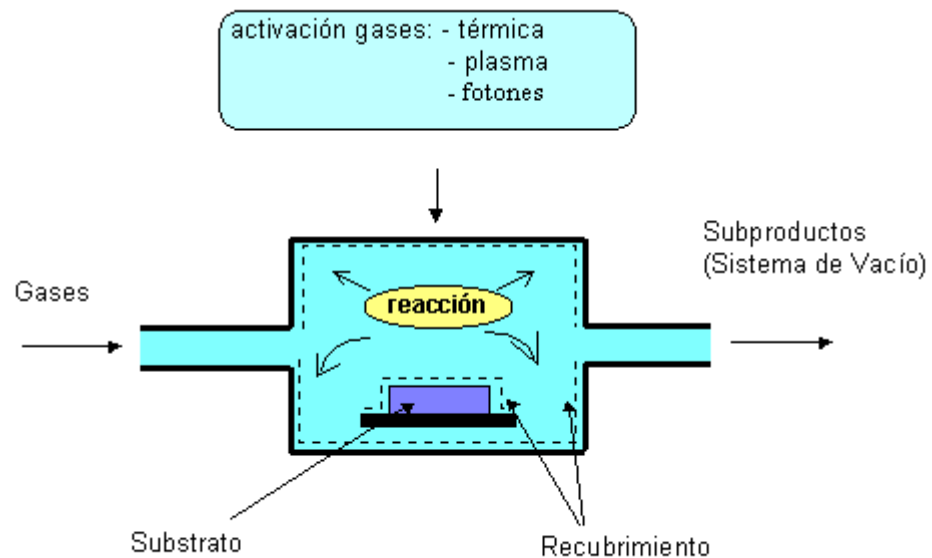


Figura 3 Deposición química en fase de vapor.

Esta técnica es muy utilizada por la industria de los semiconductores.

2.1.2.3 Electron physical vapor beam evaporation

El Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD), utiliza un haz de electrones para bombardear un 'target', el material base. Los electrones, que son emitidos por un filamento de tungsteno, impactan sobre el material objetivo, liberando átomos que se depositarán sobre un sustrato formando así finas capas del material. Pondré un ejemplo concreto de un sistema EB-PVD

En este sistema EB-PVD, la cámara de deposición está a baja presión. El material que se quiere evaporar está en forma de lingote. Hay seis disparadores de electrones, cuatro de ellos están enfocados al lingote y los otros dos precalientan el sustrato para facilitar la deposición. Cada uno tiene una potencia de 45 Kw Los haces de electrones generados son acelerados y centrados hacia el lingote. Cuando el voltaje alcanza los 20-25kV y la corriente del haz es de unos pocos amperios, el 85 % de la energía cinética de los electrones se transforma en energía térmica en cuanto el haz bombardea la superficie del lingote. Éste se derrite por la alta temperatura a la que se ha sometido y el material acaba evaporándose en el vacío, depositándose por último en el sustrato. El sustrato donde tiene lugar la deposición de las películas es limpiado ultrasónicamente y está sujeto a un soporte, y éste está adjunto al eje de manipulación que se mueve de forma que se pueda ajustar la distancia entre los lingotes y el sustrato. El eje rota a una determinada velocidad, permitiendo así que la película sea depositada uniformemente en el sustrato. Los sistemas EB-PVD están equipados con fuentes de iones que se utilizan para el grabado y limpieza del sustrato, la pulverización del lingote y el control de la microestructura del sustrato. El bombardeo de iones también aumenta la densidad de la película y cambia el tamaño de grano [7].

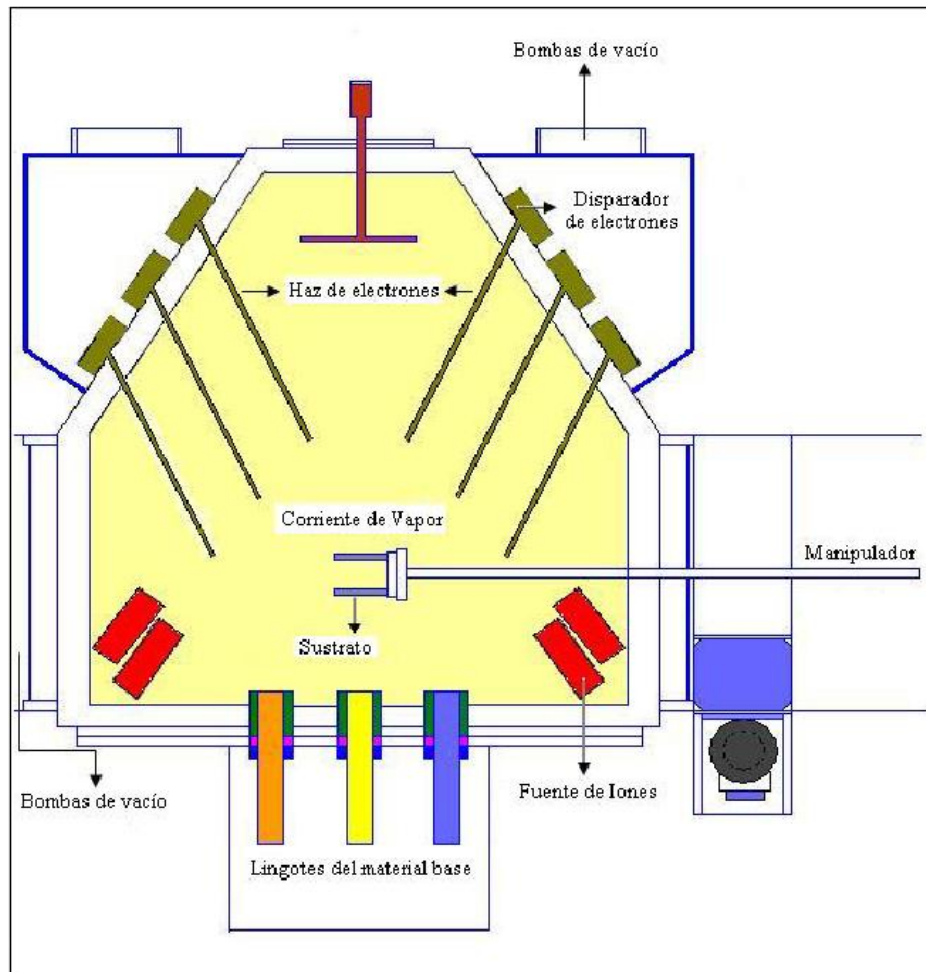


Figura 4: Aspecto del óxido de estaño.

Las ventajas de este método son:

- El ritmo de deposición variable desde 1 nm/min a unos pocos $\mu\text{m}/\text{min}$.
- La eficiencia de la utilización del material es relativamente alta y el proceso ofrece un control estructural y morfológico de las películas.
- Por otra parte, los inconvenientes de este proceso son:
- La degradación del filamento en el disparador de electrones da lugar a un bajo ritmo de deposición.
- Se ha detectado una gran toxicidad de este procedimiento (rayos X).

2.1.3 TECNICAS DE DEPOSICION BASADAS EN VIA HÚMEDA

La fabricación de estos recubrimientos requiere, en muchos casos, un control adecuado y la comprensión de las técnicas de nanofabricación con el fin de adaptar las características de las estructuras a la aplicación concreta que se desea desarrollar. Las técnicas de nanofabricación implican un profundo estudio multidisciplinar que ha de tener en cuenta múltiples variables dirigidas a lograr resultados óptimos con respecto a la sensibilidad, el tiempo de respuesta, rango de trabajo, la histéresis o la sensibilidad cruzada del dispositivo final de detección.

La deposición de nanorecubrimientos mediante diferentes técnicas de polielectrolitos multicapa tiene en la actualidad mucha importancia debido a su utilidad no solo en aplicaciones en el campo de los sensores, sino también en el de la electrónica y en otros.

2.1.3.1 Sol- gel-dip-coating

La técnica de deposición *Sol-gel - dip-coating* es uno de los campos con mayor crecimiento de la química contemporánea, debido a su simplicidad y versatilidad [2]. Las propiedades finales de los recubrimientos obtenidos dependen de varios factores como el índice de refracción, la porosidad, la superficie, el espesor, la estabilidad térmica y propiedades mecánicas y fotoquímicas, que pueden ser controlados con el fin de establecer las características de los materiales[8].

La técnica *sol-gel*, también conocida como deposición química de la solución (sol), es una técnica de vía húmeda ampliamente utilizada en los campos de la ciencia de los materiales y la ingeniería cerámica. Se utiliza principalmente para la fabricación de materiales (por lo general un óxido metálico) a partir de una sustancia química solución (o *sol*), que actúa como precursor de una red integrada (o *gel*) de cualquiera de las partículas discretas o de la red de polímeros (Figura 5). Los precursores más conocidos son los alcóxidos metálicos porque reaccionan fácilmente con el agua. Los alcóxidos metálicos utilizados son los alcoxysilicatos, tales como el tetrametilortosilicato (TMOS) y el tetraetilortosilicato (TEOS) [9,10].

La estructura final del gel estará fuertemente influenciada por los cambios estructurales de la disolución durante su procesado, siendo a menudo necesario un tratamiento final que mejore las propiedades mecánicas y la estabilidad estructural mediante el proceso *dip-coating*.

por toda la cuarta parte de la laguna, tal vez la mitad de un acre, tan suave como un vidrio resplandeciente”

Si Franklin hubiese hecho los cálculos pertinentes hubiese averiguado que si 2mL de aceite se esparcen por medio acre la película sobre la superficie del agua debe ser al menos de 2nm.

No fue hasta 100 años más tarde cuando Lord Rayleigh sospecha que la extensión máxima de una película de aceite sobre el agua representa una capa de una molécula de espesor.

Irving Langmuir fue el primero en realizar estudios sistemáticos de monocapas flotantes sobre el agua en la década entre 1910 y 1920. Estos estudios le llevaron al premio Nobel. Ya en 1920 se informó sobre la primera transferencia de moléculas de ácidos grasos a partir de la superficie del agua sobre soportes sólidos. Una descripción más detallada de transferencia secuencial monocapa fue dada años más tarde por Katherine Blodgett. Estas construcciones de ensamblaje monocapa es el que se le conoce como Langmuir-Blodgett

Una vez realizado un repaso histórico a esta técnica pasamos a describirla. Para este tipo de técnica se emplean moléculas anfifílicas (tipo fosfolípidos) en la construcción de películas. Este tipo de películas se basa en la capacidad de autoorientación y organización que poseen las moléculas anfifílicas, en las que existe una región hidrofílica y otra hidrofóbica. La naturaleza emplea esta técnica para la construcción de membranas celulares [3].

Una de los inconvenientes de esta técnica es que las condiciones experimentales son muy exigentes como el control de la presión de la superficie del líquido y es muy común la aparición de defectos durante el proceso de fabricación. Estos defectos aumentan su tamaño a medida que se añaden más capas [3]. La dificultad también radica en que la inclusión de materiales ópticos inactivos para fabricación de Y-type disminuye significativamente su actividad NLO, y los materiales que tanto adoptan X-type como Y-type no son tan comunes. También hay factores ambientales como el calor y la humedad, además estas películas se deben fabricar en entornos muy limpios que evite la inclusión de polvo que causarían pérdidas ópticas e introducirían efectos en las películas. Por estas razones no es un proceso de fabricación comercial a gran escala [15].

Técnica de Langmuir-Blodgett

- Permite obtener películas con alta homogeneidad
 - Monocapas ordenadas
 - Control del grosor
 - Superficies bien definidas
 - Control a niveles nanométricos

Las películas construidas con esta técnica contienen una o más monocapas de un material orgánico, depositado de la superficie de un líquido sobre un sólido al sumergir el sustrato sólido dentro del líquido. La monocapa es adsorbida homogéneamente con cada inmersión, de esta manera la película va creciendo de una manera muy precisa al depender directamente del número de inmersiones. Las monocapas se ensamblan de manera vertical y normalmente la componen de moléculas con cabezas hidrofílicas y tallo hidrofóbico. Anfífilicas

Proceso de deposición mostrado de manera esquemática en la figura siguiente:

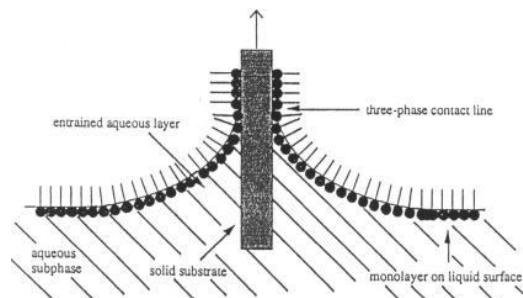


Figura 6 Deposición de una monocapa flotante dispuesta sobre un sustrato sólido.

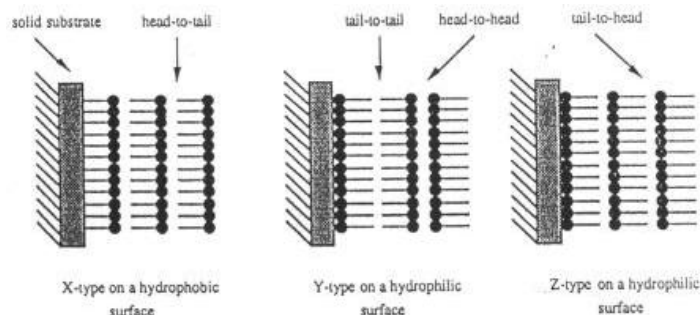


Figura 7 Diferentes tipos de deposiciones LB.

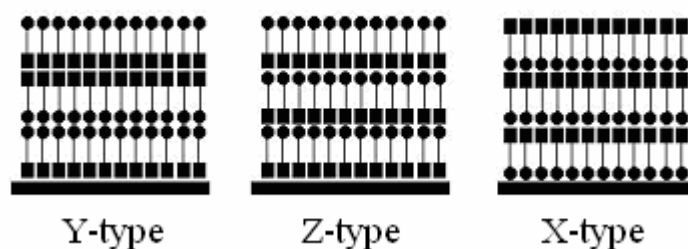


Figura 8 EL final rectangular de la molécula representa el tallo hidrofobico mientras que el final circular representa a la cabeza hidrofílica

2.1.3.3 Layer by Layer(LbL)

La primera aplicación donde se utilizó la interacción electrostática para realizar el autoensamblado electrostático no ocurrió hasta 1960 cuando se demostró que la deposición secuencial de dos soluciones de óxido de metal, las cuales están cargadas, pueden producir películas finas de monocapas. En los años 80 Decher y sus colaboradores fueron los primeros en introducir el concepto de deposición electrostática secuencial mediante polielectrolitos. La aplicación de la técnica mediante estos polielectrolitos es crucial para utilizar la técnica LbL ya que permite la interacción de las cargas opuestas (+,-) sobre la superficie a cubrir. Estas cargas de signos contrarios ofrece grandes ventajas y la más importante puede ser la autorregulación del proceso al limitar la misma, la adsorción de moléculas ya que se forma una capa de repulsión formada por moléculas con igual signo que se oponen a este crecimiento.

LbL es la técnica más comúnmente utilizada para el autoensamblado electrostático multicapas (ElectrostaticSelfAssembly).

El concepto para el método de autoensamblado iónico monocapa se basa en la atracción electrostática entre las cargas eléctricas de las moléculas que forman cada monocapa que es depositada. La formación del ensamblado multicapa implica la consecutiva adsorción de moléculas iónicas positivas y negativas que se encuentran en unos adecuados electrolitos.

LbL también puede formarse además de por la adsorción de los electrolitos de cargas diferentes (+,-) mediante enlaces de hidrógeno, enlaces covalentes así como otras diversas interacciones. Para la realización de esta técnica se pueden utilizar diversos tipos de recubrimientos. Además de polímeros naturales y sintéticos también se pueden utilizar nanopartículas de tipo metálico o inorgánico, micelas, e incluso pequeñas moléculas que puedan ser incluidas en el autoensamblado electrostático [16]

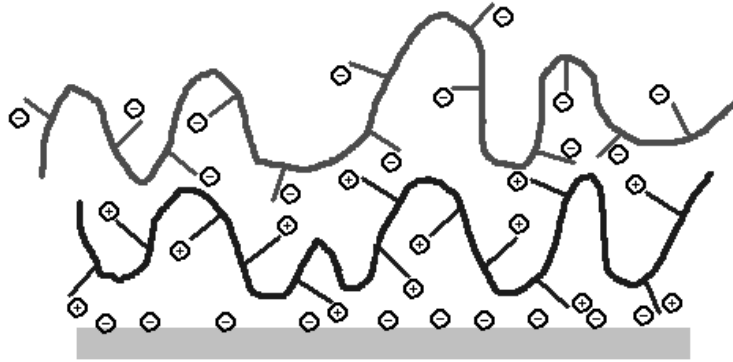


Figura 9 Esquema de un bilayer autoensamblaje electrostático

El método de autoensamblado LbL es extremadamente simple y versátil, haciendo posible el control del espesor de la capa, morfología y funcionalidad con una excelente precisión [16]

Dentro del autoensamblado electrostático monocapa existen diferentes técnicas como LbL dip [17], LbL Spray [18] y LbL Agitation Dipping AG [19]. Las tres tienen el mismo fundamento físico pero varían las condiciones en las cuales el sustrato es expuesto a los polielectrolitos.

De esta manera el proceso de manera genérica conlleva varios pasos, los cuales se enumeran a continuación:

- Exponer(sumergir, rociar) a la superficie a el polielectrolitocationico (+)
- Secado de la superficie
- Lavado mediante agua ultrapura
- Secado de la superficie
- Exponer(sumergir rociar) a la superficie a el polielectrolitoanionico (-)
- Secado de la superficie
- Lavado mediante agua ultrapura
- Secado de la superficie

El secado se puede realizar también antes del lavado, los pasos aquí enumerados son genéricos y se pueden adaptar a cada experimento.

Repetiendo el proceso se irán añadiendo sucesivamente monocapas catiónicas y aniónicas hasta formar una película delgada de estructura multicapa. Variando los parámetros del experimento podremos variar la organización de la estructura y la forma de la superficie fabricada.

Debido a que con este procedimiento podemos ajustar los elementos utilizados en la fabricación de cada monocapa, dependiendo del número de monocapas, se podrá controlar el espesor a escala manométrica.

La principal ventaja de esta técnica es que resulta posible controlar con enorme precisión el espesor de las capas depositadas. Además, los posibles defectos que pudieran ir apareciendo en la estructura se corrigen al añadir más capas durante la construcción [18]. Por otro lado, esta técnica de deposición es fácilmente aplicable a todo tipo de sustratos independientemente de su geometría algo que la hace muy interesante como por ejemplo para la fabricación de recubrimientos sobre fibra óptica debido a su geometría cilíndrica.

Las principales ventajas de este método son:

- El espesor de la película puede ser controlada con precisión(nano)
- Proceso simple.
- Se trabaja a presión atmosférica.
- Basada en disoluciones
- Se realiza a temperatura ambiente.
- El equipo para realizar el proceso es relativamente sencillo (en el caso del LBL-dip basta un robot que desplace el sustrato y lo introduzca en las diferentes disoluciones)

Los campos de aplicación principales del LBL son en dos áreas fundamentalmente:

Modificación de superficies→ Ingeniería de interacción de un objeto dado con su entorno

Fabricación de dispositivos de película delgada. Con aplicaciones anticorrosión, cubrimientos antireflectivos, biosensores, implantes ópticos, dispositivos electroluminiscentes... [20]

A continuación se describen los tres tipos de LBL antes mencionados.

2.1.3.3.1 LbL-dip

Esta técnica se basa en una secuencia de inmersiones de un sustrato previamente tratado y cargado electrostáticamente en disoluciones diluidas que contengan partículas cargadas, de forma que la carga de las partículas se alterne en cada inmersión [3].

Este tipo de deposición se utiliza fundamentalmente para técnicas de tipo óptico como “Dual polarisation interferometry”, “ellipsometry”. También se utiliza para técnicas de tipo mecánico como “quartz cristal microbalance” (QCM)[21]

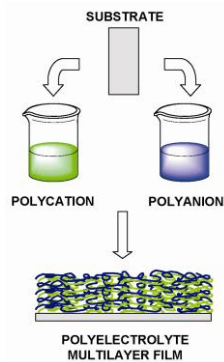


Figura 10 Representación esquemática de un autoensamblado layer-by-layer de polication y polianion para formar un polielectrolito multicapa de película fina.

El **procedimiento de fabricación** del autoensamblado electrostático monocapa es el siguiente:

- Un sustrato limpio(vidrio, silicio cristalino, fibra óptica...) es tratado químicamente para conseguir que la superficie quede cargada adecuadamente (para nuestros experimentos negativamente mediante NaOH o KOH
- El sustrato una vez cargado es sumergido en una solución química que contiene moléculas cationicas de polímeros solubles en agua ultrapura (resistencia aproximadamente 18 MΩ). Aquí comienza el autoensamblado electrostático al verse atraídos estos polímeros (+) en la superficie del sustrato.
- Secado de la superficie antes o después. Con Nitrógeno o al aire.
- Se realiza una inmersión de limpieza del sustrato con agua ultrapura (desionizada) fundamentalmente para que los pares de iones débilmente atraídos sean eliminados de la superficie.
- Secado de la superficie

- f) Se procede a sumergir el sustrato esta vez en una solución química que contiene moléculas anionicas de polímeros solubles en agua ultrapura.
- g) Secado de la superficie
- h) Lavado de la superficie.
- i) Secado de la superficie antes o después con Nitrógeno o al aire.

Comentar que estos pasos enumerados son una manera genérica de describir el proceso de fabricación y que alguno de ellos puede ser eliminado, como por ejemplo el secado.

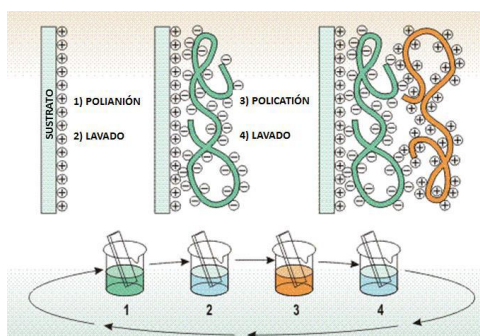


Figura 11 Esquema del método Layer by Layer (LbL)

Como se aprecia en la figura 11 cada deposición del anión y catión va seguida de un enjuague con agua pura, la cual se encarga de limpiar el exceso de polielectrolitos depositados en la superficie.

De este modo se evita que se formen polielectrolitos complejos en la deposición que empeoren la calidad sobre todo en la periferia de la superficie y en las moléculas débilmente ligadas al sustrato. El enjuague también sirve para evitar la contaminación que provenga del ambiente o de la propia solución.

La técnica LbL-dip se llega a controlar cuando la solución en contacto con la superficie descansa y de esta manera por convección realiza la adsorción del electrolito. Esta forma de adsorción controlada tarda decenas de minutos, horas o incluso días para el conjunto de bicapas dependiendo de las características del experimento [22].

Aunque el procedimiento y concepto de esta técnica es relativamente sencillo, en la práctica no lo es tanto. Esto es debido a que existen multitud de factores experimentales que influyen en la construcción de la película. El ajuste y optimización de estos parámetros es una labor costosa lo que hace que no sea tan sencilla la construcción de películas de alta calidad sin experiencia previa. Esta dificultad inicial se ve compensada por una alta estabilidad del proceso, ya que una vez fijados y

controlados estos parámetros las películas son construidas con un alto grado de repetitividad y calidad. Otra ventaja es la capacidad de ser automatizable esta técnica debido a su carácter secuencial [3]

Los parámetros de control más importantes en la elaboración de la multicapa mediante el LBL DIP son concentración, tiempo de adsorción, fuerza iónica de las disoluciones, pH de las disoluciones, temperatura, el número de bicapas y secado.[23]

También hay una serie de aspectos a tener en cuenta:

- Se necesita un tiempo mínimo de inmersión del sustrato para que se forme una estructura texturosa mínima [23].
- Al aumentar el número de inmersiones, aumenta el grosor de la capa de manera lineal, aunque también es posible aumentar el grosor de manera exponencial [24]. La diferencia radica según el artículo de Izquierdo [17] en que para que exista un crecimiento lineal los electrolitos solo deben interactuar en la superficie y si algún electrolito es capaz de introducirse dentro de las monocapas el crecimiento puede llegar a ser exponencial.

En la figura 12 se puede observar cómo el crecimiento de la superficie es de carácter lineal en función del número de bicapas [20]

- Llega un tiempo de inmersión del sustrato a partir del cual se satura la estructura y no aumenta el grosor de la bicapa [23].

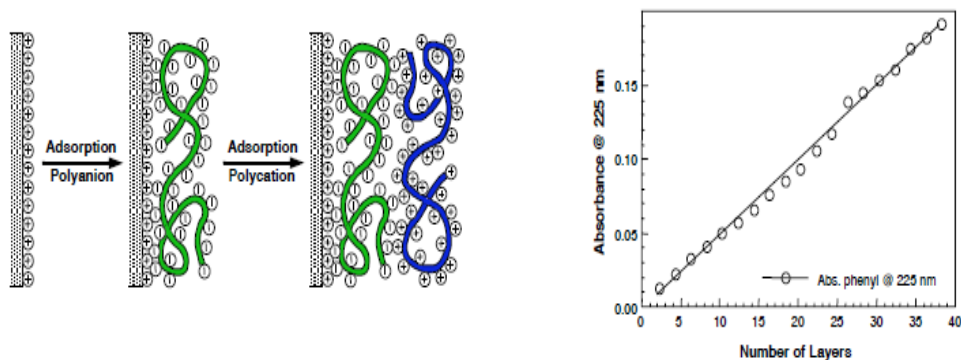


Figura 12 Relación entre el espesor de la capa y el número de monocapas

Una vez enumeradas las ventajas del LbL-dip que juegan a favor de esta técnica de fabricación, tiene sin embargo una gran desventaja que es el largo tiempo de fabricación. Este problema lo hace incompatible con la utilización de esta técnica por la industria [20].

Teniendo en cuenta el peor de los casos en el que una superficie máxima suele rondar las $0,5\mu\text{m}$ y una bicapa puede tener entre $0,5$ y 1nm el número total máximo de bicapas será de entre 500 y 1000 bicapas. Esto quiere decir que para un tiempo de alrededor de 12 minutos que puede durar la elaboración de una bicapa, el tiempo total de fabricación será de entre 100 y 200 horas. Si pasásemos ese tiempo a días rondaría entre los 4 y 8 días.

Esta desventaja es la razón fundamentalmente por la cual se va a realizar una modificación de la técnica LBL para realizar la técnica LbL-spray. De esta manera se logra reducir el tiempo de fabricación hasta en un factor de entre 20 y 25.

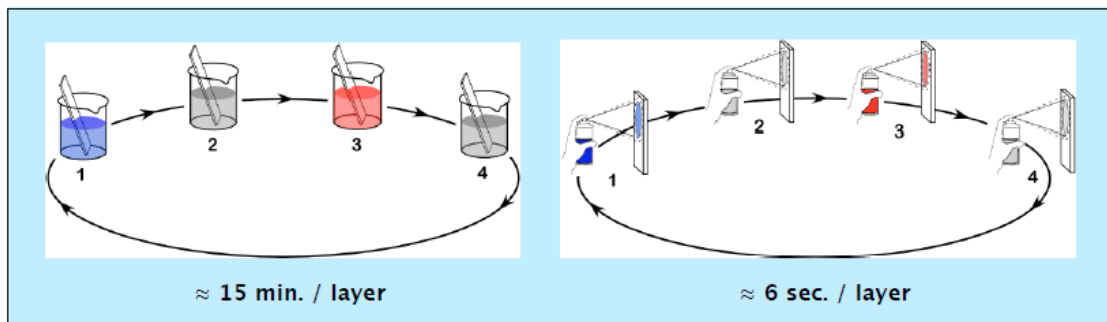


Figura 13 Disminucion del tiempo fabricacion del spray frente al dip.

2.1.3.3.2 LbL-spray

El LbL-spray es una técnica desarrollada como evolución del LbL-dip.

La técnica fue inventada por Joseph B. Schlenoff en el año 2000, y se basa en el autoensamblaje de diferentes monocapas mediante pulverización sobre un sustrato de los polielectrolitos de la solución acuosa, lo cual permite una mejora muy grande en los tiempos de construcción que requiere el método LbL-dip. El orden de mejora de los tiempos como hemos descrito anteriormente puede llegar a ser de 20 o incluso 25 veces inferior.

- Procedimiento de fabricación



Figura 14 Esquema del autoensamblado LbL -spray donde “n” es el número de bilayers[25]

Para la realización de esta técnica, la superficie a fabricar se coloca de manera vertical para permitir el drenaje y eliminar el material sobrante que no se ha adherido a la capa.

En este esquema de la figura 14 aparece el bilayer el cual contiene una fase de enjuagado y secado después de pulverizar la superficie con el polielectrolito, donde se va a formar la monocapa.

- Disminución del tiempo de fabricación

Para explicar la reducción del tiempo de ensamblaje monocapa del LbL-spray frente al LbL-dip debemos conocer inicialmente cómo se acumulan los polielectrolitos en la superficie. Las fuerzas electrostáticas de las cargas opuestas (+,-) son la razón por la que las moléculas son capaces de acumularse en capas interaccionando una capa con la de más abajo o arriba al atraerse. No todos los polielectrolitos formarán esa capa ya que muchos de ellos sobran debido a la cantidad limitada de moléculas que van formando la monocapa. Muchos quedan formando un exceso de polielectrolito por lo que el posterior lavado eliminará este exceso y evitará que estos formen “polielectrolitos complejos” formados normalmente en la frontera de la superficie o a través de moléculas débilmente ligadas en la superficie. Esta es la llamada “Depletion Layer” la cual es difícil de controlar y formada por estas dos razones:

- Fenómeno hidrodinámico al realizar la inmersión de la superficie después de depositar los polielectrolitos.

- Agotamiento gradual del polielectrolito.

Esta zona de agotamiento es una barrera para las cadenas de los polielectrolitos que deben difundirse en la superficie para formar la monocapa ya que deben atravesar esta “depletion zone”.

El proceso, a medida que el sustrato cargado se sumerge en la solución, las cadenas de polielectrolito cerca de la superficie son adsorbidas sobre la superficie. Esto crea un gradiente entre la solución y la superficie del sustrato, conduciendo las moléculas de polielectrolitos de la solución para difundirse sobre la superficie. Esta difusión por convección no es un proceso rápido y requiere varios minutos para completarse. Esta dependencia del tiempo de difusión hace que para depositar unas decenas de bilayers puedan ser necesarias muchas horas.

En un esfuerzo por reducir el tiempo de deposición se desarrolló la técnica LbL-spray. Esta técnica al pulverizar las gotas de la solución polielectrolítica sobre el sustrato reduce la longitud necesaria para la difusión de las cadenas polielectrolíticas. De unos milímetros pasa a ser unas micras por lo que el tiempo necesario para completar esta difusión disminuye.

Al tener en posición vertical de la superficie a fabricar, el drenaje es máximo, por lo que la acumulación de polielectrolitos débilmente ligados será menor (Depletion zone). Además al pulverizarse las gotas que llegan a la superficie, estas inmediatamente se fusionan con la capa y reemplazan el líquido de drenaje. Por lo tanto la “depletion

zone” juega una menor importancia para la difusión y adsorción de las gotas pulverizadas ya que esta zona de agotamiento es más delgada a la vez que, debido a la pulverización, puede ser atravesada más fácilmente.

Por tanto principalmente la disminución de tiempo se debe a:

-La transferencia de masa ya no es por contacto si no con presión, por lo que se tiene una menor longitud difusión.

-La acumulación de partículas en la superficie es menor que en dip (máximo drenaje)

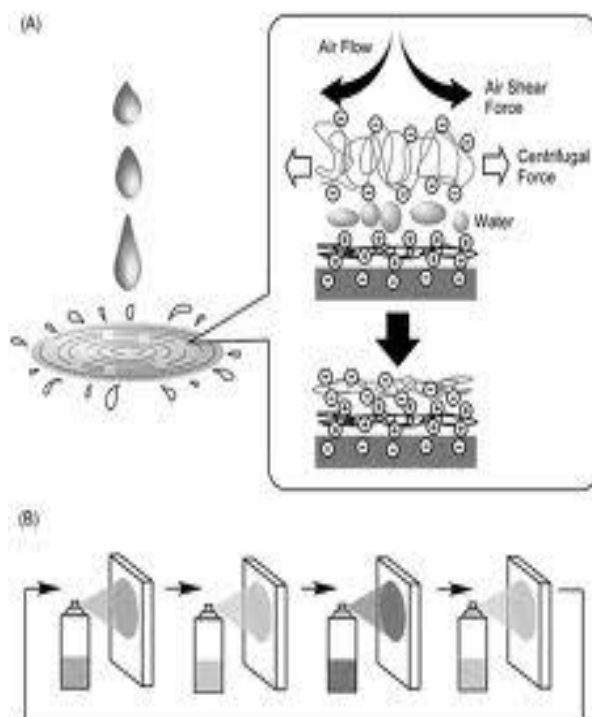


Figura 15 Proceso adsorción polielectrolitos mediante LbL-spray

- **Parámetros que afectan al proceso de fabricación**

Vamos a describir siete variables que afectan a la construcción de la película, estas son: Concentración de la solución, Volumen rociado, Caudal de la solución, tamaño de la gota, distancia rociado y número de bilayers.

a) **Grado de concentración de la solución del Spray.**

Al aumentar la concentración aumenta el número de moléculas polielectrolíticas en cada gota rociada.

Concentración=10mM → La más adecuada según artículo [22] y Nogueira [25]

- Concentración < 10mM → se forman islas (regiones sin estructura formada) y el espesor es menor.

- Concentración >10mM → Al aumentar molaridad aumentaba el espesor y la superficie depositada. Llega un punto (80mM), que aunque aumentes estas la molaridad el grosor ya no aumenta, se satura.

b) Cantidad de Spray o Volumen de spray rociado.

La cantidad de Spray o volumen se determina $\implies Q = A \cdot v = \frac{\text{Vol}}{t} \implies \text{Vol} = Q \cdot t$

Q=Caudal [m³/s] A=Área [m²] v=velocidad [m/s]

t=tiempo[s] Vol.=Volumen [m³]

Para regular el volumen se puede aumentar el tiempo que la pistola esta pulverizando o también se puede aumentar el caudal que echan las pistolas.

El volumen tiene valores para los experimentos [22] de entre 1 y 4mL para el PAH y PAA respectivamente.

Al aumentar el volumen aumenta la cantidad de polielectrolitos adsorbidos por el sustrato [22]

En diferentes experimentos se observa cómo la estructura que se forma es más texturosa cuando se aumenta el el volumen de liquido pulverizado o se disminuye su caudal.

c) Flujo o caudal de la solución del Spray (Q)

Los caudales para la realización del experimento son de 0,05 a 0,1mL/s aproximadamente. Se ha comprobado que para caudales superiores a 0,1mL/s no se forma la estructura adecuada. Esto es debido a que el tiempo acumulación de polielectrolitos disminuye al aumentar el caudal y no le da tiempo a conformarse la monocapa [22].

Los parámetros Caudal y volumen no debemos verlos de manera independiente sino como una **relación Caudal-Volumen**.

Esta relación es importante ya que según la combinación realizada, la estructura puede variar, e incluso no formarse el recubrimiento.

Por ejemplo para pH 9,5/5 la combinación caudal-volumen de 1mL/s y 1mL no permite formarse ya que según explica artículo [22] al aumentar el caudal el tiempo aglomeración disminuye y los electrolitos adsorbidos aumentan al aumentar el volumen. Por tanto relaciones con mucho caudal y poco volumen no permite la formación y por el contrario poco caudal y mucho volumen permiten estructuras muy texturosas.

Por tanto:

- Gran caudal y poco volumen, puede no tener tiempo suficiente para la formación de la bicapa.
- Poco Caudal y gran volumen, la bicapa puede tener demasiado tiempo de adsorción y gran cantidad de partículas para adsorber y forma películas muy texturasas.

d) pH de las soluciones aniónicas y catiónicas. Densidad de carga.

Para este proyecto, donde vamos a utilizar PAH/PAA como polielectrolitos débiles, el pH determina la densidad de carga del polielectrolito y por tanto su grado de ionización. Esto afecta a la forma o arquitectura que formará el polielectrolito ya que se estirará u ovillará dependiendo de su ionización [26]. Esto repercute en:

- El grosor de la película.
- La cantidad de moléculas adsorbidas.

e) Tamaño de la gota rociada

Vamos a describir el principio básico de funcionamiento de este tipo de pulverizador:

Cuando se inyecta aire a presión a través de un tubo que disminuye de sección, sufre una aceleración, lo que reduce la presión en el punto más estrecho (debido al principio de Bernoulli).

La presión reducida absorbe, a través de un tubo estrecho, el líquido del recipiente inferior (de hecho puede estar en cualquier posición mientras llegue el líquido al orificio), debido a la diferencia de presión existente entre los dos puntos, y lo proyecta hacia delante en forma de una fina lluvia de pequeñas gotas.

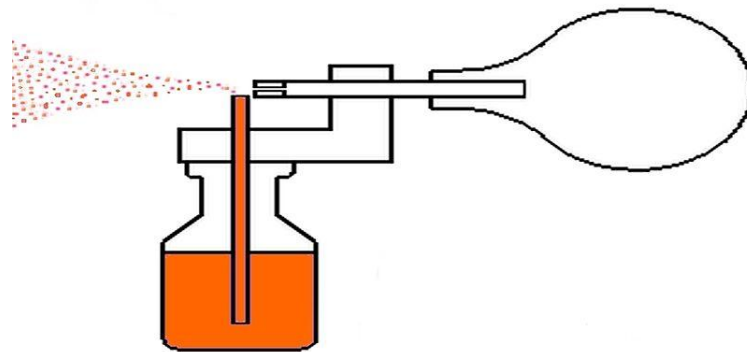


Figura 16 principio funcionamiento pulverizador

En nuestro pulverizador solo puedes regular la salida de aire, mientras que con otros modelos se puede regular la salida de aire y líquido.

La aguja es la pieza más importante del pulverizador. Su tamaño está relacionado con el grado de detalle, tamaño de gota que podemos obtener de ella. La de nuestra pistola es de 0,5mm.

✚ Pulverización líquido-Gotas:

Tamaño de la gota. Según el tamaño de la gota las características de las deposiciones varían. Por eso vamos a describir cómo influyen las gotas y su tamaño en las cubriciones de superficies.

El cálculo del diámetro de las gotas se realiza en base a la siguiente ecuación [40]:

$$\phi = K \cdot \frac{S}{\sqrt{2 \cdot g \cdot h}}$$

φ: Diámetro medio de las gotas en micras.
K: constante característica de la boquilla.
S: sección del orificio de salida del líquido.
g: constante de gravitación universal.
h: presión de trabajo en metros de columna de agua.

El tamaño de las gotas se clasifican en:

Tamaño gota	Diámetro gota(μm)
Muy Fina	<150
Fina	150-240
Media	240-360
Gruesa	360-450
Muy gruesa	>450

Para un mismo volumen de líquido, a medida que disminuye el tamaño de gota, se obtiene mayor número de gotas y una mejor cobertura

Cualidades	Gotas pequeñas	Gotas grandes
Evaporación	Alta	Baja
Sensibilidad corriente aire	Alta	Baja
Area recubierta	Buena	Mala
Penetración	Mala	Buena
Inercia de la gota	Baja	Alta

Tabla 2- Cualidades gotas pequeñas y grandes

Para nuestras pistolas pulverizadoras el parámetro de control para el tamaño de las gotas sería el “h” o presión de aire, ya que es el único regulable durante los experimentos. Dependiendo de la presión del compresor, el tamaño de gota cambia. Para boquillas un orificio de salida de 1 mm de diámetro, se aprecia en la tabla 3 que por ejemplo produce gotas con diámetro medio de 300 micras a la presión de 2 Kp/cm² [40].

Presión(Kp/cm ²)	Diámetro de gotas (micras)	Número de gotas	% de superficie recubierta
1	424.25	25'01·10 ⁸	13.78
2	300.00	70.73·10 ⁸	19.49
3	244.94	129.96·10 ⁸	23.87
4	212.12	200.10·10 ⁸	27.57
5	189.73	279.63·10 ⁸	30.82
6	173.19	367.65·10 ⁸	33.77

Tabla 3- Variación con la presión de las características de la población de gotas [40]

La tabla 3 lo que nos quiere decir es que al aumentar la presión el diámetro de gota disminuye y la superficie que es capaz de cubrir aumenta. De esa manera se disminuye también el volumen de líquido rociado y se optimiza la instalación.

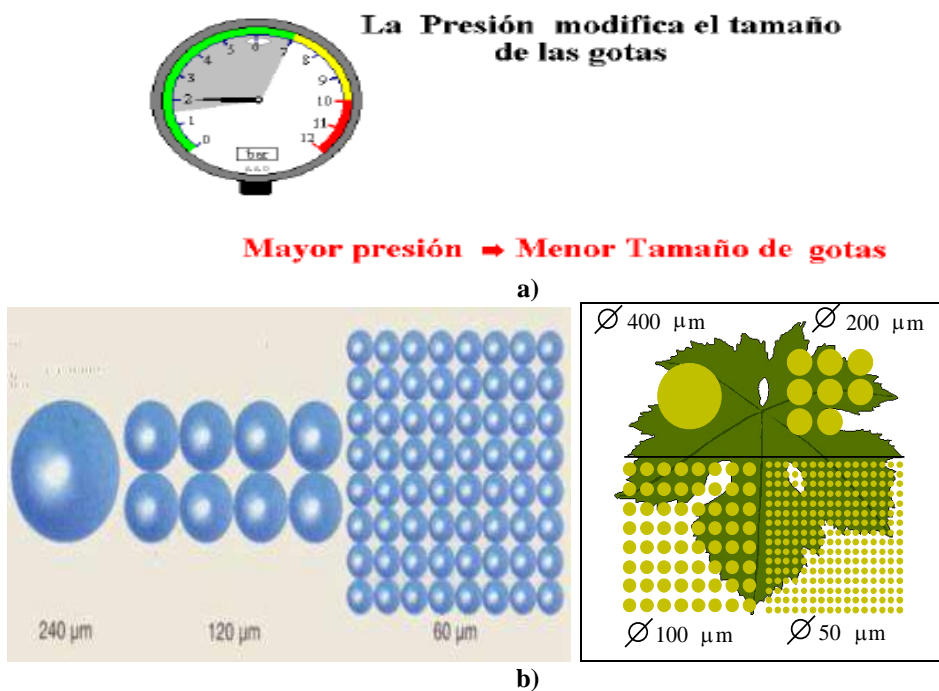


Figura 17. Relación aumento presión disminución tamaño gotas (a) y la influencia del tamaño gota en el recubrimiento (b)

Una presión baja en las pistolas suele producir deposiciones gruesas debido al mayor tamaño de sus gotas. Es importante señalar que la presión a la que se trabaja influye en gran medida cuando se trabaja con las agujas más finas, como es nuestro caso (0,5mm)

En la figura 18 se puede ver el poder de penetración de las gotas:

La parte central es donde más gotas se amontonan y las de mayor tamaño

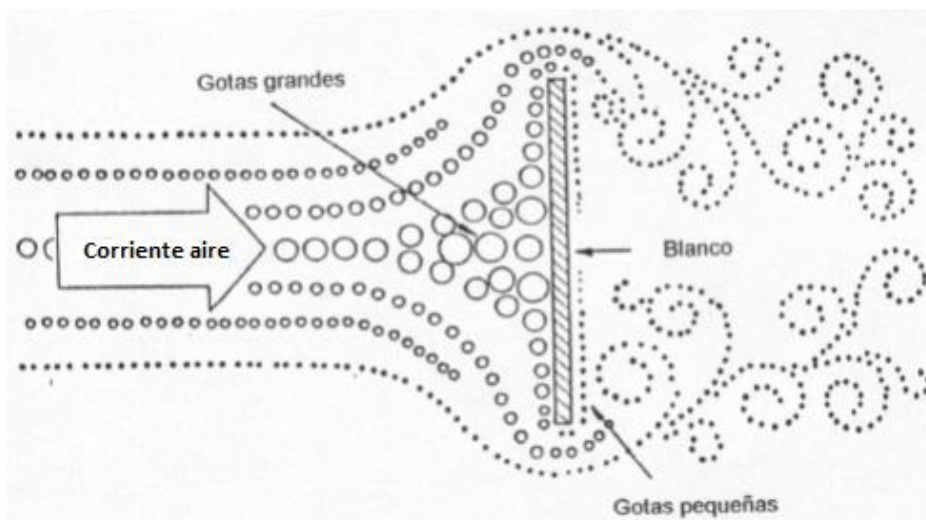


Figura 18- Penetración en el sustrato [28]

f) Otros Parámetros de control

-Distancia Rociado:

Es la distancia entre las pistolas de rociado y el sustrato. Las pistolas pulverizadoras producen un cono de rociado formado por gotas de diferentes diámetros. Al aumentar la distancia el cono se expande y el diámetro de rociado aumenta.

Si la pistola está demasiado cerca, el cono no será lo demasiado grande como para cubrir toda la superficie y por el contrario si las pistolas pulverizadoras están demasiado lejos el cono de rociado tendrá un diámetro muy grande y muchas de las gotitas rociadas no impactarán en la superficie. Recomiendan tener una distancia entre 5 y 15cm [39]

-Nº de bilayers:

El número de bilayers tiene una relación lineal sobre el espesor de la capa. En algunas ocasiones el crecimiento no es lineal ascendente si no exponencial sobre todo en los casos donde los valores de pH están muy cerca de sus valores de pKa [39]. También en ese estudio se muestra como aumenta la rugosidad de la capa al aumentar el nº de bicapas formadas.

Para terminar el punto de LbL-spray mostrar una comparativa entre las dos técnicas LbL- spray y dip.

- Mayor rapidez de fabricación del recubrimiento con spray.
- Mayor robustez mecánica de las partículas en comparación con las construidas por inmersión. Esto es debido a que solo las cadenas de uniones que estén firmemente unidas permanecen en la multicapa.
- Menores tiempos de fabricación spray que dip.
- Permite cubrir superficies mayores que con el DIP.
- Las películas formadas son al menos tan homogéneas como con el dipping.
- Spray mayor dificultad para reciclar las soluciones
- Las soluciones en spray no se contaminan durante el proceso como en dip, el sustrato previamente ha estado sumergido en otras soluciones.
- Para la fabricación de superficies grandes con spray significa tener grandes bañeras con gran volumen de soluciones, sin embargo con spray se podría resolver aumentando el número de pistolas pulverizadoras cubriendo toda la superficie.

2.1.3.3.3 Agitación Dipping (LbL-AG)

Agitación Dipping es una técnica desarrollada en base a la técnica de inmersión DIP para acelerar el proceso de fabricación. Para acelerar este proceso lo que se pretende es disminuir el tiempo de deposición por capa. Para lograr esa disminución se implementa una agitación de las soluciones donde se sumerge el sustrato o superficie a recubrir.

Se ha demostrado que esta técnica puede disminuir el tiempo de fabricación hasta en 15 veces sin disminuir considerablemente la calidad de la película creada [26].

Este método permite aumentar la eficiencia del método LbL sin variar la simplicidad, bajo costo y demás ventajas enumeradas anteriormente en la técnica LbL DIP.

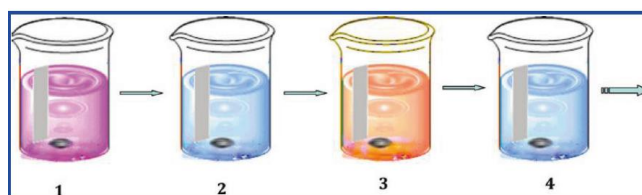


Figura 19 Proceso de fabricación LbL-AG

2.2 MATERIALES

2.2.1 POLÍMEROS

Polímeros: del griego Polys (muchos) + meros (parte)

Los polímeros son macromoléculas (generalmente orgánicas) formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros. Un polímero no es más que una sustancia formada por una cantidad finita de macromoléculas que le confieren un alto peso molecular, lo cual es una característica representativa de esta familia de compuestos orgánicos.

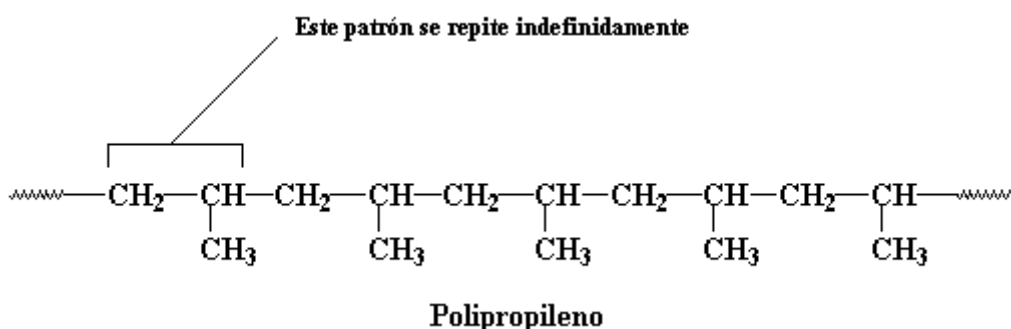


Figura 20 Estructura de un polímero

Para simplificar la cosa por lo general solo se representa la unidad fundamental de la estructura repetitiva así:

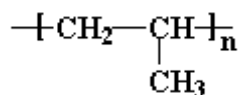


Figura 21. Representación cadena mediante unidad fundamental y factor “n” repetición.

La unidad repetitiva se encierra entre paréntesis y el subíndice n indica el número de unidades repetitivas en la cadena polimérica.

Sin embargo, los polímeros también pueden presentar otras estructuras no lineales.

2.2.2 POLIELECTROLITOS (PE)

Los polielectrolitos son una clase de materiales funcionales que pueden ser incorporados en la técnica autoensamblado LbL. Fueron descubiertos en 1970 por Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa, and Alan J. Heeger.

Los PE son una clase de polímeros que han adquirido un continuo y creciente interés, tanto desde el punto de vista técnico como científico. Esto se debe fundamentalmente a la necesidad de sintetizar y procesar estos materiales mejorando su especificidad y actividad en sus múltiples aplicaciones. Para este proyecto los polielectrolitos son la materia prima con la que vamos a realizar las soluciones para poder realizar el autoensamblado electrostático.

De la manera más simple se puede definir un polielectrolito (PE) como un polímero que se disocia en especies cargadas en solución

También se puede definir a un polielectrolito, en química, como cualquier polímero que posea grupos electrolitos.

Factores que determinan el comportamiento de los polielectrolitos [28]

1a) Naturaleza de la carga: dependiendo del tipo de carga los PE pueden ser:

- Catiónicos: los cuales portan cargas positivas, como por ejemplo poly (allylamine hydrochloride) (PAH)
- Aniónicos: los cuales portan cargas negativas, como por ejemplo el poly (acrylic acid) solution (PAA)

1b) Grado de disociación: si consideramos el grado de disociación que presentan en solución los grupos ionizables, los PE se pueden clasificar en:

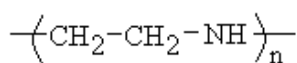
- Fuertes: dissociables en todo el intervalo de pH para sistemas acuosos, como por ejemplo el poli(estirensulfonato de sodio)
- Débiles: dissociables en un intervalo restringido de pH, como por ejemplo el poli(ácido acrílico) que se disocia poco en medio ácido y la poli(etilénimina) que permanece prácticamente sin disociar en medio alcalino.

1c) Localización de los sitios cargados: de acuerdo al sitio donde se ubiquen los grupos ionizables en las cadenas los PE pueden ser divididos en dos tipos extremos:

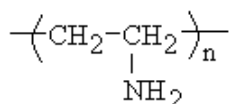
- de *tipo integral*: los sitios cargados se ubican dentro de la cadena principal de la macromolécula.

- de *tipo colgante*: los sitios cargados están ubicados en cadenas laterales de la cadena principal del macroión.

Ejemplos de estos dos tipos de polielectrolitos son la poli(etilénimina) (integral) y la poli(etilénamina) (colgante).



Poli(etilénimina)



Poli(etilénamina)

1d) La *densidad de carga*: que se define como la distancia promedio entre cargas a lo largo de la cadena de polímero, tomando en cuenta la geometría derivada de los enlaces entre las cargas.

1e) La *regularidad de distribución de los sitios iónicos*: por ejemplo, se esperaría la solubilidad del material si existe una unidad cargada ubicada regularmente cada diez unidades monoméricas.

1f) La *naturaleza de los contraiones*: tienen una fuerte influencia sobre las propiedades del sistema como un todo, especialmente en solución. Por ello, no debe mirarse la participación del contraión solo como una partícula acompañante anónima que garantiza la electroneutralidad del sistema.

2.2.2.1 Los Polielectrolitos PAA y PAH

En este apartado se pretende describir los polielectrolitos utilizados en todos los experimentos tanto LbL-dip como LbL-spray. Estos son los cationes PAH y aniones PAA.

Los polielectrolitos PAA y PAH se caracterizan por ser propensos a la formación de complejos estables [29].

La construcción de multicapas por autoensamblado de polielectrolitos es una técnica que permite la construcción de estructuras multicapa sobre la superficie del sustrato y que ha permitido, entre otras aplicaciones, la formación de recubrimientos poliméricos hidrofílicos e hidrofóbicos [30] y la fabricación de sensores [31, 32,33]. Este gran avance fue conseguido principalmente gracias a los trabajos desarrollados en

generación de estructuras multicapa basados en los polímeros *poly (allylaminehydrochloride)* PAH y *poly (sodiumstyrenesulfanate)* PSS y que han sido estudiados en otros trabajos [31, 34,35]. El Poly (allylaminehydrochloride) (PAH) y el Poly (acrylicacid) solution (PAA) también han sido estudiados a fondo. De hecho en el Laboratorio de Sensores se han hecho trabajos con esta última combinación de polímeros. De modo que, en vista de que este proyecto tiene por objeto lograr depositar con LbL-spray sobre diferentes superficies, se recurrirá a polímeros cuyo comportamiento es bueno con la técnica LbL-dip. Para ello se emplearán PAH y PAA, que son los polímeros con los que más se ha trabajado en el Laboratorio de Sensores.

En [22] se encuentra el análisis más detallado sobre los parámetros de LbL-spray. De modo que se utilizarán los polielectrolitos que más se aproximen a los empleados en dicho artículo de cara a poder comparar resultados y asegurar que el sistema de LbL-spray está funcionando correctamente.

Para poder obtener buenos resultados al combinar estos dos PE debemos utilizarlos dentro de un rango de pH adecuados. El valor del pH y del grado de ionización está directamente relacionado con el pKa. El pKa para un polielectrolito débil indica el pH al cual el 50% de los grupos funcionales (monómeros) del polímero están ionizados.

Los valores de pKa del PAH y PAA son 8,5 y 6,5 respectivamente, por lo que obtenemos alrededor de estos valores cadenas poliméricas muy estiradas debido a ese alto grado de ionización y por tanto una gran repulsión entre esas cargas del mismo signo. Sin embargo valores de $\text{pH} > 8$ se obtienen cadenas de PAH muy ovilladas debido a su bajo grado de ionización. De la misma manera se obtienen cadenas ovilladas para el PAA con valores de $\text{pH} < 4$.

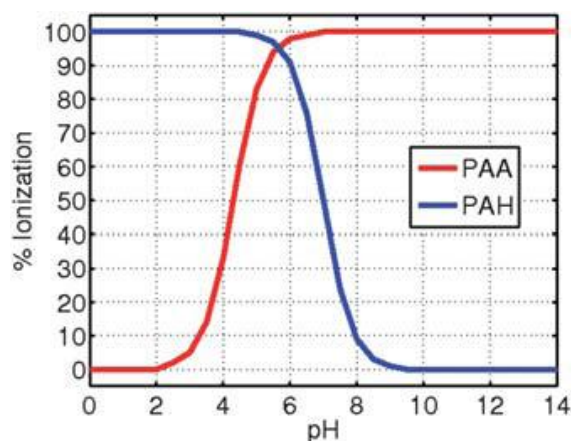
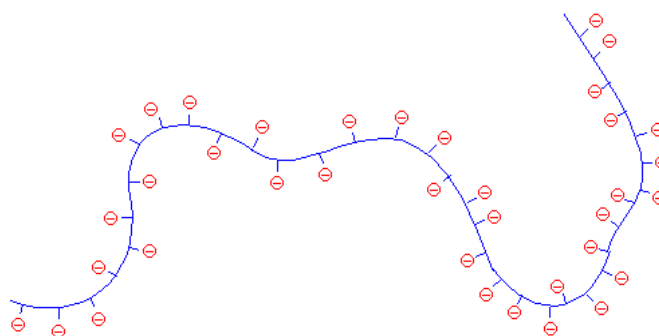


Figura 22 Grado de ionización versus pH para cadenas polimeras de PAA y PAH

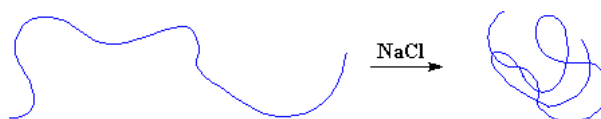


Un polielectrolito se expande porque sus cargas se repelen mutuamente

Figura 25 Expansión polielectrolito al repelerse sus cargas entre sí debido alto grado ionización.

Esto hace que la solución se vuelva más viscosa. Cuando la cadena de polielectrolito se expande, ocupa más espacio y se hace más resistente a fluir a través de las moléculas de solvente que la rodean. Por lo tanto la solución se vuelve espesa, como si fuera almíbar.

Pero existe una forma para que se pueda evitar esto. Si se parte de una solución de polielectrolito en agua y se agrega bastante sal, ocurrirá que el NaCl se separará en iones Na^+ y Cl^- . En el caso de un polielectrolito con cargas negativas, como el poli (ácido acrílico), los iones Na^+ cargados positivamente se interpondrán entre las cargas negativas del polímero y las neutralizarán. Cuando esto sucede, la cadena polimérica colapsa y vuelve a formar el ovillo al azar.



La sal hace que los polielectrolitos en solución colapsen como ovillos al azar.

Figura 26 Reacción polielectrolito PAA al añadir NaCl

Poly (allylaminehydrochloride) (PAH)

Su nombre técnico es poli (clorhidrato de alilamina) o *poly (allylaminehydrochloride)* aunque en más conocido por su nombre abreviado (PAH). Es un polielectrolito catiónico de color amarillento preparado por la polimerización de la alilamina. Puede ser usado en combinación con *poly (sodiumstyrenesulfonate) PSS* y con PAA para formar una nanoestructura multicapa mediante la técnica *layerbylayer (LBL)*

El PAH tiene muchas aplicaciones biomédicas. El uso más importante de este polielectrolito es en el campo de la encapsulación de células [39].

Existen distintos tipos de PAH que varían fundamentalmente en su peso molecular.

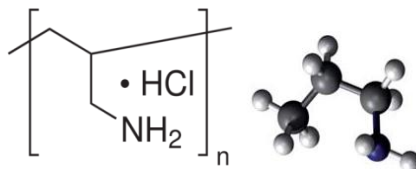


Figura 27. Representación de la estructura molecular del PAH

Poly (acrylic acid) solution (PAA)

Su nombre abreviado es PAA. Es un polielectrolitoaniónico (-) de la familia de los polímeros y por tanto con un gran peso molecular.

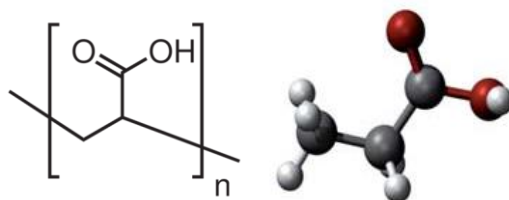


Figura 28. Representación de la estructura molecular del PAA

3. EQUIPOS Y PREPARACION EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPOS

3.1.1 AGITADORES

Los agitadores, como su propio nombre indica, se utilizan para agitar disoluciones, fundamentalmente en su preparación. Estos instrumentos requieren de la presencia de un imán dentro de la disolución, ya que están basados en la atracción magnética del imán que contiene en la base portamuestras y que girará a la velocidad indicada por el usuario, y el imán que está dentro de la disolución, que ejercerá como agitador. Los agitadores que han sido utilizados en la realización de este trabajo fueron:

En la figura 29 se muestra dos tipos de agitadores utilizados en el laboratorio

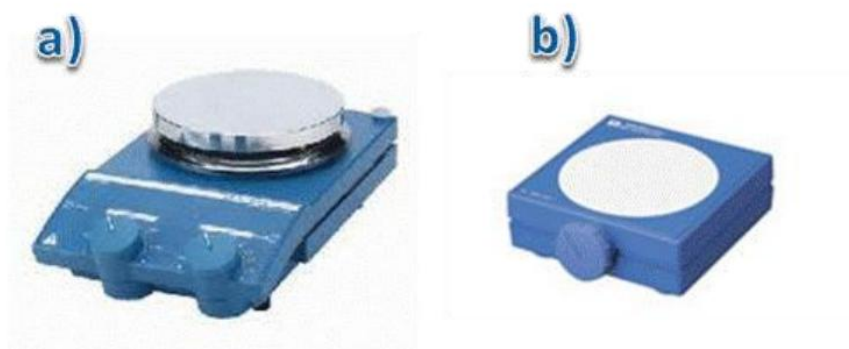


Figura 29 Agitadores: a) RCT basic y b) Mini MR standard de Ika Labortechnik

3.1.2 pH - METROS

Ajustar el pH de las disoluciones puede ser un factor determinante a la hora de obtener una construcción del recubrimiento óptima. Se utilizaron los pH-metros modelo GLP 21 de Crison para ajustar el pH de las disoluciones, el cual se llevó a cabo por adición de ácido clorhídrico (HCl) o hidróxido de potasio (KOH) dependiendo si se le quería dar un carácter a la disolución más ácido o más básico en concentraciones de 0,1 molar y 1 molar las cuales permiten saltos de pH más lentos o más rápidos respectivamente. Es conveniente utilizar distintos pH-metros para calibrar disoluciones aniónicas y catiónicas para evitar que se depositen capas en el electrodo. Es por ello por lo que se usaron dos pH-metros diferentes. En la Figura 30 se muestran los pH-metros utilizados tanto para disoluciones aniónicas (izquierda) como para catiónicas (derecha).



Figura 30. pH-metros utilizados

3.1.3 MAQUINA DE AGUA ULTRAPURA

Realiza un tratamiento al agua a través de varios filtros de diversos tipos con el fin de eliminar del agua que llega al laboratorio sustancias o partículas no deseadas que puedan interferir en los experimentos.

Proporciona el agua destilada y desionizada que se usa para preparar las distintas disoluciones. El agua que suministra tiene una resistividad entre 17,8 y 18.2 $\Omega\cdot\text{cm}$. El modelo utilizado es NANOpure Diamond Analytical Water Purification System D11901 de Barnstad. (Ver Figura 31)



Figura 31. Máquina de agua ultrapura

3.1.4 MICROSCOPIO DE FUERZA ATOMICA (AFM)

Este tipo de microscopio se fundamenta en el barrido de un micro-palpador a distancias atómicas sobre la superficie de la muestra. Las deflexiones de esta punta que resultan de este contacto cercano se emplean para obtener información de la morfología del recubrimiento. El instrumento es capaz de realizar barridos de pocas micras cuadradas, con una sensibilidad vertical de décimas de nanómetro.

Este tipo de microscopio se basa en la detección de las fuerzas atómicas, del orden de los nanonewton. Mediante el barrido tridimensional de la muestra es capaz de registrar la altura de una sonda cristalina, obteniendo imágenes en tres dimensiones.

En este trabajo se utiliza un AFM para comprobar si los procesos de fabricación de los recubrimientos se han desarrollado de forma satisfactoria, o para ver la estructura que forman las partículas o cadenas poliméricas sobre el sustrato de vidrio.

Con este equipo se puede medir la rugosidad y el espesor del film depositado sobre el sustrato.

Los parámetros más importantes que vamos a medir son el espesor y la rugosidad.

El **espesor** se mide mediante la función “Line measurement”

La **rugosidad** nos vamos a trazar un area representativa y vamos a medir la rugosidad dentro de esa área. El parámetro de rugosidad esta dentro de la ventana “partial Image”:

- Area RMS que está definido en la figura 32 como $R_q = \text{RMS}$. El valor representa la altura media geométrica de las irregularidades de la rugosidad sobre la longitud de muestreo. Es representada en micrómetros normalmente.

Surface Roughness Measurements

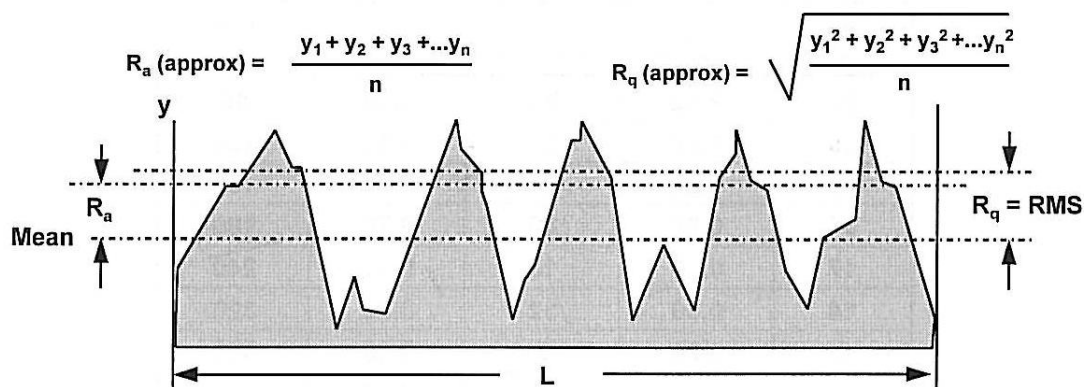


Figura 32- Parámetros de medida de rugosidad. R_{RMS} y R_a

3.1.5 ROBOT DE DEPOSICION R&K DR3

-Situado en el Laboratorio de Sensores del Edificio de Los Tejos este robot permite depositar con la técnica DIP. Mediante un programa el robot sigue la secuencia de unos puntos que se introducen para la realización de las bicapas. Los parámetros de repetición y de diferentes tiempos utilizados en la técnica dipping permiten automatizar el proceso para realizar el experimento con una mayor precisión y comodidad.

3.1.6 ROBOT CIDEC SPRAY Y DIPPING

El proyecto se basa en este robot situado en el edificio CIDEC para realizar todos los experimentos. EL robot LbL-SPRAY es el eje central del proyecto para realizar las deposiciones sobre los sustratos. Este robot fue ideado y diseñado en un PFC y construido por la empresa NADETECH.

La parte mecánica está compuesta por una estructura de cilindros actuados mediante motores paso a paso. El control se realiza mediante un software cargado en un ordenador y la tensión del motor se proporciona mediante una tarjeta electrónica.

3.1.7 EMPALMADORA AUTOMATICA DE FIBRA

La empalmadora de fibra automática requiere que las terminaciones de las fibras tengan un corte totalmente perpendicular para su correcto empalme. Una vez que están colocadas las fibras en su sitio la empalmadora alinea las dos fibras perfectamente para generar un arco eléctrico que hará que las fibras se fusionen entre sí.

La empalmadora de la figura 33 se ha utilizado para fusionar unos latiguillos de fibra que se emplearán como sustrato para recubrir con spray LbL.



Figura 33: Empalmadora de fibra.

3.2 PREPARACION EXPERIMENTOS

-Para realizar las deposiciones mediante las técnicas LbL-dip y LbL-spray inicialmente debemos preparar los experimentos. Por una parte se deben preparar las soluciones PAH y PAA y también adecuar el sustrato sobre el que se va a realizar el recubrimiento.

3.2.1 PREPARACION DE LAS SOLUCIONES:

3.2.1.1 Solución de PAH

Basándonos en el artículo de Shiratori[22] en el que utiliza un PAH con peso molecular $M_w=70000\text{g/mol}$, buscamos una referencia con ese peso molecular.

En la casa suministradora Sigma Aldrich el producto de características más cercanas al producto referencia del artículo de Shiratori es el siguiente:

- **$M_w=58000\text{g/mol}$.**
- **Referencia:** Product N. 283223 de Sigma Aldrich

Realización de la disolución:

- a) Concentración de la solución a 10mM
- b) Agitar la solución durante 2 horas.
- c) Ajustar pH

3.2.1.2 Solución de PAA

Basándonos en el artículo de Shiratori [22] en el que utiliza un PAA con peso molecular $M_w=90000\text{g/mol}$, buscamos una referencia con ese peso molecular.

En la casa suministradora Sigma Aldrich el producto de características más cercanas al producto referencia del artículo de Shiratori es el siguiente:

- **$M_w=100000\text{g/mol}$**
- **Referencia:** Product N. 523925 de Sigma Aldrich
- Su concentración es 35wt in H₂O y su densidad es 1,14g/mL

Realización de la disolución:

- a) Concentracion de la solución a 10mM
- b) Agitar la solución durante 2 horas.
- c) Ajustar pH

3.2.2 PREPARACION SUSTRATOS

-Para este proyecto hemos utilizado dos sustratos diferentes. La preparación se realiza como sigue:

3.2.2.1 Portas de cristal



Figura 34-Portas utilizados para la deposición

- a) Limpieza del porta con agua y jabón.
- b) Secado del mismo con Nitrógeno.
- c) Carga del sustrato mediante inmersión en NaOH 1molar por litro. Durante 10 minutos. Al finalizar se realizan 10 Lavados en Agua ultrapura para posteriormente colocarlo en el Robot.

3.2.2.2 Fibra óptica

En el proyecto se utilizaron dos diámetros de fibra óptica, 200 y 100micras:

- **200 micras**
 - a) Pelar dos pigtails de fibra dejando al descubierto 4 cm.
 - b) Unión de los dos extremos de la fibra en la empalmadora automática.
 - c) Cargar la fibra con NaOH durante diez minutos y realizar 10 lavados.
 - d) Montaje de fibra en el dispositivo rotación de fibra óptica

- **125 micras**
 - e) Pelar dos pigtails de fibra dejando al descubierto 4 cm.
 - f) Unión de los dos extremos de la fibra en la empalmadora automática.
 - g) Cargar la fibra con NaOH durante diez minutos y realizar 10 lavados.
 - h) Montaje de fibra en el dispositivo rotación de fibra óptica.

4. FABRICACION DEL DISPOSITIVO DE ROTACION DE LA FIBRA OPTICA

4.1 INTRODUCCION

Este capítulo trata sobre la construcción del dispositivo de rotación para la fibra óptica.

Los recubrimientos sobre fibra óptica entrañan una dificultad añadida a la fabricación de nanoestructuras ya que el sustrato ya no es plano sino que tiene forma cilíndrica, por lo que obtener deposiciones alrededor de esta superficie es complicado.

Por lo tanto necesitábamos un dispositivo capaz de rotar uniformemente la fibra además de que ésta tuviese la tensión adecuada para que soportara la fuerza de las partículas rociadas.

Para el diseño del dispositivo había que tener en cuenta principalmente dos cuestiones:

a) Sujeción de la fibra óptica.

Para resolver el problema de la sujeción se decidió a fabricar un **casquillo de teflón** para que mediante un prisionero fijara la fibra. Para poder fijarla se necesitaba mantener la cubierta blanca principal para que tuviese mayor rigidez al tener que soportar la presión del tornillo. Es decir, si la fibra está completamente pelada no tiene la consistencia suficiente para que no se rompa por efecto de la presión del tornillo.

b) Tensión, rigidez de la fibra.

La técnica LbL-spray propulsióna las partículas de la solución. Al golpear sobre la fibra, esas partículas a una velocidad elevada, la fibra necesita de cierta rigidez para soportar dichos golpes sin perder la posición. Para contrarrestar la fibra esta fuerza exterior era necesario un diseño que la fijara y permitiera a la vez su giro continuo.

Una manera es fijar la fibra por los dos extremos como las cuerdas de una guitarra. El problema es entonces el de sincronizar el giro de los dos extremos de sujeción. Esto se puede realizar de manera mecánica o eléctrica. También se puede proporcionar el giro en un extremo y guiar la fibra por unas conducciones para que no se deforme cuando es rociado y en ese caso el otro extremo queda libre. De esta manera se evita la sincronización del giro en los dos extremos.

En la maqueta se realizaron los experimentos de las dos maneras, con una sincronización del giro y también solo agarrada de un extremo.



Figura 35 Dispositivo para rotación de la fibra óptica.

4.2 ELEMENTOS

El conjunto está formado por elementos fabricados en su mayoría por materiales bio-compatibles con las moléculas de las soluciones de PAA y PAH rociadas.

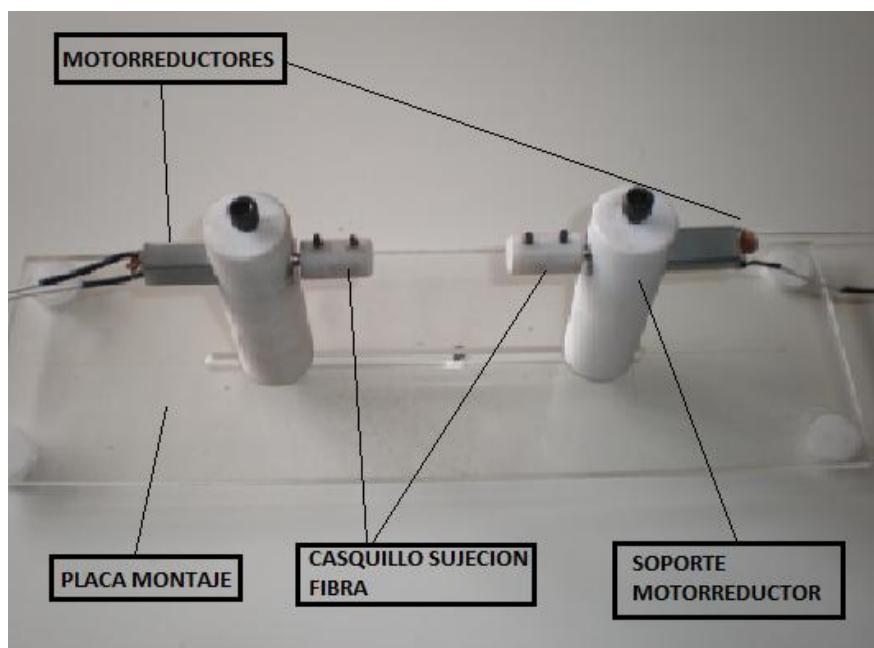


Figura 36- Dispositivo para rotación de la fibra óptica. Elementos

- La **placa montaje** sirve como apoyo de los elementos. Es de metacrilato y tiene un agujero corredera por el que se puede desplazar el soporte motorreductor. Esta corredera sirve para ajustar la posición de los motores y poder tensar la fibra una vez montada.

➤ **Motorreductores:**

Formados por un motor DC y una caja reductora de 231:1.

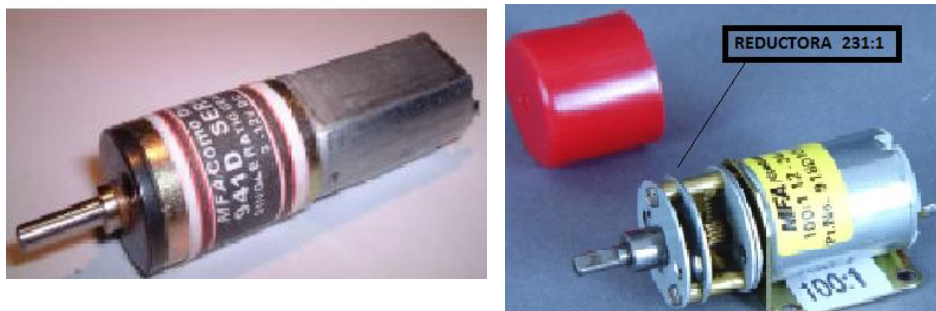


Figura 37. A la izquierda el motorreductor preparado para montaje y en la foto de la derecha una vista de la caja reductora.

Características motor:

- P=0,5w
- Corriente nominal=19mA
- Revoluciones=8000rpm (32rpm después reductora)
- Tensión nominal=12VDC
- Velocidad giro→ $3 > \Omega_{rpm} > 32$

➤ **Casquillo sujeción fibra**

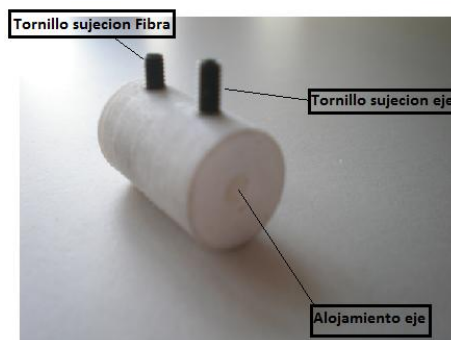


Figura 38 Casquillo sujeción del fibra.

El casquillo de sujeción de fibra permite unir el movimiento de rotación del motor con la fibra. El casquillo tiene dos prisioneros, uno para sujetar el casquillo al eje del motor y el otro para sujetar la fibra. Los dos prisioneros son de métrica tres. La fibra de 200µm diámetro permite fijarla directamente sin cubierta. Sin embargo la fibra de 125 µm se rompía al apretarla por lo que debíamos dejar la cubierta blanca para sujetarla sin romperse.

➤ **Soporte motorreductor**

El soporte del motor también está fabricado con teflón. Tiene dos agujeros para introducir el motor y un tornillo en la parte superior que sujeta el motor. En la parte inferior tiene otro tornillo que permite fijarlo al soporte y desplazarse por la corredera para poder tensar la fibra óptica.

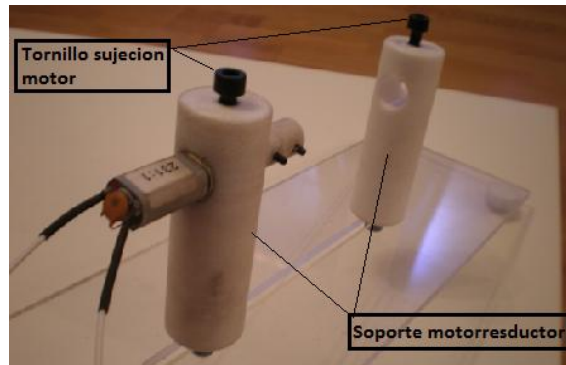


Figura 39. Soporte sujeción del motorreductor.

➤ **Regulador PWM.**

Este dispositivo regula la velocidad por ancho de pulso y obtener una salida de par constante.

Tensión de entrada: de 6 a 15VDC

Tensión de salida: 0 a 15V

Intensidad máxima=3^a aunque aguanta picos de hasta 5A

4.3 CONEXIONADO

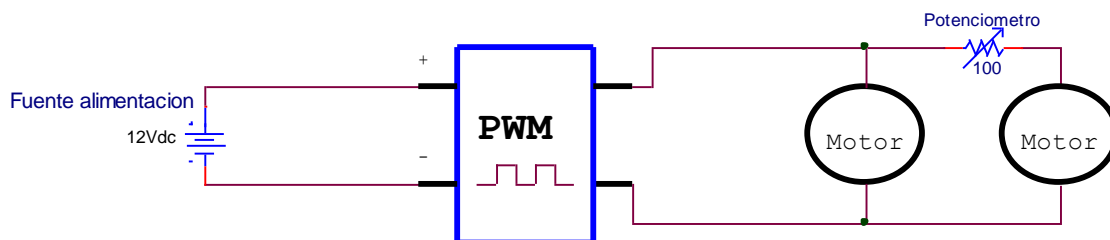


Figura 40- Esquema eléctrico sistema rotación fibra óptica.

5. EXPERIMENTOS

La estructura seguida para los experimentos es la siguiente:

- 1) Estudio y obtención en diferentes artículos de los parámetros utilizados en otras investigaciones con la técnica LbL-spray.
- 2) LbL-dip. Realización de tres experimentos con tres combinaciones de pH diferentes para conocer la estructura que formaban. El objetivo es asegurarse de que esas combinaciones de pH pueden ser llevadas a spray.
- 3) LbL-spray:
 - 3.1) Sobre portas
 - Elección de uno de los tres pH seleccionados. Experimentos 1, 2 y 3
 - Optimización de la técnica. Experimentos 4, 5, 6, 7, 8 y 9.
 - 3.2) Sobre fibra.
 - Fibra 200 μ m. Experimentos 10, 11, 12, 13
 - Fibra 125 μ m. Experimentos 14, 15, 16, 17, 18, 19.

5.1 LbL-DIP

5.1.1 PUESTA A PUNTO ROBOT DIPPING CIDEC.

Aunque inicialmente íbamos a realizar los experimentos en el robot Dipping del CIDEC diversos fallos en dicho robot nos obligaron a realizarlos en el robot de deposición R&K DR3 del Laboratorio de Sensores del Edificio de Los Tejos.

Los problemas en el robot Dipping del edificio Cidec fueron:

- Fallos en la ejecución de los programas.

Fallos en la función “Repeat” del programa y fallos en los tiempos programados como tiempo de inmersión en las soluciones o lavado.

Estos fallos fueron reparados por el técnico del robot.

- Fallos en el eje vertical Y.

El **eje Y** que realiza los movimientos verticales del robot no se posicionaba correctamente en los puntos programados.

Las consecuencias de estos fallos eran que al no respetar la posición programada en el eje vertical, el robot bajaba más de esta posición. En definitiva, el robot iba perdiendo la posición y esa pérdida provocaba que parase siempre en una posición inferior a la programada.

Por esta razón no se pudo utilizar el robot Dipping del edificio Cidec para los experimentos con la técnica LbL-dip.

Los experimentos se realizaron en el robot dipping del Edificio de Los Tejos.

5.1.2 EXPERIMENTOS LbL-dip

La técnica LbL-dip es una técnica muy utilizada y dominada en el Grupo de Sensores y esta técnica venía bien para realizar una serie de experimentos con la finalidad de ir cogiendo experiencia con los equipos, preparación de soluciones así como para intentar dilucidar si las tres combinaciones de pH seleccionadas en los artículos LbL-spray eran capaces de formar un recubrimiento óptimo y con qué características de espesor/bicapa y rugosidad.

Para realizar los experimentos, por un lado incorporamos parámetros de los artículos y parámetros de control de la técnica en base a la experiencia del laboratorio de sensores:

Parámetros de LbL-spray:

Los hemos deducido basándonos en los artículos de deposición con spray LbL:

- a) La concentración=10mM. Según el artículo [22] debe ser al menos de 10mM.
- b) Peso molecular \rightarrow $M_w(\text{PAA})=100000$; $M_w(\text{PAH})=58000$
- c) N° de bicapas entre 30 y 100.
- d) Los pH utilizados fueron tres. Dos de ellos obtenidos del artículo [22]. Las combinaciones de pH para PAH/PAA respectivamente fueron (9,5/5 y 7,5/3,5) y el tercero 7/7 una combinación muy utilizada en la técnica LbL-dip. A continuación se va a describir las características de formación de los pH en base a lo que describen en los artículos
 - o pH \rightarrow PAH/PAA con **9,5/5** respectivamente.

Según el artículo de [22] esta combinación de pH crea estructuras muy gruesas por lo que es apropiado para la técnica LbL-spray ya que puede formar muy rápidamente la película. Al ser tan texturosa el abanico de superficies con diferentes características es amplio como se puede apreciar en la siguiente figura 41.

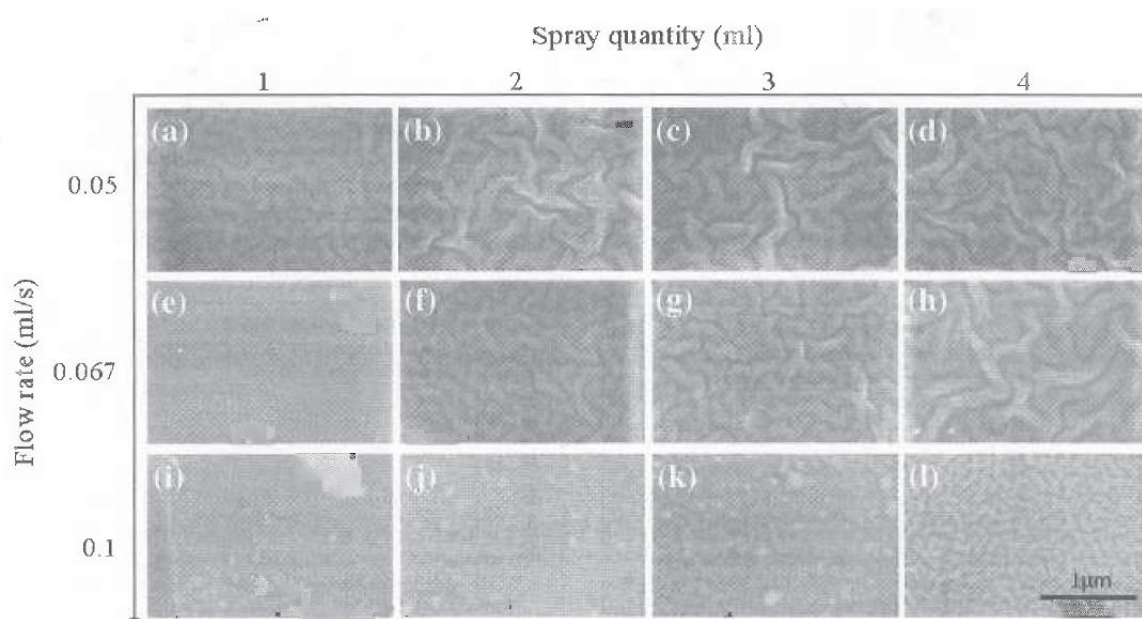


Figura 41 Diferentes texturas en función de la relación Caudal-Volumen


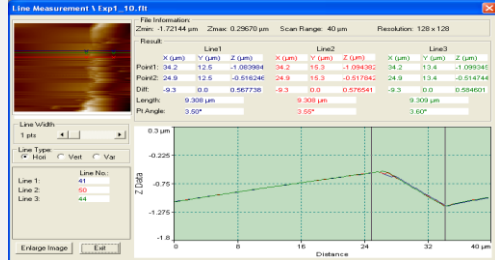
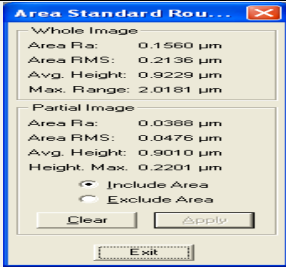

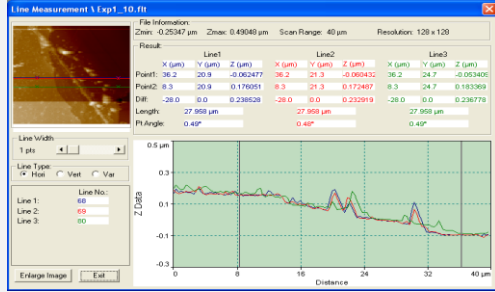


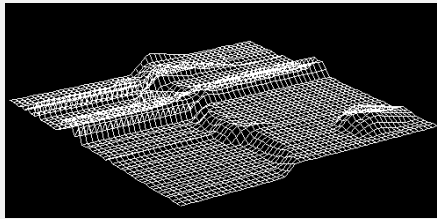
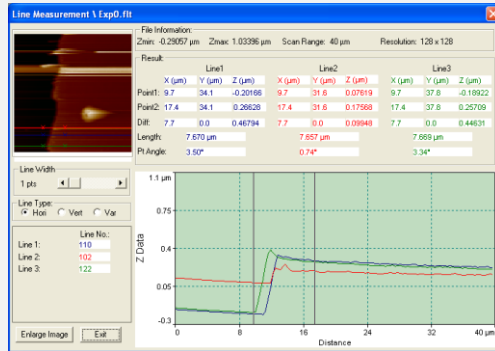
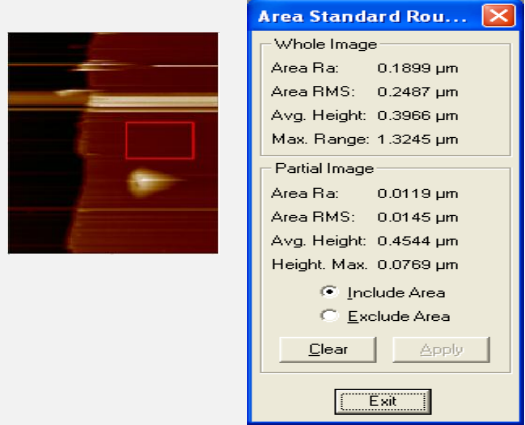
- pH→PAH/PAA con **7,5/3,5**

Las cadenas de PAA adsorben con un bajo pH y bajo grado de ionización sobre cadenas de PAH con alto pH y alto grado de ionización. Es decir las cadenas polielectrolíticas de signo negativo tienen forma ovillada (mayor volumen) y las cadenas positivas están muy estiradas y por tanto un volumen menor.

- pH→PAH/PAA con **7/7** respectivamente

Ya que se había probado esta receta con anterioridad en el laboratorio y se depositaba muy bien con textura suave y capas muy finas debido a su alto grado de ionización tanto para el PAH como para el PAA.

- e) Los tiempos de deposición=120 segundos
- f) EL número de inmersiones para enjuague o limpieza va a rondar entre 20
- g) El sustrato para va a ser portas de vidrio.

Experimentos	Imagen	Espesor	Rugosidad																														
<p>1</p> <p>pH 9,5/5</p>		 <p>File Information: Zmin: -1.72144 µm Zmax: 0.28670 µm Scan Range: 40 µm Resolution: 128 x 128</p> <p>Result:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Line1</th> <th>Line2</th> <th>Line3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X (µm)</td> <td>Y (µm)</td> <td>Z (µm)</td> <td>X (µm)</td> <td>Y (µm)</td> <td>Z (µm)</td> <td>X (µm)</td> <td>Y (µm)</td> <td>Z (µm)</td> </tr> <tr> <td>Point1: 34.2</td> <td>12.5</td> <td>-1.09394</td> <td>34.2</td> <td>15.3</td> <td>-1.09430</td> <td>34.2</td> <td>13.4</td> <td>-1.09341</td> </tr> <tr> <td>Point2: 24.9</td> <td>12.5</td> <td>-0.61246</td> <td>24.9</td> <td>15.3</td> <td>-0.51794</td> <td>24.9</td> <td>13.4</td> <td>-0.51742</td> </tr> </tbody> </table> <p>Dist: -2.3 0.0 0.86776 -2.3 0.0 0.87004 -2.3 0.0 0.86681</p> <p>Length: 9.308 µm 9.308 µm 9.308 µm</p> <p>PI Angle: 3.50° 3.50° 3.60°</p>	Line1	Line2	Line3	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	Point1: 34.2	12.5	-1.09394	34.2	15.3	-1.09430	34.2	13.4	-1.09341	Point2: 24.9	12.5	-0.61246	24.9	15.3	-0.51794	24.9	13.4	-0.51742	 <p>Area Standard Rou...</p> <p>Whole Image</p> <p>Area Ra: 0.1560 µm Area RMS: 0.2136 µm Avg. Height: 0.9229 µm Max. Range: 2.0181 µm</p> <p>Partial Image</p> <p>Area Ra: 0.0386 µm Area RMS: 0.0476 µm Avg. Height: 0.9010 µm Height. Max: 0.2201 µm</p> <p><input checked="" type="radio"/> Include Area <input type="radio"/> Exclude Area</p> <p>Clear Apply</p> <p>Exit</p>
Line1	Line2	Line3																															
X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)																									
Point1: 34.2	12.5	-1.09394	34.2	15.3	-1.09430	34.2	13.4	-1.09341																									
Point2: 24.9	12.5	-0.61246	24.9	15.3	-0.51794	24.9	13.4	-0.51742																									
<p>2</p> <p>pH 7/7</p>		 <p>File Information: Zmin: -0.25047 µm Zmax: 0.49048 µm Scan Range: 40 µm Resolution: 128 x 128</p> <p>Result:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Line1</th> <th>Line2</th> <th>Line3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X (µm)</td> <td>Y (µm)</td> <td>Z (µm)</td> <td>X (µm)</td> <td>Y (µm)</td> <td>Z (µm)</td> <td>X (µm)</td> <td>Y (µm)</td> <td>Z (µm)</td> </tr> <tr> <td>Point1: 36.2</td> <td>20.9</td> <td>-0.00247</td> <td>36.2</td> <td>21.3</td> <td>-0.00043</td> <td>36.2</td> <td>24.7</td> <td>-0.05340</td> </tr> <tr> <td>Point2: 8.3</td> <td>20.9</td> <td>0.17001</td> <td>8.3</td> <td>21.3</td> <td>0.17240</td> <td>8.3</td> <td>24.7</td> <td>0.18309</td> </tr> </tbody> </table> <p>Dist: -28.0 0.0 0.23828 -28.0 0.0 0.23291 -28.0 0.0 0.23877</p> <p>Length: 27.959 µm 27.959 µm 27.959 µm</p> <p>PI Angle: 0.45° 0.45° 0.40°</p>	Line1	Line2	Line3	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	Point1: 36.2	20.9	-0.00247	36.2	21.3	-0.00043	36.2	24.7	-0.05340	Point2: 8.3	20.9	0.17001	8.3	21.3	0.17240	8.3	24.7	0.18309	 <p>Area Standard Rou...</p> <p>Whole Image</p> <p>Area Ra: 0.0300 µm Area RMS: 0.0445 µm Avg. Height: 0.2538 µm Max. Range: 0.5951 µm</p> <p>Partial Image</p> <p>Area Ra: 0.0107 µm Area RMS: 0.0139 µm Avg. Height: 0.2513 µm Height. Max: 0.1013 µm</p> <p><input checked="" type="radio"/> Include Area <input type="radio"/> Exclude Area</p> <p>Clear Apply</p> <p>Exit</p>
Line1	Line2	Line3																															
X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)																									
Point1: 36.2	20.9	-0.00247	36.2	21.3	-0.00043	36.2	24.7	-0.05340																									
Point2: 8.3	20.9	0.17001	8.3	21.3	0.17240	8.3	24.7	0.18309																									
<p>3</p> <p>pH 7,5/3,5</p>	 	 <p>File Information: Zmin: -0.28007 µm Zmax: 1.03395 µm Scan Range: 40 µm Resolution: 128 x 128</p> <p>Result:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Line1</th> <th>Line2</th> <th>Line3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X (µm)</td> <td>Y (µm)</td> <td>Z (µm)</td> <td>X (µm)</td> <td>Y (µm)</td> <td>Z (µm)</td> <td>X (µm)</td> <td>Y (µm)</td> <td>Z (µm)</td> </tr> <tr> <td>Point1: 17.4</td> <td>34.1</td> <td>-0.28020</td> <td>17.4</td> <td>31.9</td> <td>0.17568</td> <td>17.4</td> <td>37.8</td> <td>-0.18922</td> </tr> <tr> <td>Point2: 7.7</td> <td>0.0</td> <td>0.46794</td> <td>7.7</td> <td>0.0</td> <td>0.09948</td> <td>7.7</td> <td>0.0</td> <td>0.44631</td> </tr> </tbody> </table> <p>Dist: 7.7 0.0 0.46794 7.7 0.0 0.09948 7.7 0.0 0.44631</p> <p>Length: 7.670 µm 7.657 µm 7.669 µm</p> <p>PI Angle: 3.50° 0.74° 3.34°</p>	Line1	Line2	Line3	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	Point1: 17.4	34.1	-0.28020	17.4	31.9	0.17568	17.4	37.8	-0.18922	Point2: 7.7	0.0	0.46794	7.7	0.0	0.09948	7.7	0.0	0.44631	 <p>Area Standard Rou...</p> <p>Whole Image</p> <p>Area Ra: 0.1899 µm Area RMS: 0.2467 µm Avg. Height: 0.3966 µm Max. Range: 1.3245 µm</p> <p>Partial Image</p> <p>Area Ra: 0.0119 µm Area RMS: 0.0145 µm Avg. Height: 0.4544 µm Height. Max: 0.0769 µm</p> <p><input checked="" type="radio"/> Include Area <input type="radio"/> Exclude Area</p> <p>Clear Apply</p> <p>Exit</p>
Line1	Line2	Line3																															
X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)																									
Point1: 17.4	34.1	-0.28020	17.4	31.9	0.17568	17.4	37.8	-0.18922																									
Point2: 7.7	0.0	0.46794	7.7	0.0	0.09948	7.7	0.0	0.44631																									

CONCLUSIONES LbL-dip

LbL-DIP			
	EXP 1	EXP 2	EXP 3
pH	9,5/5	7.0/7,0	7,5/3,5
Nº bicapas	30	100	50
Espesor (nm)	575	236	450
Espesor/bicapa	19	2.36	9
Rugosidad RMS	47,6	13,9	14,5

Tabla 4 Resultados experimentos LbL-dip

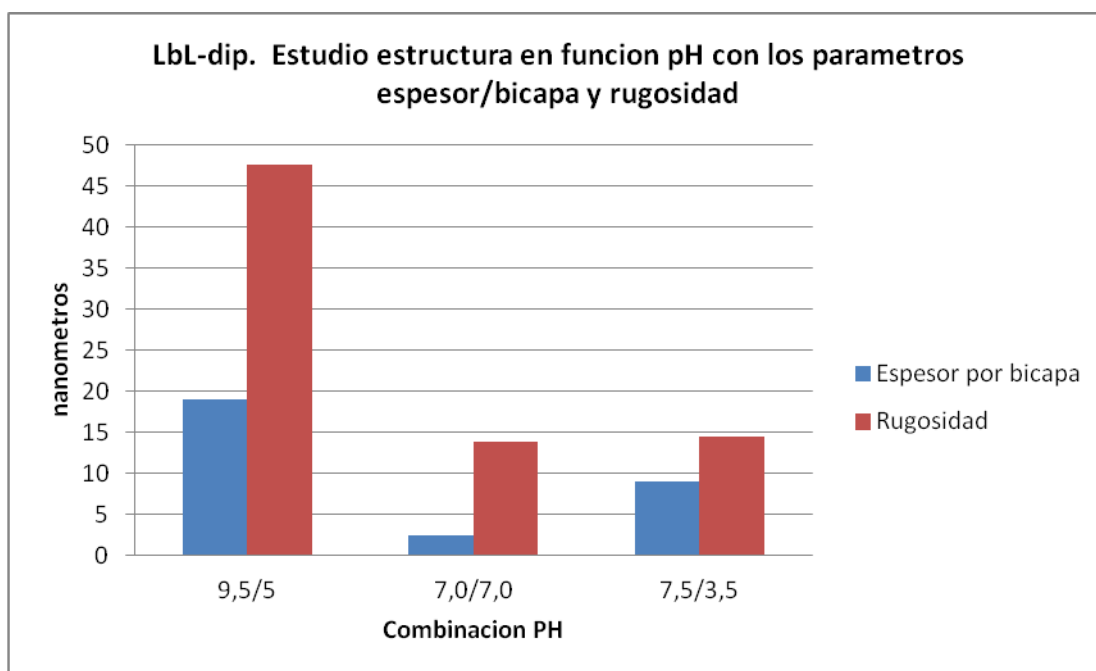


Figura 42 Relación espesor/bicapa y rugosidad para cada experimento.

Las tres combinaciones de pH lograron formar estructuras sobre los portas aunque con diferentes características, ver figura 42.

En el experimento 1 con pH 9,5/5 podemos observar:

- Alto espesor/bicapa
- Alta rugosidad

La ventaja esta clara que es su gran espesor. Esta característica de construcción rápida debido a su gran espesor/bicapa nos podría venir bien para la técnica LbL-spray ya que el objetivo fundamental es la disminución del tiempo de construcción y su gran espesor permite disminuir todavía más el tiempo de fabricación. Su alta rugosidad es un inconveniente que provoca que la descartemos ya que queremos construir recubrimientos con valores de rugosidad más bajos. Vamos a llevar esta combinación de pH a spray pero fundamentalmente para compararla con la obtenida en dip.

El experimento 2 con pH 7/7:

- Espesor/bicapa excesivamente bajos
- Rugosidad en valores óptimos

Este pH construye capas muy finas y su rugosidad es baja, quizás no sea la mejor combinación para utilizarla en LbL-spray basándonos en criterios de rapidez pero si son de calidad al ser la menos rugosa de las tres y por tanto se experimentará con este pH en LbL-spray. Realizaremos pruebas en spray con esta combinación.

El experimento 3 de pH 7,5/3,5:

- Espesor bicapa valor intermedio
- Rugosidad baja.

Parece la más proporcionada en cuanto a la relación espesor/bicapa y rugosidad y la que más opciones tiene que se utilice para los experimentos finales en spray. Su espesor bicapa es de unos 9 nm/bicapa no es nada despreciable y su rugosidad es de 14.5nm, similar a la de menor valor 13.9nm.

Como conclusión de esta serie de experimentos en LbL-dip, podemos afirmar con seguridad que estas tres combinaciones de pH son capaces de construir una película, eso sí, con características diferentes como hemos podido apreciar.

Este dato nos parecía importante conocerlo antes de realizar los experimentos en LbL-spray para tener una referencia de que realmente construían esas combinaciones de pH y en caso de que tuviésemos dificultades a la hora de formar estructuras en spray descartar que los problemas pudiesen venir de los pH.

5.2 LbL-SPRAY

La parte spray está formada por dos partes diferenciadas. En la primera el sustrato utilizado son los portas, donde queremos depositar y controlar los parámetros de construcción y una segunda parte donde el sustrato pasa a ser la fibra óptica y el sustrato ya no está fijo si no que en movimiento, lo que implica una variable más, las revoluciones de giro.

5.2.1 Puesta a punto del robot LbL-spray del CIDEC

Los experimentos de LbL-Spray se pudieron realizar en el CIDEC a diferencia de los de Dipping. La razón es que el robot prácticamente no realiza movimientos en el eje-Y, lo cual evita la problemática del dipping (descrita en el punto 5.1.1), que si requiere este movimiento vertical. Al rociar al sustrato desde una posición fija, básicamente lo único que se mueve es el eje-X, que controla la posición de cada pistola respecto a la posición central donde debe rociar. El eje-Y solo se mueve al iniciar el ciclo para llegar hasta el punto programado como posición de rociado sobre el sustrato.

La puesta a punto consistía:

Para poder depositar sobre un sustrato del tamaño de los portas de vidrio y posteriormente sobre fibra óptica se realizaron una serie de actuaciones que relatamos a continuación:

➤ Cambio de pistolas pulverizadoras.

Las pistolas montadas en el robot no se podían utilizar para nuestros experimentos. Esto era debido a que el caudal que suministraban esas pistolas era muy superior al caudal que necesitábamos rociar sobre los portas de vidrio, que era en torno a 0,1mL/s.

En la imagen de la figura 43 se muestra una foto del tipo de pistola y una vez montadas.



Figura 43 Vista de pistolas una vez montadas

Se montaron tres pistolas que pulverizaban PAH, agua ultrapura y PAA.

Las características de las pistolas pulverizadoras AB-350 son las siguientes:

- Descripción: Pulverizador AB-350
- Pulverizador de acción simple por efecto de succión.
- Obturador 0,5mm
- Un sistema de obturador-aguja que gira manualmente a derecha e izquierda nos permite antes de comenzar elegir el ancho del trazo.

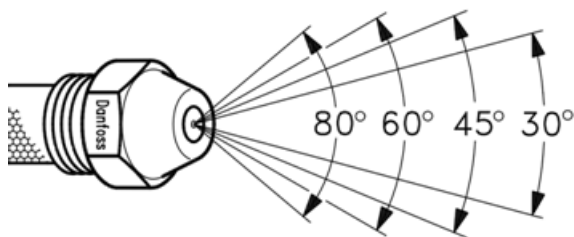


Figura 44 Angulo de pulverización o ancho de trazo

-El gatillo superior se encarga simplemente de controlar la salida de aire. Este gatillo está sujeto con bridas para que rocíe siempre que llegue la presión de aire. El sistema de pulverización lleva consigo un grupo compresor de aire que suministra aire a presión a las pistolas. Tiene un rango de operación de entre 0-6 bar

➤ Montaje de pistolas en placa.

Para sujetar las pistolas hubo que realizar 3 casquillos de acero para posibilitar el montaje.

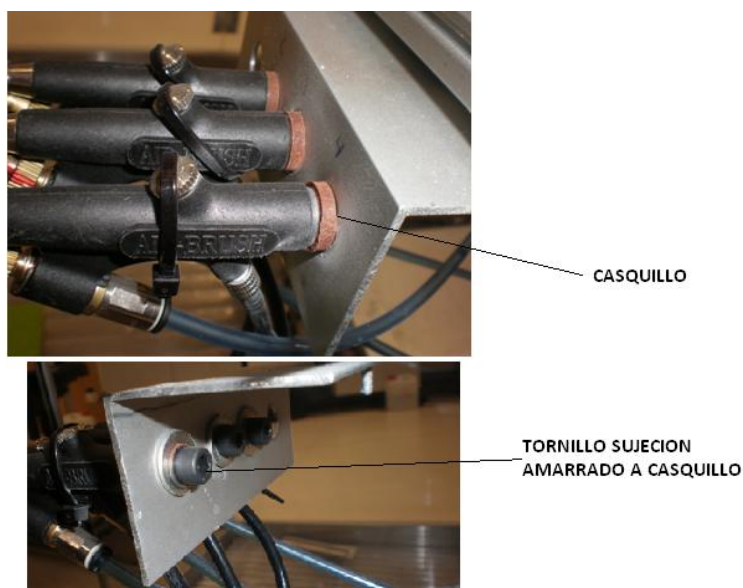


Figura 45 Vista montaje pistolas para PAA, PAH o lavado.

➤ Montaje racor y tubos para absorción de la solución del PE y agua ultrapura

Se calculó que para completar un experimento, se necesitaba un volumen entre 60 y 80mL, ya sea de la solución o del agua de lavado.

Las pistolas tenían unos depósitos con un volumen inferior a los 60mL, por lo que se necesitó adecuar el sistema de succión con una pequeña reforma. Ésta consistía en colocar unos vasos para las soluciones y el agua, y desde allí unos tubos llevaban el líquido hasta las pistolas. Estas succionaban el líquido y lo rociaban.

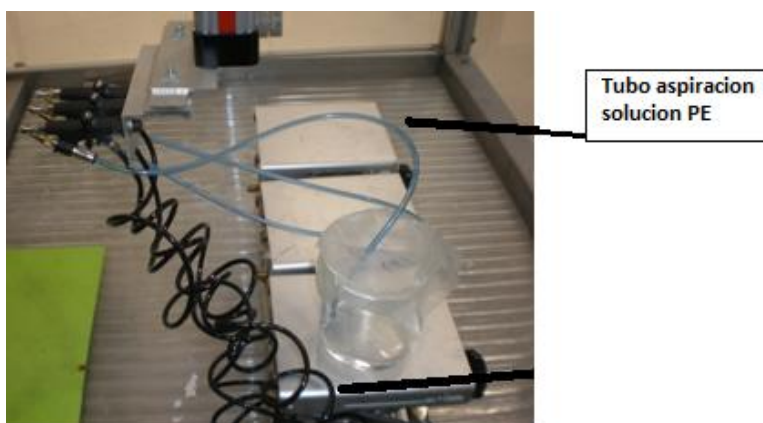


Figura 46 Vista montaje de absorción polielectrolitos

En la parte superior de la figura 46 se aprecia el vaso donde se coloca la solución de PAA o PAH. Desde este vaso, el tubo neumático de color azul lleva el líquido hasta las pistolas. Estas pistolas mediante succión absorben el líquido de los vasos.

5.2.2 Experimentos LbL-spray sobre portas de vidrio.

Los experimentos LbL-spray vienen precedidos por los LbL-dip donde hemos comprobado que las combinaciones de pH 9,5/5, 7/7 y 7,5/3,5 forman películas aunque con características diferentes.

Los experimentos se van a estructurar de forma que inicialmente se van a volver a comprobar la estructura formada por cada combinación de pH, para posteriormente elegir el pH más adecuado de las tres. Una vez elegido el pH se va a trabajar en la formación de una película con una buena calidad. En ese proceso se ha detectado que ciertos parámetros como el cono de rociado son muy importantes para la calidad de la película. Finalmente, una vez obtenidos los parámetros para la formación de la película en el porta, se cambia el sustrato y se incorpora la fibra óptica a los experimentos LbL-spray.

Los experimentos LbL-spray sobre portas están estructurados en dos partes:

- Parte 1:

Experimento 1,2 y 3 (Elección pH)

➤ Parte 2:

Experimentos 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 (mejora película sobre porta)

Para realizar los experimentos se utilizaron los siguientes parámetros. En la siguiente tabla 5 se resumen los parámetros, los cuales se pueden controlar en los experimentos.

La mayoría de los parámetros se obtuvieron de los artículos de [19, 22].

Parámetros	Control	Valores artículos	Valores experimentos
Peso molecular PAH/PAA	Referencias compra	70000/90000g/mol	58000/100000g/mol
Concentración	Molaridad-Recetas	10mM	10mM
Caudal	Presión compresor	0,05-0,1mL/s	0,1±0,03mL/s
	Regulación tornillo boquillas		
Volumen	Tiempo rociado	1-4mL	0,6-1,2±0,1mL
	Caudal		
pH soluciones	NaOH-HCl	9,5/5	9,5/5±0,15
		7,5/3,5	7,5/3,5±0,15
		7,0/7,0	7,0/7,0±0,15
Diámetro cono de rociado	Presión compresor Regulación tornillo boquillas	6-12cm	6-12±2cm
Distancia rociado	Robot	5-15cm	11-18±1cm
Posición boquillas	Soporte Robot	Vertical(90°)	90°
Secado	Si→Programa Robot	10-27s	10-27s
	No→Programa/No posible	No	No
Posición Pistola fijo o movil	Robot	Fija	Fija
	Robot	Móvil	NO
Tiempo Lavado	Programa Robot	El mismo que para PAA/PAH	El mismo que para PAA/PAH
Tamaño Gota	Tipo pulverizador Apertura Pulverizador Presión	No se sabe	Presión Apertura pulverizador

Tabla 5 Parámetros LbL-spray

LbL-SPRAY SOBRE PORTAS

PARTE 1- ELECCION pH

PARTE 1 Estudio pH	Imagen	Espesor	Rugosidad	Resultados																																													
				Espeso/bicap (nm/bicapa)	Rugosidad RMS(nm)																																												
1 pH 9,5/5		 <table border="1"> <caption>Line Measurement 1 Spray30.tif</caption> <thead> <tr> <th>Line</th> <th>X (µm)</th> <th>Y (µm)</th> <th>Z (µm)</th> <th>X (µm)</th> <th>Y (µm)</th> <th>Z (µm)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Point1</td> <td>11.6</td> <td>25.6</td> <td>0.12970</td> <td>11.6</td> <td>26.4</td> <td>0.07967</td> </tr> <tr> <td>Point2</td> <td>27.4</td> <td>25.6</td> <td>0.82009</td> <td>27.4</td> <td>26.4</td> <td>0.82481</td> </tr> <tr> <td>Point3</td> <td>15.7</td> <td>0.0</td> <td>0.70088</td> <td>15.7</td> <td>0.0</td> <td>0.94764</td> </tr> </tbody> </table>	Line	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	Point1	11.6	25.6	0.12970	11.6	26.4	0.07967	Point2	27.4	25.6	0.82009	27.4	26.4	0.82481	Point3	15.7	0.0	0.70088	15.7	0.0	0.94764		 <table border="1"> <caption>Area Standard Rou...</caption> <thead> <tr> <th>Category</th> <th>Area Ra (µm)</th> <th>Area RMS (µm)</th> <th>Avg. Height (µm)</th> <th>Height Max (µm)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Whole Image</td> <td>0.4986</td> <td>0.7612</td> <td>1.0660</td> <td>3.8150</td> </tr> <tr> <td>Partial Image</td> <td>0.0405</td> <td>0.0476</td> <td>0.9552</td> <td>0.1848</td> </tr> </tbody> </table>	Category	Area Ra (µm)	Area RMS (µm)	Avg. Height (µm)	Height Max (µm)	Whole Image	0.4986	0.7612	1.0660	3.8150	Partial Image	0.0405	0.0476	0.9552	0.1848	28.3	47.6
Line	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)																																											
Point1	11.6	25.6	0.12970	11.6	26.4	0.07967																																											
Point2	27.4	25.6	0.82009	27.4	26.4	0.82481																																											
Point3	15.7	0.0	0.70088	15.7	0.0	0.94764																																											
Category	Area Ra (µm)	Area RMS (µm)	Avg. Height (µm)	Height Max (µm)																																													
Whole Image	0.4986	0.7612	1.0660	3.8150																																													
Partial Image	0.0405	0.0476	0.9552	0.1848																																													
2 pH 7/7		 <table border="1"> <caption>Line Measurement 1 Esp0.tif</caption> <thead> <tr> <th>Line</th> <th>X (µm)</th> <th>Y (µm)</th> <th>Z (µm)</th> <th>X (µm)</th> <th>Y (µm)</th> <th>Z (µm)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Point1</td> <td>15.3</td> <td>33.1</td> <td>-2.20126</td> <td>15.3</td> <td>31.3</td> <td>-2.21991</td> </tr> <tr> <td>Point2</td> <td>7.6</td> <td>33.1</td> <td>-2.39316</td> <td>7.6</td> <td>29.4</td> <td>-2.05158</td> </tr> <tr> <td>Point3</td> <td>-7.6</td> <td>0.0</td> <td>0.17991</td> <td>-7.6</td> <td>0.0</td> <td>0.17977</td> </tr> </tbody> </table>	Line	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	Point1	15.3	33.1	-2.20126	15.3	31.3	-2.21991	Point2	7.6	33.1	-2.39316	7.6	29.4	-2.05158	Point3	-7.6	0.0	0.17991	-7.6	0.0	0.17977		 <table border="1"> <caption>Area Standard Rou...</caption> <thead> <tr> <th>Category</th> <th>Area Ra (µm)</th> <th>Area RMS (µm)</th> <th>Avg. Height (µm)</th> <th>Height Max (µm)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Whole Image</td> <td>0.1219</td> <td>0.1462</td> <td>0.2885</td> <td>1.0775</td> </tr> <tr> <td>Partial Image</td> <td>0.0243</td> <td>0.0313</td> <td>0.3713</td> <td>0.1843</td> </tr> </tbody> </table>	Category	Area Ra (µm)	Area RMS (µm)	Avg. Height (µm)	Height Max (µm)	Whole Image	0.1219	0.1462	0.2885	1.0775	Partial Image	0.0243	0.0313	0.3713	0.1843	1.75	31.3
Line	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)																																											
Point1	15.3	33.1	-2.20126	15.3	31.3	-2.21991																																											
Point2	7.6	33.1	-2.39316	7.6	29.4	-2.05158																																											
Point3	-7.6	0.0	0.17991	-7.6	0.0	0.17977																																											
Category	Area Ra (µm)	Area RMS (µm)	Avg. Height (µm)	Height Max (µm)																																													
Whole Image	0.1219	0.1462	0.2885	1.0775																																													
Partial Image	0.0243	0.0313	0.3713	0.1843																																													
3 pH 7,5/3,5		 <table border="1"> <caption>Line Measurement 1 Esp0.tif</caption> <thead> <tr> <th>Line</th> <th>X (µm)</th> <th>Y (µm)</th> <th>Z (µm)</th> <th>X (µm)</th> <th>Y (µm)</th> <th>Z (µm)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Point1</td> <td>17.7</td> <td>34.4</td> <td>-0.78989</td> <td>17.7</td> <td>32.5</td> <td>-0.78192</td> </tr> <tr> <td>Point2</td> <td>26.4</td> <td>34.4</td> <td>-0.52465</td> <td>26.4</td> <td>32.5</td> <td>-0.53952</td> </tr> <tr> <td>Point3</td> <td>8.8</td> <td>0.0</td> <td>0.25923</td> <td>8.8</td> <td>0.0</td> <td>0.24629</td> </tr> </tbody> </table>	Line	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	Point1	17.7	34.4	-0.78989	17.7	32.5	-0.78192	Point2	26.4	34.4	-0.52465	26.4	32.5	-0.53952	Point3	8.8	0.0	0.25923	8.8	0.0	0.24629		 <table border="1"> <caption>Area Standard Rou...</caption> <thead> <tr> <th>Category</th> <th>Area Ra (µm)</th> <th>Area RMS (µm)</th> <th>Avg. Height (µm)</th> <th>Height Max (µm)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Whole Image</td> <td>0.3179</td> <td>0.4061</td> <td>0.8246</td> <td>2.1647</td> </tr> <tr> <td>Partial Image</td> <td>0.0252</td> <td>0.0314</td> <td>0.8791</td> <td>0.1613</td> </tr> </tbody> </table>	Category	Area Ra (µm)	Area RMS (µm)	Avg. Height (µm)	Height Max (µm)	Whole Image	0.3179	0.4061	0.8246	2.1647	Partial Image	0.0252	0.0314	0.8791	0.1613	5	31.4
Line	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)	X (µm)	Y (µm)	Z (µm)																																											
Point1	17.7	34.4	-0.78989	17.7	32.5	-0.78192																																											
Point2	26.4	34.4	-0.52465	26.4	32.5	-0.53952																																											
Point3	8.8	0.0	0.25923	8.8	0.0	0.24629																																											
Category	Area Ra (µm)	Area RMS (µm)	Avg. Height (µm)	Height Max (µm)																																													
Whole Image	0.3179	0.4061	0.8246	2.1647																																													
Partial Image	0.0252	0.0314	0.8791	0.1613																																													

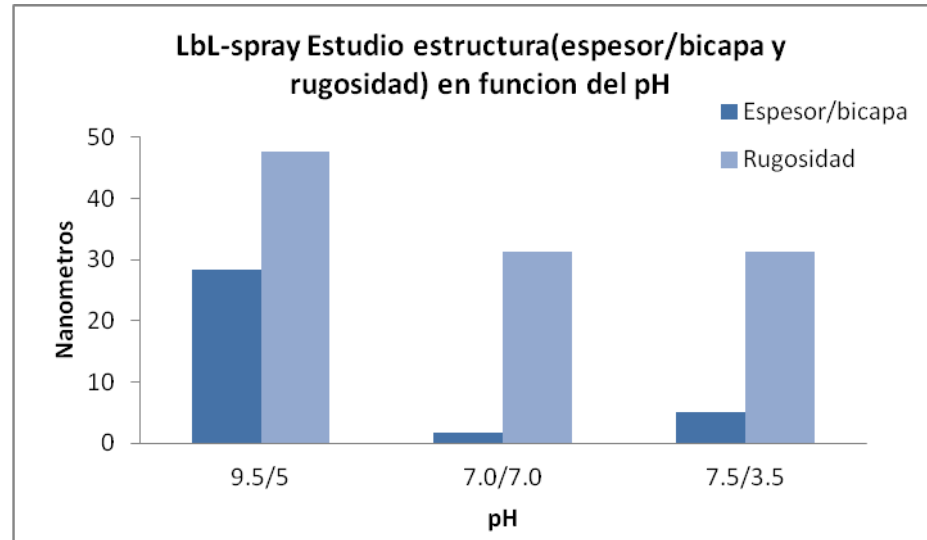
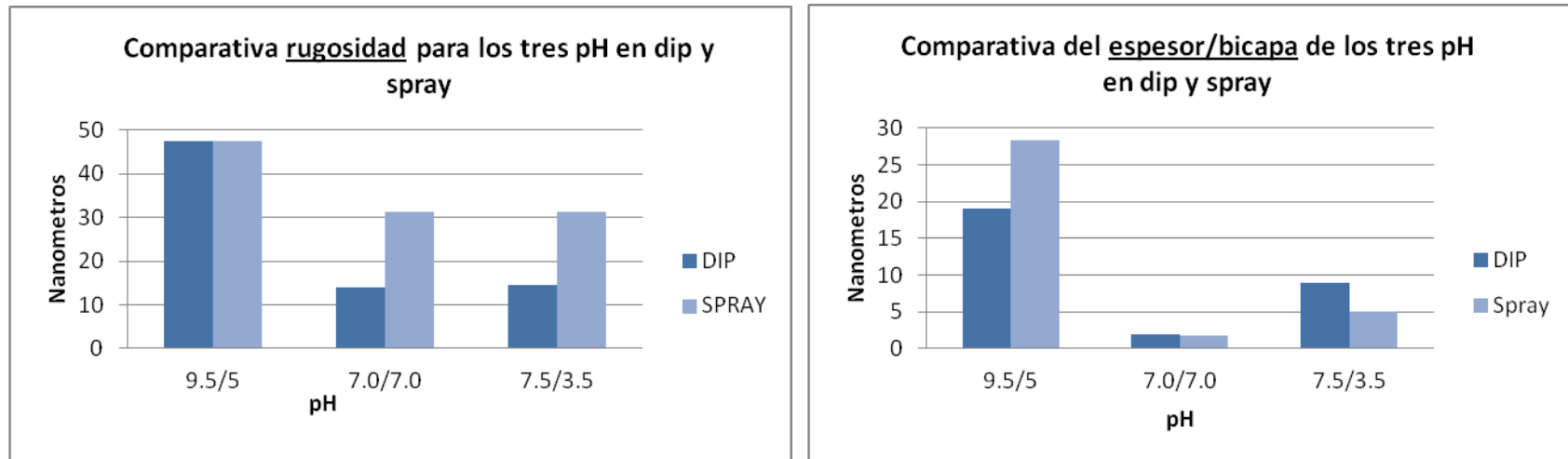


Figura 47 Estudio relación rugosidad y espesor por bicapa para cada combinación de pH con la técnica LbL-spray



A) Comparación rugosidad spray y dip para los tres pH

B) Comparación espesor/bicapa spray y dip para los tres pH

Figura 48- Comparativa estructuras (rugosidad y espesor/bicapa) para los mismos pH entre LbL-spray y LbL-dip

En los siguientes experimentos tienen el objetivo de controlar los parámetros de fabricación para obtener una película con una rugosidad menor que la obtenida en el experimento 3 de spray. También intentaremos obtener un Setup de los parámetros para llevarlos a la construcción de recubrimientos sobre fibra.

pH	Espesor/bicapa	Rugosidad
9.5/5	Alto	Alto
7/7	Bajo	Normal
7.5/3.5	Normal	Normal

Tabla 6 Resumen cualitativo de las características de espesor y rugosidad

LbL-SPRAY SOBRE PORTAS

PARTE 2- OPTIMIZACIÓN-MEJORA DEL RECUBRIMIENTO

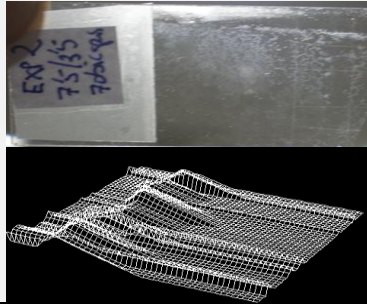

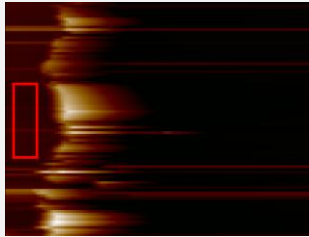
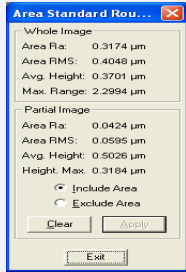
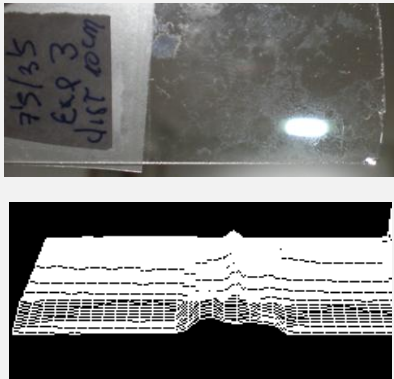
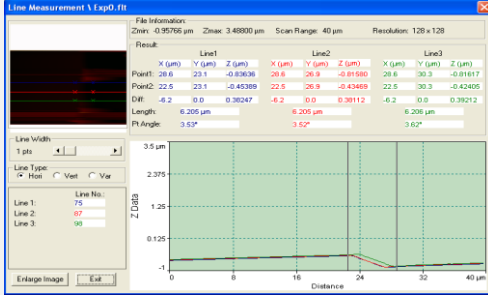
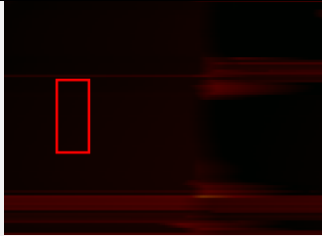
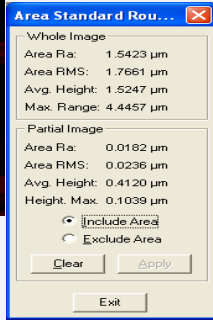
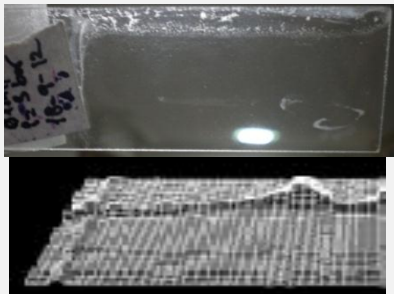
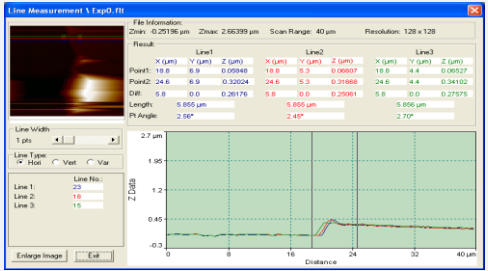
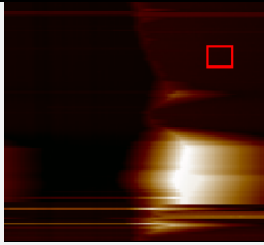
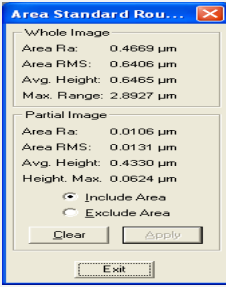
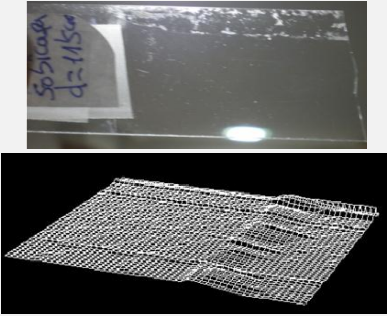

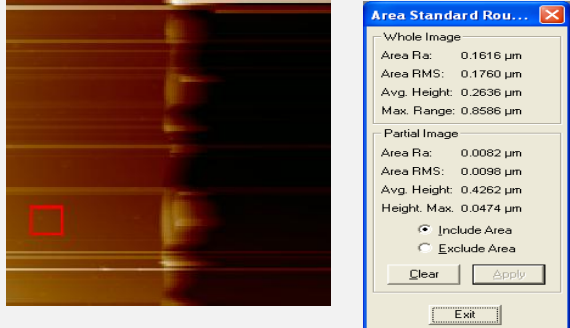
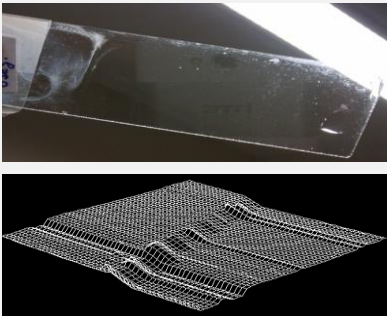
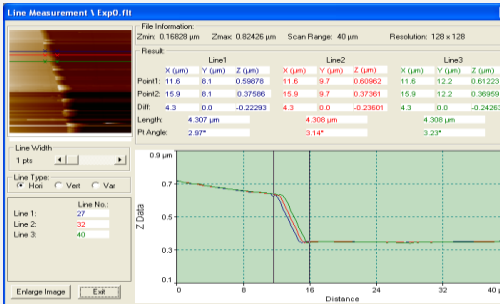
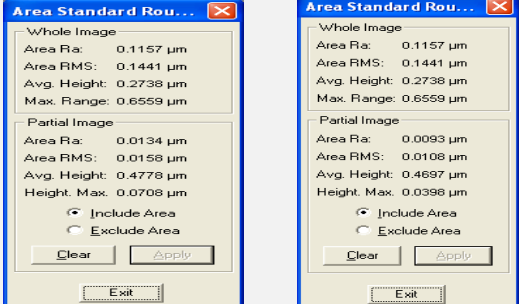
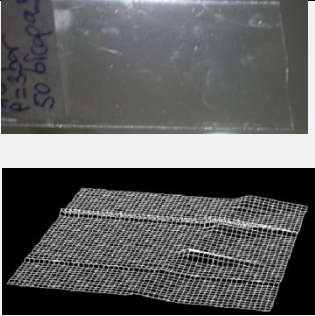
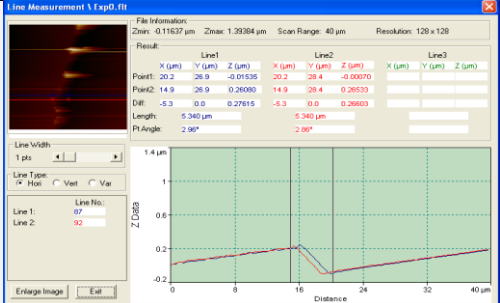

Parte 2 Optimización	Imagen	Espesor	Rugosidad	Resultados		
				Espeso/bicapa (nm/bicapa)	Rugosidad RMS (nm)	
4					7,28	59.5
5					5,52	23.6
6					5,3	13,1

	Imagen	Espesor	Rugosidad	Resultados	
				Espeso/bicapa (nm/bicapa)	Rugosidad RMS (nm)
7				5,8	9,8
8				4,67	13,3
9				5,42	29.4

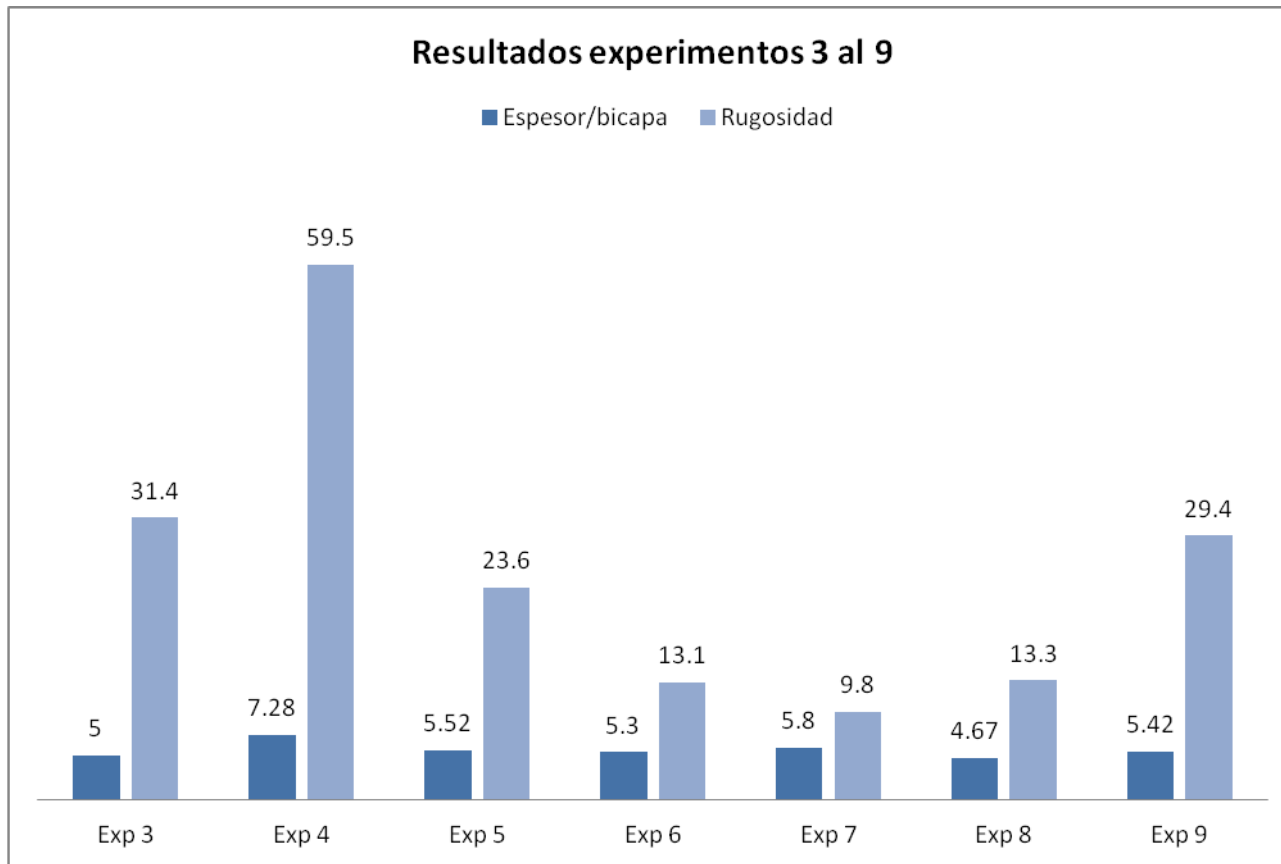


Figura 49 - Resumen experimentos LbL-spray sobre portas con pH 7.5/3.5

CONCLUSIONES 2º PARTE

Optimización recubrimiento. Mejora de calidad de la película. Experimentos 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9.

Una vez elegido el pH (7,5/3,5), durante la primera parte de los LbL-spray, en esta segunda parte se pretende controlar el proceso para mejorar la calidad.

El objetivo es obtener una mejor rugosidad y repetir ese objetivo durante varios experimentos para poder extraer ese setup de parámetros y llevarlos para rociar sobre fibra.

1) EXPERIMENTOS 3, 4 Y 5

Los experimentos 3, 4 y 5 tienen un espesor bicapa medio de 5 nm y la rugosidad está por encima de valores de 30nm, los cuales podemos considerar altos.

Su aspecto a simple vista es algo sucio y parece que tenga islas o zonas donde no ha cogido el recubrimiento.



Figura 50 Aspecto sucio de los experimentos 3, 4, y 5.

En esta serie entre los experimentos del 3 al 4 y del 4 al 5 solo intentamos modificar la distancia de rociado para mejorar el aspecto y rugosidad de los portas pero no obtuvimos ninguna mejoría.

2) EXPERIMENTOS 6, 7 Y 8.

En el experimento 6 fue cuando intuimos que el cono de rociado tenía una apertura muy amplia (poca presión y ángulo rociado amplio). Decidimos modificar esta variable para ver como afectaba a las deposiciones.

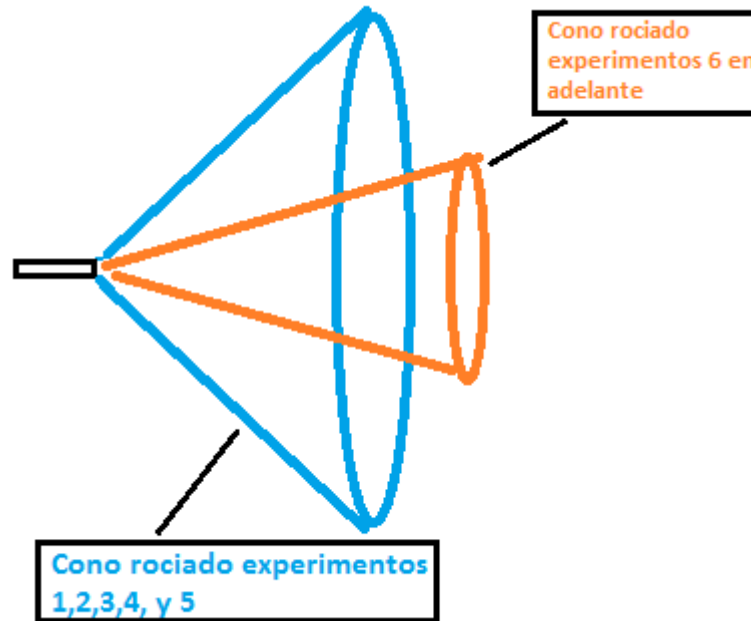


Figura 51-Forma cono rociado antes y después de su regulación en el experimento 6

El cono de rociado se puede controlar con:

- Presión del compresor (Regulas el tamaño gota)
- Apertura/cierre boquillas pulverizadores (anchura del cono o ángulo de rociado)

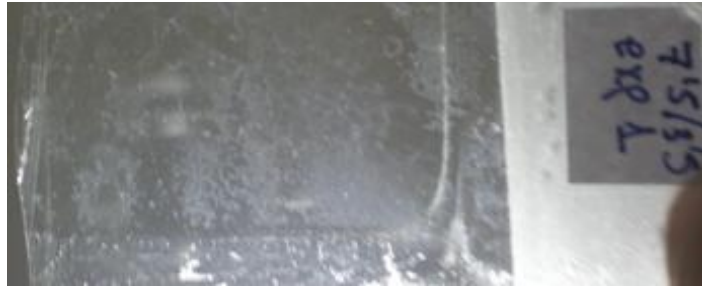
Nuestro caudal referencia es de 0,1mL/s. Podemos obtener este caudal de 0,1mL/s con estas 2 variables (presión y apertura/cierre boquilla) de muchas maneras. Si se aumenta la presión se debe cerrar la boquilla y si se baja la presión se debe abrir más la boquilla.

En los primeros experimentos teníamos una presión que rondaba entre 1 y 1,5 bar, por tanto la boquilla estaba más bien abierta y un ángulo de rociado que lo podíamos definir como “bastante abierto”, lo que provocaba un diámetro de rociado bastante grande, de unos 14 cm o 15 cm.

En el experimento 6 se decidió controlar este chorro. Antes revisamos algunos estudios y obtuvimos valores de presión de 2 a 3 bares [39]

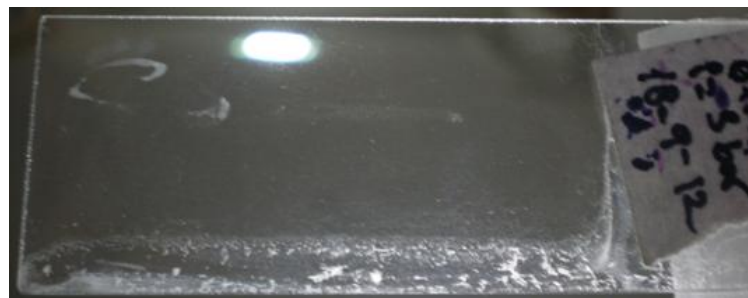
Regulamos la presión a 2.7 bar y posteriormente solo tuvimos que ir cerrando la llave de las boquillas pulverizadoras hasta obtener los 0,1mL/s de caudal necesario. De esa manera el cono de rociado tenía un ángulo mucho más cerrado y el caudal seguía siendo el mismo. Con este chorro la mayoría de las gotas impactaban en la superficie del porta y no se perdían en el aire.

Después de esta actuación en el experimento 6, la calidad a simple vista del porta mejoró bastante, como se ve en la siguiente figura 52.



a) Experimento 5, aspecto del porta antes de ajustar el cono de rociado.

b)



c) Experimento 6, aspecto del porta después de ajustar el cono de rociado.

Figura 52-Comparativa aspecto porta antes (a) —después (b) de ajustar cono de rociado.

Con la presión ajustada a 2,7 bar y el diámetro rociado en 7cm se realizaron los experimentos 6,7 y 8 En la figura 53 se compararon los espesores/bicapa y rugosidad de cada experimento. Podemos observar cierta uniformidad en los espesores y también en la rugosidad que ha disminuido a valores de 15nm aproximadamente. El aspecto a simple vista (figura 54) mejoró bastante y la uniformidad en todo el área también.

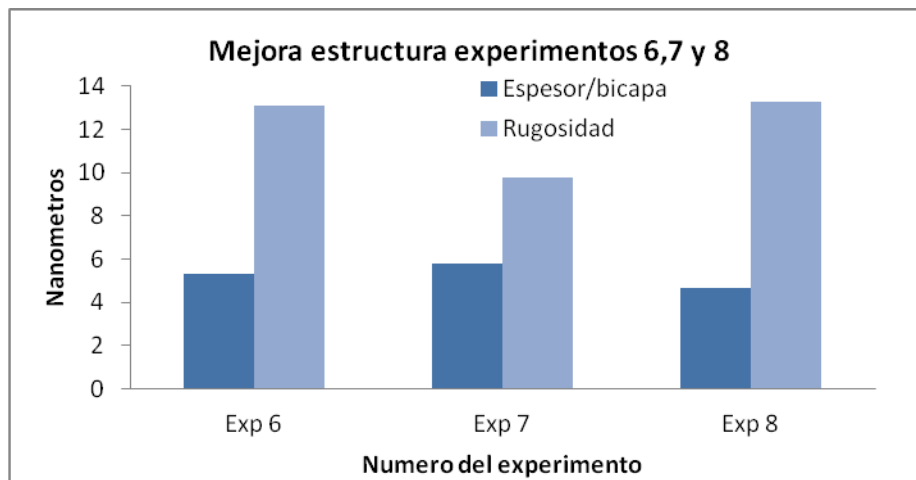


Figura 53 Relación rugosidad y espesor bicapa para pH 7,5/3,5 de los experimentos 6, 7 y 8 con el cono de rociado ajustado.

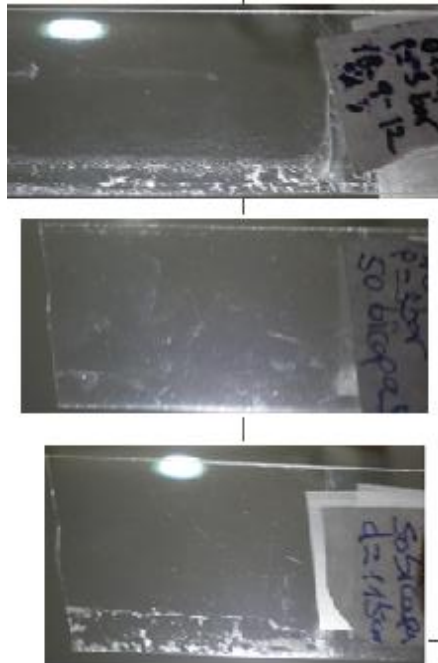


Figura 54-Aspecto de los experimentos 6,7, y 8 respectivamente

El experimento 8 además de confirmar la mejoría, también se realizó una prueba. Esa prueba fue la de disminuir el volumen de rociado a valores de los primeros experimentos (3, 4 y 5). El volumen se redujo de 1.2mL a 0.6mL. La rugosidad no se vio afectada por este hecho. Lo que si disminuyó un poco fue el espesor/bicapa en 1 nm/bicapa menos. Tiene lógica ya que al rociar una menor masa es posible que haya adsorbido menos material.

Podemos concluir que hemos encontrado los valores para los parámetros que son capaces de fabricar un recubrimiento con una estructura de 5nm de espesor/bicapa y una rugosidad de 15nm. Valores de espesor y rugosidad similares a los obtenidos en los experimentos dip.

3) EXPERIMENTO 9

Con el experimento 9 se quería probar a aumentar la distancia de rociado por encima de los 15 cm límite que marcaban los artículos. Introducimos los valores de los parámetros de los experimentos anteriores que habían obtenido buen resultado, solo aumentamos la distancia rociado a 17cm

En la figura 55 se muestra la relación entre la distancia de rociado y la rugosidad de la película. EL experimento 9 nos dio una rugosidad mayor, de valor 30nm. Este aumento de distancia ha producido un aumento de la rugosidad.

En los experimentos 6, 7 y 8 con distancias inferiores a 15cm y los mismos parámetros que el experimento 9 tienen rugosidades bastante inferiores al experimento 9.

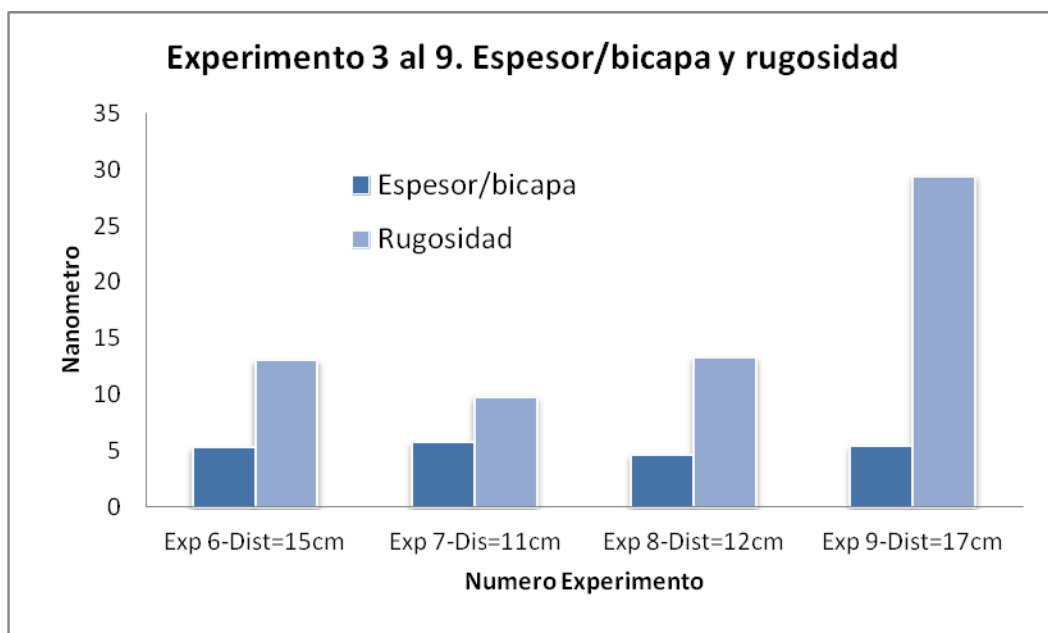


Figura 55 Estudio parámetros rugosidad y espesor bicapa en función de la distancia desde boquillas a porta (distancia de rociado)

Según el artículo [42] el aumento de rugosidad y pérdida de calidad cuando se aumenta la distancia de rociado (distancia entre los pulverizadores y el sustrato) es debido a que al aumentar la distancia, el diámetro del cono aumenta y muchas de las gotas ya no impactan en el sustrato, perdiéndose mucho volumen del polielectrolito y la adsorción disminuye.

4) TENDENCIA ASCENDENTE DE ALGUNOS RECUBRIMIENTOS.

Por último resaltar una tendencia observada en algunos experimentos. Se puede observar una tendencia en el recubrimiento a aumentar el espesor gradualmente, como una especie de plano inclinado, una ligera pendiente ascendente. En la figura 56 podemos ver como se repite esta tendencia.

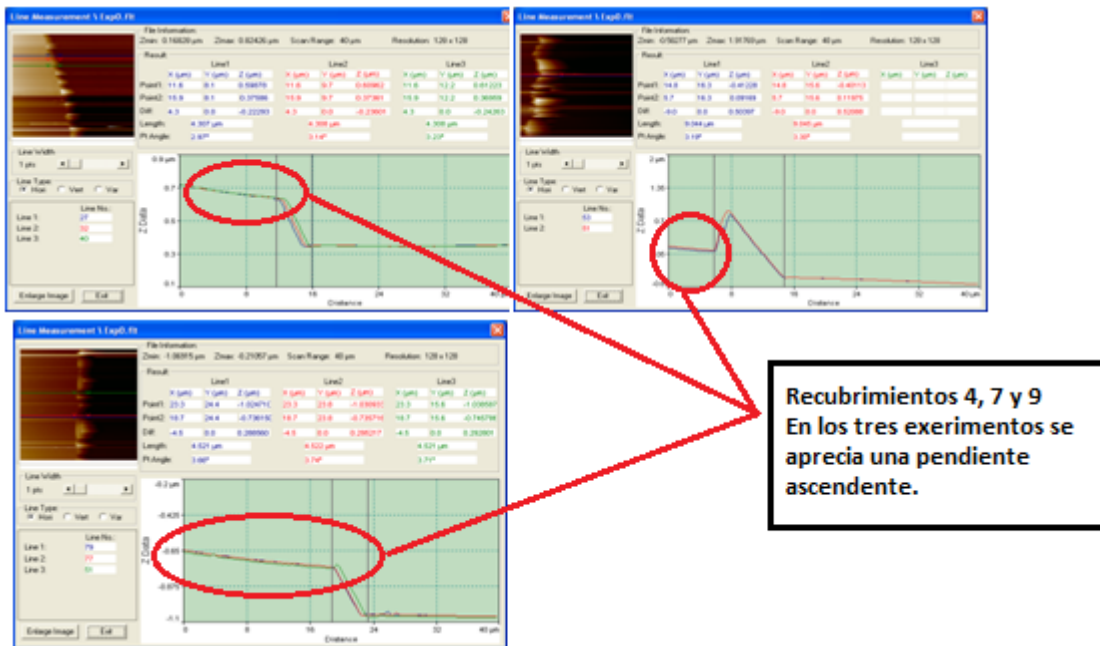


Figura 56 - Estructura recubrimiento con pendiente ascendente.

Con esta apreciación no se quiere más que hacer notar una tendencia observada en los recubrimientos que llama la atención.

En página 68 de la Referencia [39] se habla sobre esta cuestión, que podría explicar esta tendencia. Los recubrimientos con la técnica LbL-spray no son planos del todo como los LbL- dip. Esto podría ser debido a que la posición fija de la pistola durante los experimentos provoque una acumulación mayor de polielectrolitos en la parte central del sustrato. Es decir que la superficie formada tenga una forma algo “piramidal”, siendo la punta el “blanco” al que apunta la pistola al rociar. La imagen (figura 57) obtenida de una publicación que tiene que ver con pulverizaciones en el ámbito agrícola puede sugerir la forma que puede adoptar la estructura del recubrimiento.

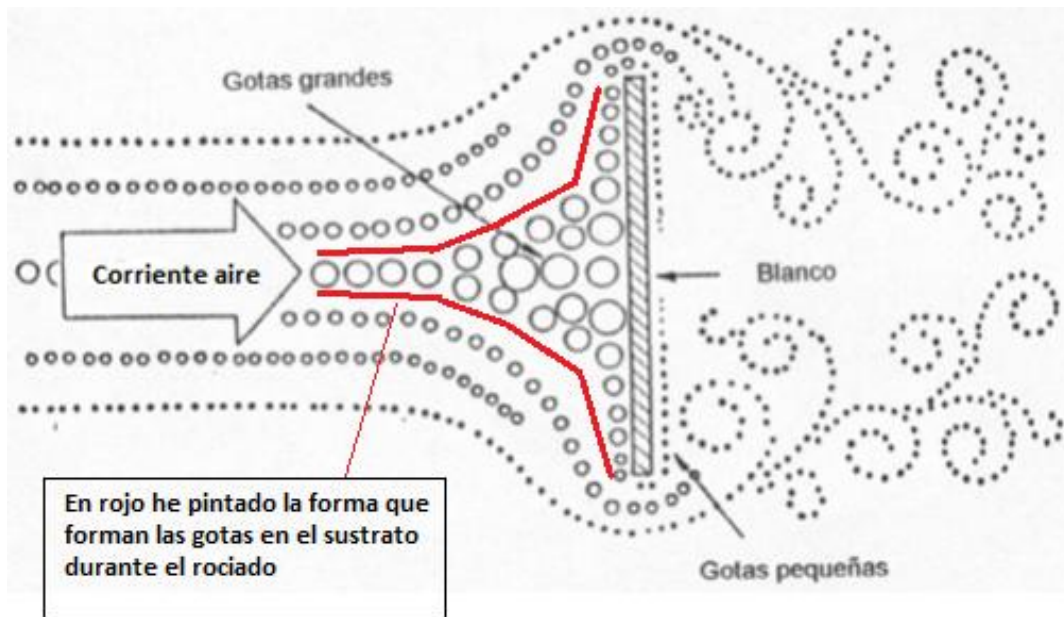


Figura 57– En rojo está marcada la posición adoptada por gotas rociadas sobre un sustrato.

Esta tendencia a posicionarse las gotas de esta determinada manera durante los rociados, podría provocar que los recubrimientos no fuera totalmente lisos si no que tuviesen una pendiente al estar más concentrados los polielectrolitos en su parte central.

5) SETUP PARAMETROS

Para finalizar en la tabla 8 vienen los valores de los parámetros que mejor resultado nos han dado y que utilizaremos para fabricar los recubrimientos en fibra óptica. El setup es el siguiente:

pH	Caudal (mL/s)	Volumen de Rociado (mL)	Presión (bar)	Distancia Rociado	Diámetro cono rociado (cm)
7.5/3.5	0.1	1.2	2.7	10-12	7

Tabla 8. Setup de los parámetros que forman una estructura con espesor/bicapa 5nm y 15nm de rugosidad.

5.2.3 Experimentos LbL-spray sobre fibra óptica

Esta parte de los experimentos consistía en variar el sustrato de portas de vidrio a fibra óptica. Para realizar los experimentos necesitamos utilizar el dispositivo de rotación construido durante el presente PFC.

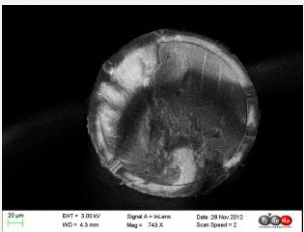
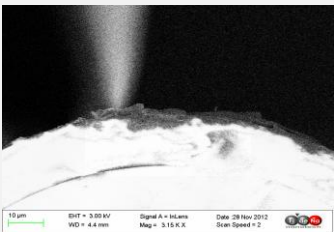
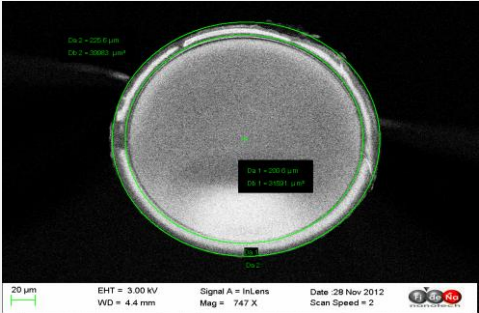
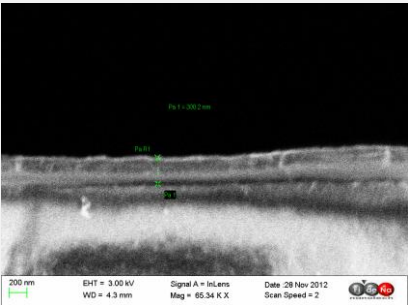
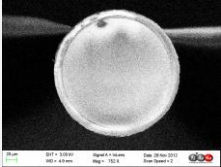
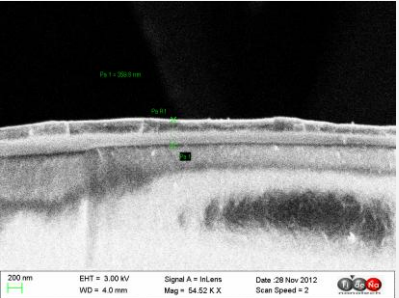
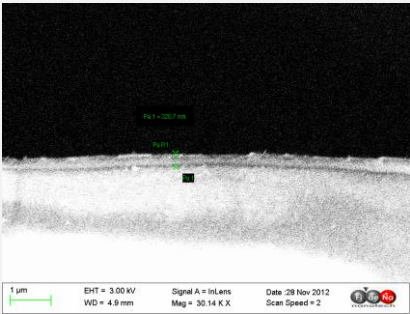
Los experimentos se realizaron sobre fibra de 200 μm y posteriormente sobre 125 μm . La de 200 μm se seleccionó inicialmente al ser más resistente, tener una cubierta mayor y probar el dispositivo de rotación.

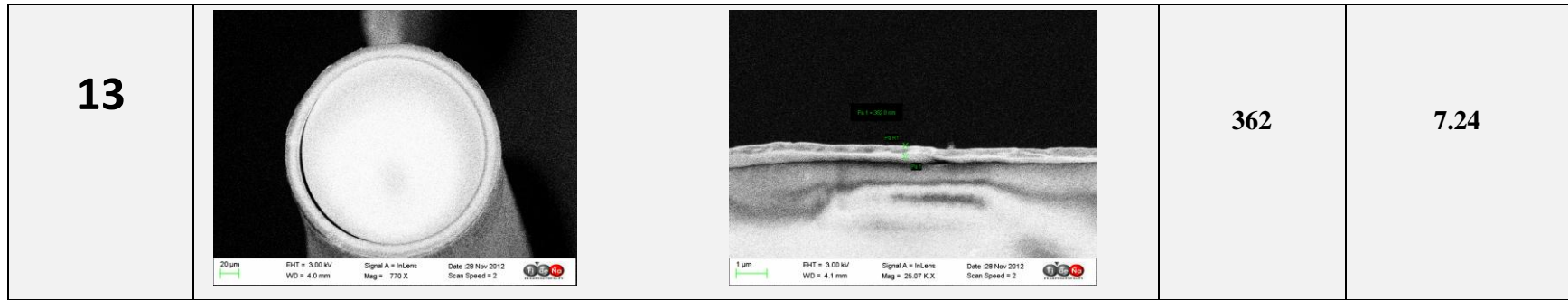
Una vez ajustado los experimentos y ver que se podían realizar correctamente probamos a depositar sobre en fibra estándar de 125 μm . Para poder realizar los experimentos sobre fibra de 125 μm necesitábamos mantener la cubierta por lo que cortábamos dos trozos y los uníamos para formar un único sustrato

5.2.3.1 LbL-spray sobre fibra 200 μm

Los experimentos sobre fibra de 200 μm corresponden a los experimentos del 10 al 13 inclusive.

En el experimento 10 no logramos depositar ya que el tiempo de rociado fue tan solo de 6s, eso significa que el volumen rociado de 0,6mL por bicapa no fue suficiente para formar estructura alguna. En los restantes experimentos cuadruplicamos el tiempo de rociado a 24s y el volumen sobre los 2.4 mL por bicapa. Con este parámetro corregido y los demás similares a los parámetros utilizados en los experimentos sobre portas obtuvimos resultados satisfactorios. Construyó con espesores de 300nm que corresponden a 10nm por bicapa, el doble que sobre portas, que rondaba los 5nm/bicapa.

Fibra 200µm	Imagen	Espesor	Resultados		
			Espesor	Espeso/bicapa (nm/bicapa)	
10	 20 µm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date 28 Nov 2012 WD = 4.3 mm Mag = 747 X Scan Speed = 2	 10 µm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date 28 Nov 2012 WD = 4.4 mm Mag = 3.18 K X Scan Speed = 2	NO	NO	
11	 20 µm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date 28 Nov 2012 WD = 4.4 mm Mag = 747 X Scan Speed = 2	 200 nm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date 28 Nov 2012 WD = 4.3 mm Mag = 65.54 K X Scan Speed = 2	300.2	10	
12	 20 µm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date 28 Nov 2012 WD = 4.4 mm Mag = 747 X Scan Speed = 2	 200 nm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date 28 Nov 2012 WD = 4.0 mm Mag = 54.52 K X Scan Speed = 2	 1 µm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date 28 Nov 2012 WD = 4.9 mm Mag = 30.14 K X Scan Speed = 2	340.27	10.95



LbL-spray Fibra 200 μ m	PARAMETROS Experimentos	
	Velocidad giro Fibra (rpm)	Volumen rociado (mL)
10	7.5	0.6
11	6	2.4
12	6	
13	7.5	

Tabla 9. Parámetros utilizados para experimentos spray sobre fibra de 200 μ m

CONCLUSIONES SOBRE EXPERIMENTOS FIBRA 200 μ

Se realizaron cuatro experimentos sobre fibra de 200 μ .

El primero fue el numero 10 y no conseguimos depositar debido a que el volumen de rociado fue de 0.6mL muy inferior a los 2.4mL que utilizamos en todos los demás experimentos sobre fibra.. Este volumen fue insuficiente para la creación de la estructura.

En los otros tres experimentos se aumento el volumen a 2.4mL y se logro formar recubrimientos de espesores en torno a 10nm/bicapa.

La nueva variable incorporada a estos experimentos es las revoluciones de giro de la fibra óptica.

En los experimentos 11 y 12 que realizamos un giro de 6 y 6.5 rpm obtuvimos espesores de alrededor de 10nm/bicapa. Al aumentar al 7.5rpm es espesor disminuyo a 7.2 nm.

Un aumento de velocidad en la fibra tiende a disminuir el espesor por bicapa.

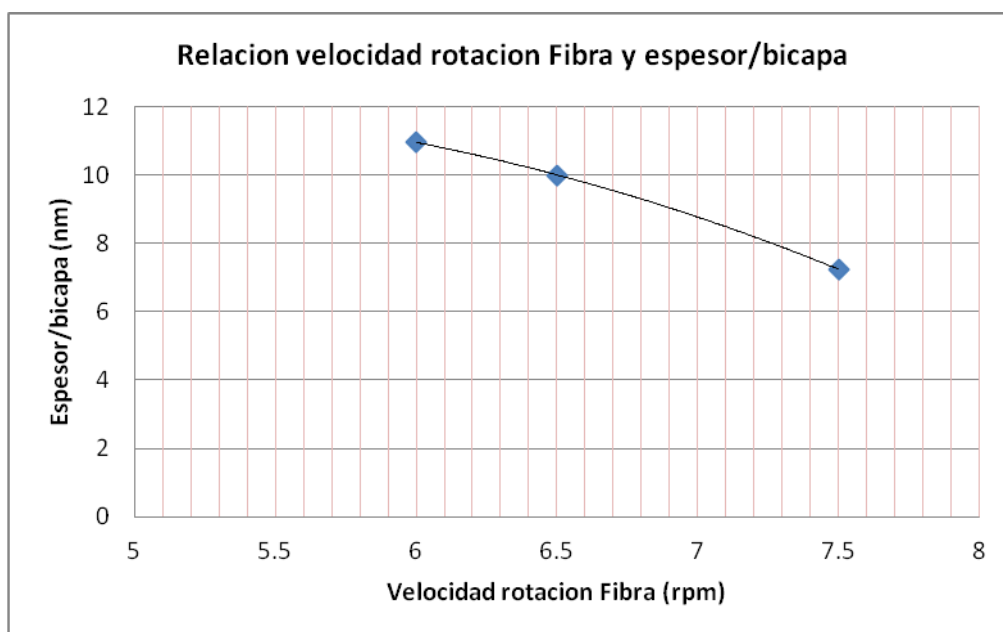


Figura 57- Relación entre velocidad giro fibra y espesor bicapa

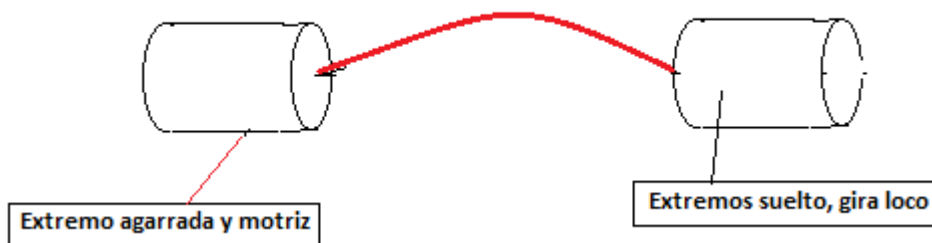
5.2.3.2 LbL-spray sobre fibra 125 μ m

Se escogió realizar recubrimientos sobre esta fibra debido a que es una fibra más Standard que las de 200 μ . También queríamos comparar los resultados entre dos fibras de diferente grosor.

Los experimentos se estructuran en dos partes, los tres primeros 14, 15 y 16 que se realizaron con la fibra girando con los dos extremos sujetos y motrices y la segunda parte con los experimentos 17, 18 y 19 donde solo tenía un extremos sujeto al casquillo del motor y el otro iba suelto dentro de un agujero de 1mm para que la fuerza del spray no le haría vibrar demasiado.



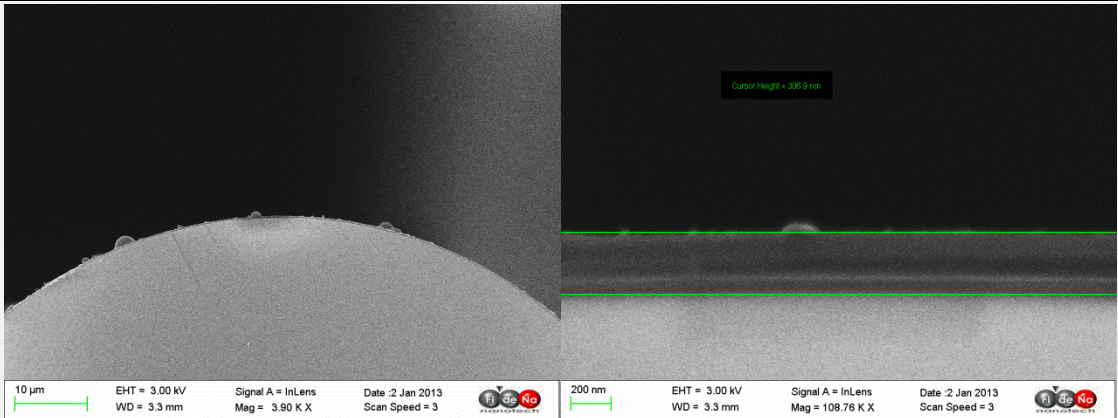
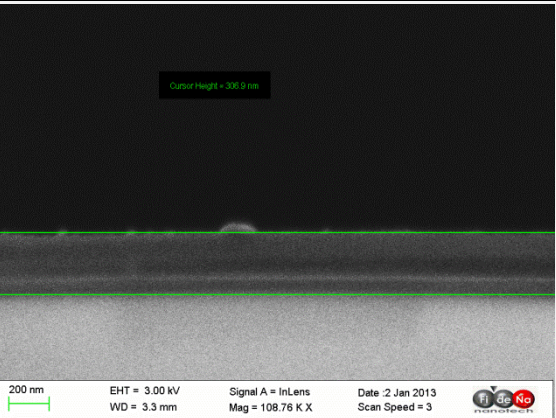
a) Fibra sujeta y con giro desde los dos extremos



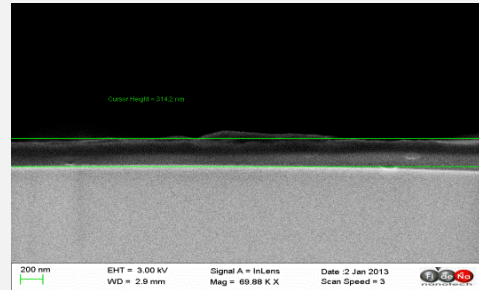
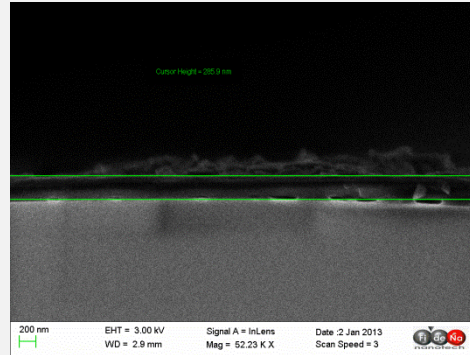
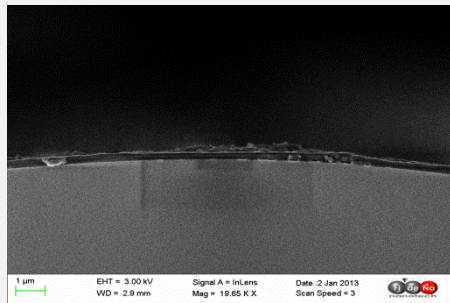
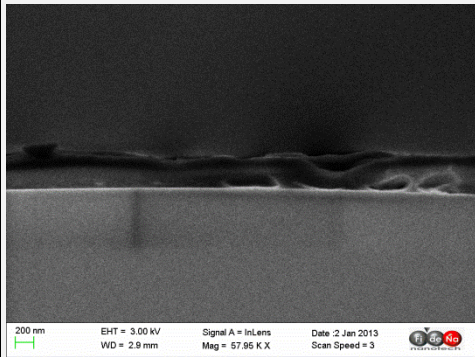
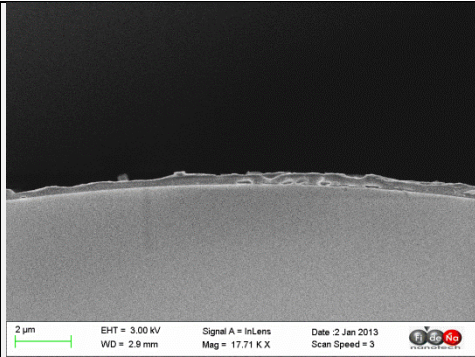
b) Fibra sujeta y girada solo de un extremo y el otro suelto

Figura 58 Forma adoptada con los dos extremos agarrados o solo uno de ellos.

Notamos que en estos últimos experimentos con la fibra sujeta solo de un extremo la fibra vibraba al ser rociada por la solución más que si era sujeta por los dos extremos.

Fibra 125µm	Imagen	Espesor	Resultados	
			Espesor (nm)	Espeso/bicapa (nm/bicapa)
14	 <p>10 µm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date :2 Jan 2013 WD = 3.3 mm Mag = 3.90 K X Scan Speed = 3</p> <p>200 nm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date :2 Jan 2013 WD = 3.3 mm Mag = 108.76 K X Scan Speed = 3</p> <p>200 nm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date :2 Jan 2013 WD = 3.3 mm Mag = 108.76 K X Scan Speed = 3</p>	 <p>Capor Height = 306.9 nm</p> <p>200 nm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date :2 Jan 2013 WD = 3.3 mm Mag = 108.76 K X Scan Speed = 3</p>	E=306.9	Nº bicapas=30 10.23

15



285.9
314.2

E=300

N° bicapas=30

10

<p>17</p>		<p>76.93</p>	<p>2.56</p>
<p>18</p>		<p>194.1 124.4 E=126.4</p>	<p>+ 4.21</p>

CONCLUSIONES LbL-SPRAY SOBRE FIBRA 125 μ

Estos experimentos con fibra de 125 se realizo en dos fases, primero los experimentos 14, 15 y 16 y posteriormente los 17, 18 y 19.

EXPERIMENTOS 14, 15 y 16.

La primera tanda (14 al 16) la deposición tiene un espesor por bicapa alrededor de 10nm, unos resultados similares a los obtenidos sobre fibra de 200 μ m.

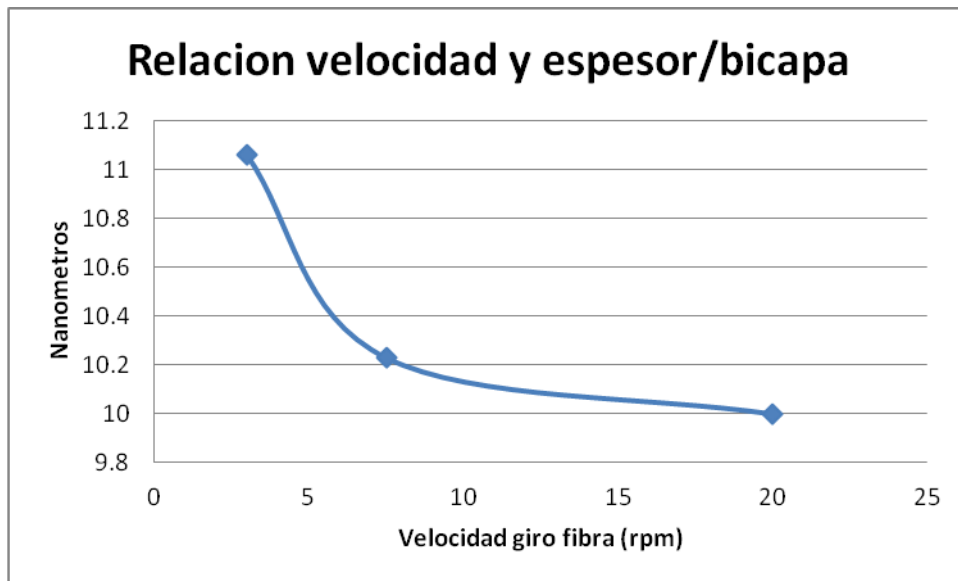


Figura 59 experimentos 14, 15 y 16 Relación velocidad y espesor/bicapa.

Con estos tres experimentos se puede ver como de nuevo al aumentar la velocidad hay una tendencia a disminuir el grosor por bicapa. En los experimentos con fibra de 200 μ m también se apreciaba esta tendencia.

Los espesores medidos en las fotografías sufren una variación en los valores apreciable. Por ejemplo en el experimento 16 se midieron cuatro espesores diferentes y con una diferencia de hasta el doble del valor (500 y 200nm) entre unos y otros. Esto significa que la uniformidad en los recubrimientos es baja y se podría mejorar.

6. CONCLUSIONES FINALES

Se ha logrado depositar mediante la técnica de deposición LbL-spray sobre fibra óptica utilizando PAA y PAH para el autoensamblado monocapa.

El espesor por bicapa es bastante mayor en las deposiciones sobre fibra óptica que sobre los portales de vidrio. Aproximadamente el doble, de 5nm/bicapa a 10nm/bicapa.

Al aumentar la velocidad de giro de la fibra disminuye el espesor por bicapa.

Al agarrar la fibra solo de un extremo el recubrimiento ha quedado mucho menos uniforme y el espesor por bicapa a disminuido a la mitad.

Si comparamos LbL-dip y LbL-spray sobre portales de vidrio, la disminución del tiempo de fabricación ha sido del orden de 3 a 5 veces. Con la técnica LbL-dip realizar una deposición con 30 bicapas nos costaba 160 minutos mientras que en LbL-spray un experimento con las mismas características rondaba 45 a 60 minutos.

-La estructura formada por la misma combinación de pH en dip y spray no varía. Se aprecian características similares para las dos técnicas.

En cuanto a los parámetros de fabricación:

- El diámetro de rociado. La disminución de la rugosidad se consiguió con un diámetro de rociado de unos 7cm, medido a la altura del sustrato. Esto se consigue con una presión de 2.7 bar y caudal en 0.1mL/s lo cual supone que tengas un ángulo de pulverización “cerrado”. Si el cono de pulverización está muy abierto, con valores de 12 a 15 cm como en los primeros experimentos, se forman islas y rugosidades más altas. Gran parte del chorro no impactaba sobre la superficie del portal, el efecto puede ser similar al que se produce al aumentar la distancia de rociado.
- Para distancias mayores de 15 cm la rugosidad aumenta considerablemente. Puede ser debido a que disminuye el número de gotas que llegan al sustrato al aumentar el diámetro de rociado como consecuencia de estar más lejos. También las gotas pierden energía cinética y tienen menor penetración.

- Algunos recubrimientos tiene una ligera pendiente, como un plano inclinado. Podría deberse a que la pistola tiene una posición fija, no se desplaza para cubrir toda la superficie del sustrato y apunta siempre al mismo “blanco”, concentrándose un mayor número de cadenas polielectrolíticas en esa zona, formando un estructura piramidal. Esta variación en el espesor (al incrementarse conforme se acerca al centro) provoca que sea importante medir los espesores y rugosidades de la muestra en sitios similares ya que podría provocar una variación en las medidas.

LINEAS FUTURAS:

Hemos notado en los experimentos sobre portas, que el espesor aumenta concéntricamente. Probablemente tiene que ver con que la pistola rocía desde una posición fija y no barriendo la superficie (movimiento). Se debe investigar cómo ajustarlo.

- Para sincronizar el giro de los motores se sugiere emplear un sistema basado en motores paso a paso gobernados por un microcontrolador

- Diseñar un sistema que permita fijar fibras de diámetro pequeño sin que se rompan.

- Controlar mediante software la apertura de las boquillas de spray y la presión con que se rocía

- Integrar todos los puntos anteriores junto con el robot de spray de cara a un sistema que permita depositar en fibra y en porta de una precisa y repetitiva, sin necesidad de que el usuario tenga que regular los parámetros manualmente.

7. PRESUPUESTO

En este capítulo se realizará una estimación del presupuesto que requeriría este Proyecto Fin de Carrera en el caso de formar parte de un proyecto de investigación realizado en una empresa. Para ello, se considerará tanto el coste total de los materiales empleados como el coste del personal encargado de llevarlo a cabo.

7.1 COSTE DEL PERSONAL

En el coste de personal se incluyen tanto los salarios de las personas encargadas de llevar a cabo la investigación como las cargas sociales que estos salarios conllevan

7.1.1 Salario base

Se consideran los sueldos de un futuro ingeniero y un responsable que dedica un 20% de su trabajo en tareas de asesoramiento y revisión.

	Meses	Sueldo/mes	Total(€)
Ingeniero Técnico Electrico	5	1500	7500
Responsable asesor	5	600	3000
Total			10500

7.1.2 Cargas sociales

Se consideran las siguientes cargas sociales:

	Porcentajes
Indemnización despido	3%
Seguro accidente	5%
Subsidio familiar	3%
Subsidio vejez	5%
Abonos días festivos	10%
Días enfermedad	2%
Plus de cargas familiares	3%
Gratificación extraordinaria	10%
Otros conceptos	8%
TOTAL	49%

7.1.3 Salarios efectivos

Las cargas sociales arriba descritas deben añadirse al salario mensual que el ingeniero y el asesor del proyecto perciben.

	Salario Base(€)	Cargas sociales(€)	Salario Total(€)
Ingeniero Técnico Eléctrico	7500	3675	11175
Responsable asesor	3000	1470	4470
Total			15645

7.2 COSTE DE MATERIALES

En el coste de material se incluye el alquiler o compra de equipos de laboratorio, el material fungible y la edición del proyecto.

7.2.1 Material de laboratorio

	Cantidad	Precio unitario(€)	Importe(€)
Fibra óptica FT-200-EMT	200m	146,25	146,25
Fibra óptica FT-125-EMT	200m	110,35	110,35
Jeringuilla 5mL	10	0,9	9
PAH	25g	397,50	397,50
PAA	100mL	75,2	75,2
NaOH 0,1M (1l)	1l	12,53	12,53
HCl 0,1M	1l	17,8	17,8
Nitrógeno	1	150	150
Etanol (96%)	1l	7,93	7,93
Portas de vidrio	3 paquetes	3	9
Guantes látex 100ud	1 caja	20,92	20,92
Parafilm	1	58	58
Vaso de precipitados de 40mL	1	1,2	1,2
Vaso de precipitados de 200mL	4	1,68	6,72
Vaso precipitados de 1000mL	4	2	8
Total			1030,7

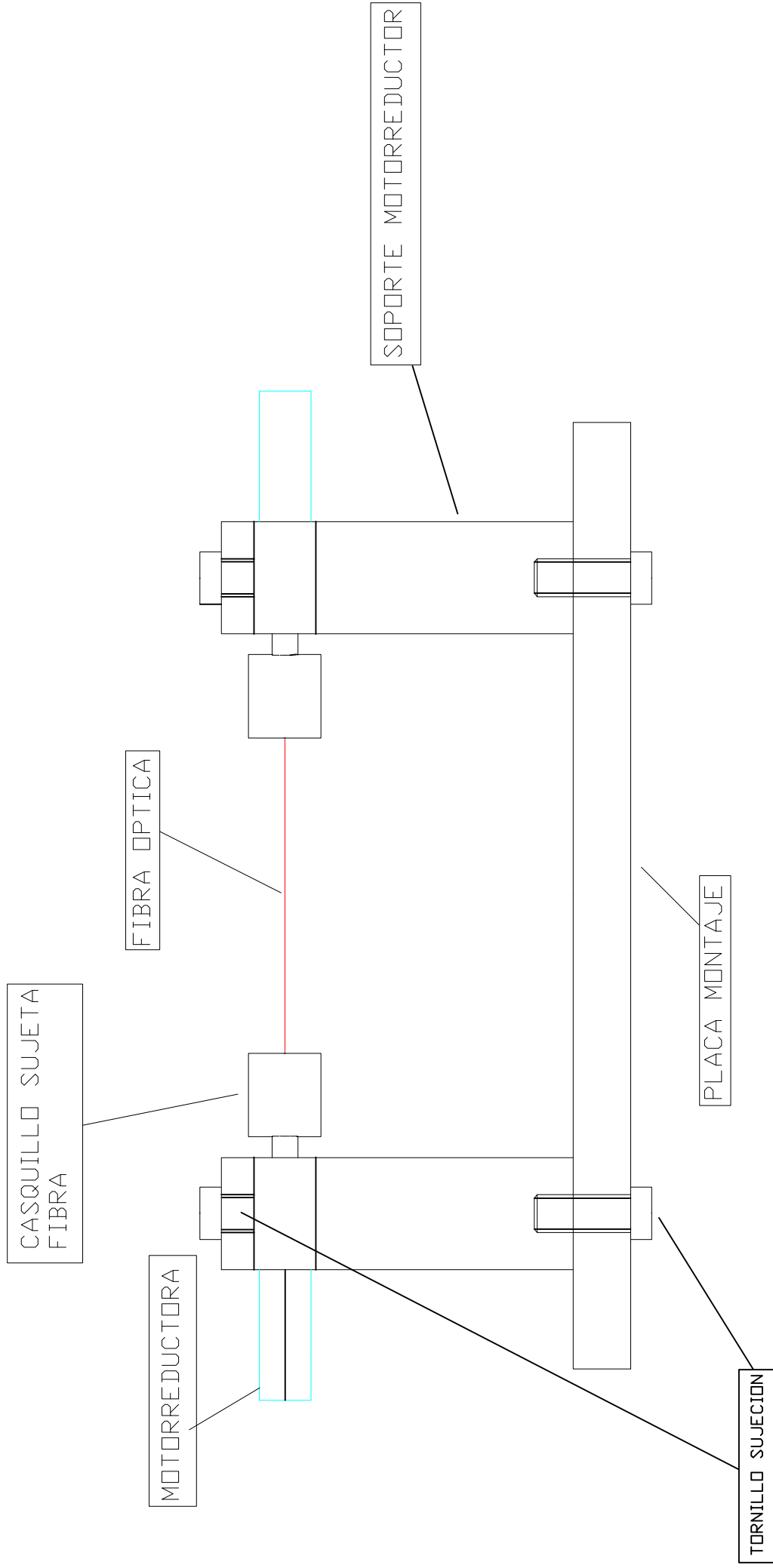
7.2.2 Equipos de laboratorio

	Cantidad	Precio unitario(€)	Alquiler mensual(€)	Meses de alquiler	Importe (€)
Robot+ controladora	1	5950	247,92	5	1239,6
Compresor aire	1	116,82	--	--	116,82
Maquina agua ultrapura	1	6000	250	5	1000
Empalmadora fibra óptica	1	3171,50	132,14	1	132,14
Cortadora de fibra óptica	1	2500	104,16	1	104,16
Medidores de pH	2	200	8,33	5	41,65
PC	1	1300	54,17	4	270,85
SEM(alquiler 5h)	300				1500
AFM(alquiler 10h)	200				2000
TOTAL					6405,2€

7.2.3 Material Construcción dispositivo rotación fibra óptica y pulverizadores.

	Descripcion	Cantidad	Precio unidad(€)	Precio (€)
941D2311	Motorreductor	2	12,37	24,74
417-9728	Regulador PWM	14,65	1	14,65
	Prisionero M3	6	0,05	0,3
	Tornillo M6	6	0,05	0,3
	Soporte metracrilato	1	60	60
	Soportes motorreductores	2	45	90
	Casquillos sujeción fibra	2	60	120
E11504	Conector Macho	2	6,27	12,54
E11505	Conector hembra	2	6,27	12,54
	Cable 0,75mm ²	25m	48,23	48,23
AB-350	Pulverizador	4	17,90	71,6
TOTAL				335€

8. PLANOS



DEPARTAMENTO:
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA
ELECTRICA Y ELECTRONICA

E.T.S.I.I.T.
INGENIERO
TECNICO INDUSTRIAL E.

REALIZADO:
JOSE IGNACIO AINZUA

FIRMA:

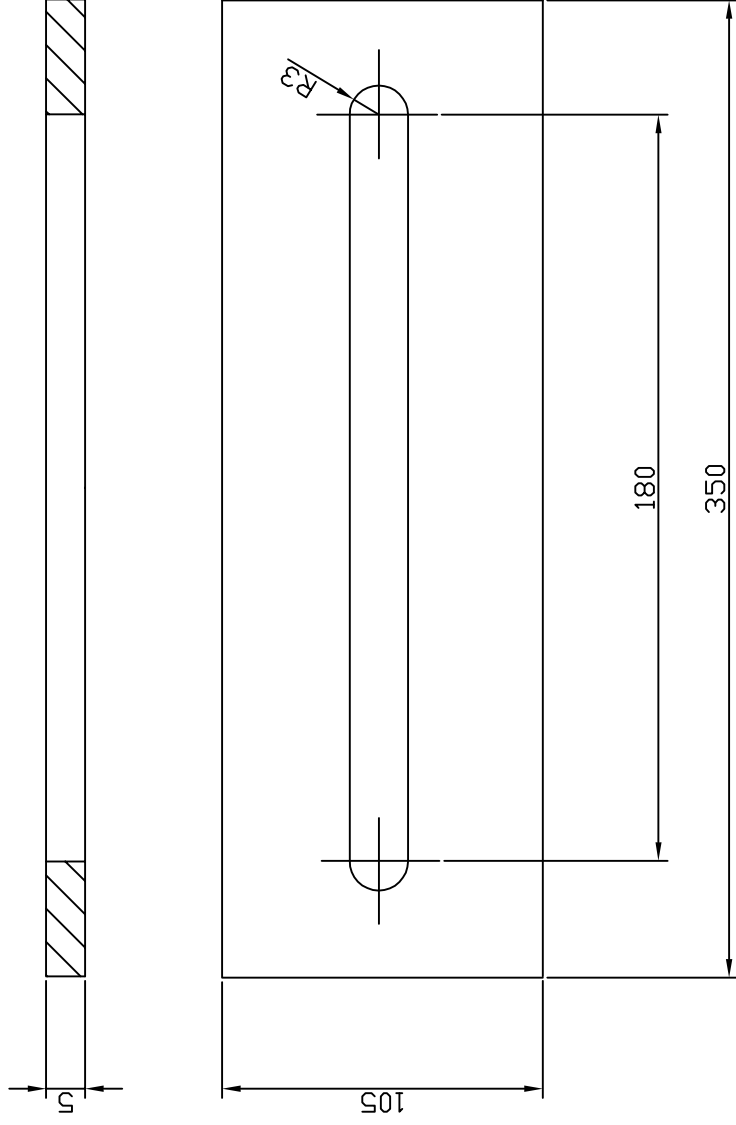
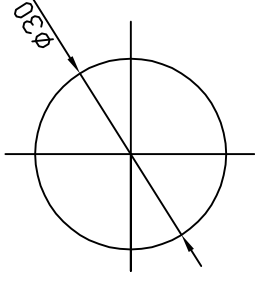
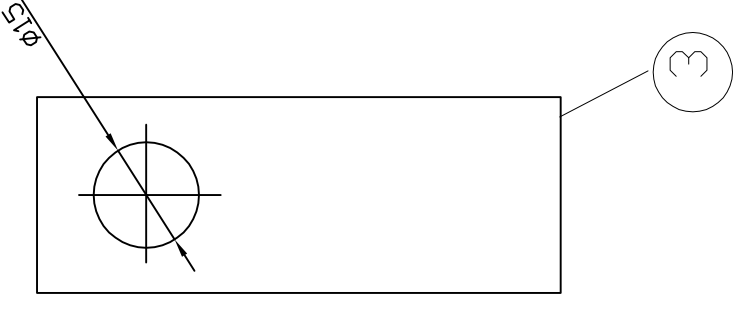
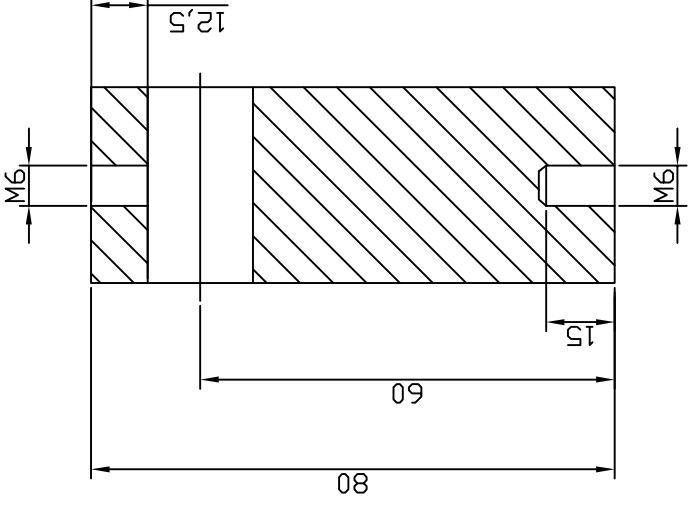
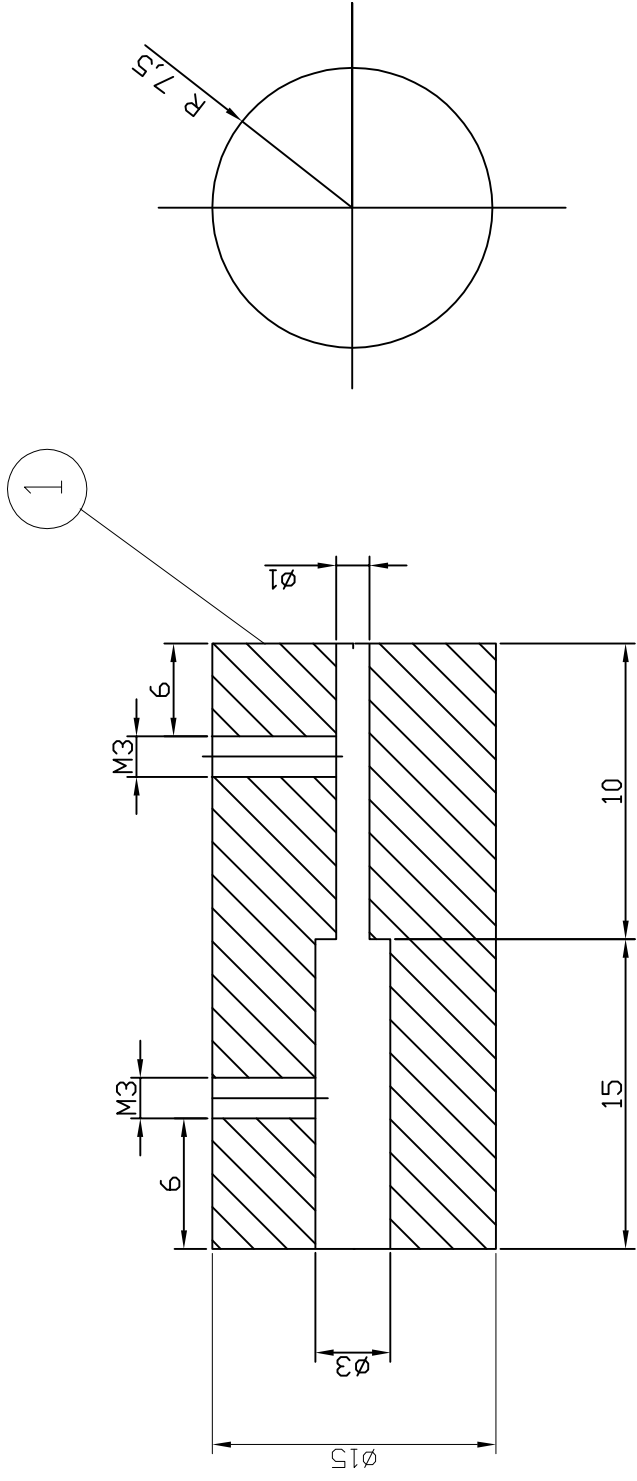
PROYECTO:
**DEPOSICION DE NANORECUBRIMIENTOS MEDIANTE
SPRAY CON LA TECNICA DE AUTOENSAMBLADO
ELECTROSTATICO MONOCAPA.**

FECHA:
12/12/2012

ESCALA:
1/1

Nº PLANO:
1

PLANO:
CONJUNTO GIRADOR DE FIBRA



MATERIALES

- ① CASQUILLO AGARRA FIBRA ③ SOPORTE MOTORREDUCTOR
- ② PLACA MONTAJE METRACRILATO



Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

E.T.S.I.I.T.
INGENIERO TECNICO INDUSTRIAL E.

DEPARTAMENTO: DEPARTAMENTO DE INGENIERIA ELECTRICA Y ELECTRONICA

PROYECTO:

DEPOSICION DE NANORECUBRIMIENTOS MEDIANTE SPRAY CON LA TECNICA DE AUTOENSAMBLADO ELECTROSTATICO MONOCAPA.

REALIZADO:

JOSE IGNACIO AINZUA

FIRMA:

PLANO:

DESPIECE GIRADOR DE FIBRA

FECHA:

12/12/2012

ESCALA:

1/1

Nº PLANO:

2

8.

BIBLIOGRAFIA

Y LISTA DE

FIGURAS

Referencias

- [1] R Advincula and W. Knoll. "Functional polymer films" Wiley 2011
- [2] A. Lukowiak and W. Streck, "Sensing abilities of materials prepared by sol-gel technology" Journal of Sol-Gel Science and Technology Vol. 50, N. 2, 201-215.
- [3] J. Goicoechea. "Contribucion al desarrollo de recubrimientos nanoestructurados para la fabricación de sensores".
- [4] Wikipedia "Pulverizacion catódica-Sputtering"
- [5] J. E. Greene, S. A. Barnett, J. E. Sundgren and A. Rockett "Ion Beam Assisted Film Growth" ed T Itoh Elsevier p. 101 (1989).
- [6] <http://www.icmm.csic.es/fis/espa/cvd.html>
- [7] Harsha, K.S.S, "*Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*"
- [8] C.J. Brinkera, G.C. Fryea, A.J. Hurda and C.S. Ashley "Fundamentals of sol-gel dip coating" Thin Solid Films Vol. 201, Issue 1, pp.97-108 (1991)
- [9] Hench, L. L., J. K. West (1990). "The Sol-Gel Process". Chem. Reviews 90: 33.
- [10] M. Gao, J. Sun, E. Dulkeith, N. Gaponik, U. Lemmer, and J. Feldmann "Lateral Patterning of CdTeNanocrystal Films by the Electric Field Directed Layer-by-Layer Assembly Method" Langmuir, 18, 4098-4102, (2002).
- [11] C. R. Zamarreño, P. Sanchez, M. Hernaez, I. Del Villar, C. Fernandez-Valdivielso, F. J. Arregui and I. R. Matias, "Dual-Peak Resonance-Based Optical Fiber Refractometers" Phot. Tech. Lett., vol. 22(24), pp. 1778-1780 (2010).
- [12] P. C. A. Jerónimo, A. N. Araújo, and M. Conceição B.S.M. Montenegro "Optical sensors and biosensors based on sol-gel films "Talanta Vol. 72, Issue 1, pp. 13-27 (2007).
- [13] P. Chrisycopoulou. D. Davaglouzou. C. Trapalis y G. Kordas. "Thin solid films" 323[1998]

- [14] C. R. Zamarreño "Contribución al desarrollo de sensores de fibra óptica basados en recubrimientos micro y nanoestructurados". Tesis Doctoral (2009).
- [15] Matthew T. Guzy "Organic Self-Assembled Layer-by-Layer Thin Films for Second-Order Nonlinear Optics"
- [16] Daniel J. Schmidt, Eric M. Pridgen, Paula T. Hammond, J. Christopher Love- "Layer-by-Layer Assembly of a pH-Responsive and Electrochromic Thin Film"
- [17] A. Izquierdo, SS Ono, JC Voegel, P Schaaf, G Decher. "Dipping versus Spraying: Exploring the deposition conditions for speeding up LbL Assembly".
- [18] P. Schaaf, JC Voegel, L Jierry, F. Boulmedais. "Spray-Assisted Polyelectrolyte Film Costructions"
- [19] G. Decher: Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites.
- [20] G. Decher, J.-D. Hong, J. Schmitt, Thin Solid Films
- [21] G. Decher: *Fuzzy "Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites"*
- [22] Kyu-Hong Kyung, Seimei Shiratori. "Nanoscale Texture Control of polielectrilyte Multilayer using Spray Layer by Layer Method".
- [23]; Decher, G. and Schlenoff, J. B. "Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials"
- [24] P. Schaaf, JC Voegel, L Jierry, F. Boulmedais. "Spray-Assisted Polyelectrolyte Film Costructions"
- [25] G.M Nogueira, D. Banerjee, R.E. Cohen, M.F. Rubner. "Spray-Layer by Layer Assembly can more rapidly produce optical quality MultistackHeterostructures".
- [26] J. Choi. "Fundamental studies of PH-sensibility in polyelectrolyte Multilayers"
- [27] Porrás Piedra, A.; Porrás Soriano, A. tecnología de la pulverización de productos fitosanitarios sobre las plantas cultivadas.
- [28] Tecnología de aplicación de plaguicidas, hoja 10.

- [29] Yu Fu, Su-Jing Li, Jing Xu, Min Yang, Ji-Dong Zhang, Yong-Hua Jiao, Ji-Cheng Zhang, Kai Zhang, and Ying-Gang Jia “Facile and Efficient Approach to Speed up Layer-by-Layer Assembly:Dipping in Agitated Solutions”
- [30] H. Dautzenber, W. Jaeger, J. Kotz, B. Philipp, Ch. Seidel, D. Stscherbina. “Polyelectrolytes. Formation, Characterization and Application”. Hanser Publishers. 1994.
- [31] Steven W. Cranford,ab Christine Ortizac and Markus J. Buehler “Mechanomutable properties of a PAA/PAH polyelectrolyte complex: rate dependence and ionization effects on tunable adhesion strength”
- [32] Houssam, W.; Schlenoff, J. B. *Macromolecules* 2005, 38, 8473.
- [33] Lvov, Y.; Essler, F.; Decher, G. J. *Phys. Chem.* 1993, 97, 13773.
- [34] Kolasinska, M.; Warszynski, P. *Bioelectrochemistry* 2005, 66, 65.
- [35] Tianhong, C.; Hua, F.; Lvov, Y. *Sens. Actuators A* 2004, 114, 501.
- [36] Lee, C.-W.; Park, H.-S.; Gong, M.-S. *Sens. Actuators B* 2005, 109, 256.
- [37] M. J. *Nanosci. Nanotechnol.* 2005, 5, 1081.
- [38] M. Watson, K. C. Abbott, C. M. Yuan, “Damned if you do, damned if you don't: potassium binding resins in hyperkalemia”, *Clinical journal of the American Society of Nephrology*: 5 (10): 1723–6, (2010).
- [39] James Hart Gifford-“Optimization of the automated Spray LbL technique for thin film deposition”

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Clasificación técnicas en función de la técnica utilizada (Vacío o húmeda)

Figura 2- Representación esquemática del proceso de deposición por Sputtering

Figura 3-Deposición física en fase de vapor (CVD)

Figura 4-Aspecto del óxido de estaño.

Figura 5-Representación esquemática del proceso de fabricación *Sol-Gel – DipCoating*

Figura 6-Deposición de una monocapa flotante dispuesta sobre un sustrato sólido.

Figura 7-Diferentes tipos de deposiciones LB.

Figura 8-EL final rectangular de la molecular representa el tallo hidrofóbico mientras que el final circular representa la cabeza hidrofílica

Figura 9-Eschema de un bilayer autoensamblaje electrostático

Figura 10-Representación esquemática de un autoensamblado layer-by-layer de polianión y polianión para formar un polielectrolito multicapa de película fina.

Figura 11-Eschema del método Layer by Layer (LbL).

Figura 12-Relación entre el espesor de la capa y el número de monocapas.

Figura 13 Esquema mayor rapidez método Spray queDIP

Figura 14-Eschema del autoensamblado SPRAY LbL donde “n” es el número de bilayers

Figura 15-Proceso adsorción polielectrolitos mediante LbL-spray

Figura 16 Principio funcionamiento pulverizador

Figura 17. Relación aumento presión disminución tamaño gotas

Figura 18- Penetración en el sustrato

Figura 19-Proceso de fabricación AD LbL

Figura 20-Estructura de un polímero

Figura 21. Representación de una cadena mediante unidad fundamental y factor “n” repetición.

Figura 22-Grado de ionización versus PH para cadenas poliméricas de PAA y PAH

Figura 23-Disociación del polielectrolito en agua H₂O

Figura 24-Molécula polimérica dispuesta como ovillo al azar, bajo grado de ionización

Figura 25-Expansión del polielectrolito al repelerse sus cargas entre sí debido a un alto grado de ionización.

Figura 26-Reacción del polielectrolito PAA al añadir NaCl

Figura 27-Representación de la estructura molecular del PAH

Figura 28-Representación de la estructura molecular del PAA

Figura 29-Agitadores: a) RCT basic y b) Mini MR standard de Ika Laborotechnic

Figura 30- pH-metros utilizados

Figura 31- Máquina de agua ultrapura

Figura 32- Parámetros de medida de rugosidad. R_{RMS} y Ra

Figura 33-Empalmadora de fibra

Figura 34-Portas utilizados para la deposición

Figura 35-Dispositivo para rotación de la fibra óptica.

Figura 36-Dispositivo para rotación de la fibra óptica. Elementos

Figura 37-A la izquierda el motorreductor preparado para montaje y en la foto de la derecha una vista de la caja reductora.

Figura 38-Casquillo de sujeción de la fibra.

Figura 39-Soporte de sujeción del motorreductor.

Figura 40-Esquema eléctrico sistema rotación fibra óptica.

Figura 41-Diferentes texturas en función de la relación Caudal-Volumen

Figura 42-Relación espesor/bicapa y rugosidad para cada experimento.

Figura 43-Vista de pistolas una vez montadas

Figura 44 Angulo de pulverización o ancho de trazo

Figura 45-Vista montaje pistolas para PAA, PAH u lavado.

Figura 46-Vista montaje de absorción polielectrolitos

Figura 47 Estudio relación rugosidad y espesor por bicapa para cada combinación de pH con la técnica LbL-spray

Figura 48- Comparativa estructuras (rugosidad y espesor/bicapa) para los mismos pH entre LbL-spray y LbL-dip

Figura 49 - Resumen experimentos LbL-spray sobre portas con pH 7.5/3.5

Figura 50 Aspecto sucio de los experimentos 3, 4, y 5.

Figura 51-Forma cono rociado antes y después de su regulación en el experimento 6

Figura 52-Comparativa aspecto porta antes (a) —después (b) de ajustar cono de rociado.

Figura 53 Relación rugosidad y espesor bicapa para pH 7,5/3,5 de los experimentos 6, 7 y 8 con el cono de rociado ajustado.

Figura 54-Aspecto de los experimentos 6,7, y 8 respectivamente

Figura 55 Estudio parámetros rugosidad y espesor bicapa en función de la distancia desde boquillas a porta (distancia de rociado)

Figura 56 - Estructura recubrimiento con pendiente ascendente.

Figura 57- En rojo está marcada la posición adoptada por gotas rociadas sobre un sustrato.

Figura 58 Forma adoptada con los dos extremos agarrados o solo uno de ellos.

Figura 59 experimentos 14, 15 y 15 Relación velocidad y espesor/bicapa.

Figura 60 Relieve del recubrimiento con pH

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Clasificación técnicas de deposición

Tabla 2- Cualidades gotas pequeñas y grandes

Tabla 3- Variación con la presión de las características de la población de gotas [40]

Tabla 4 Resultados experimentos LbL-dip

Tabla 5 Parámetros LbL-spray

Tabla 6 Resumen cualitativo de las características de espesor y rugosidad

Tabla 7- Valores parámetros utilizados experimento LbL-spray

Tabla 8. Setup de los parámetros que forman una estructura con espesor/bicapa 5nm y 15nm de rugosidad.

Tabla 9- Parámetros utilizados para experimentos spray sobre fibra óptica de 200 μ .

Tabla10 Resumen con los parámetros y resultados de los experimentos en fibra óptica de 125 μ .

DEPOSICIÓN DE NANORECUBRIMIENTOS MEDIANTE SPRAY CON LA TÉCNICA DE AUTOENSAMBLADO ELECTROSTÁTICO MONOCAPA (Layer by Layer)

Autor: Jose Ignacio Ainzua Cemborain
INGENIERIA TÉCNICA ELÉCTRICA

NANORECUBRIMIENTOS

1. CARACTERÍSTICAS LbL-SPRAY

2. EXPERIMENTOS:

2.1 Portas de vidrio

2.1.1 Técnica LbL-Spray

2.2 Fibra Óptica

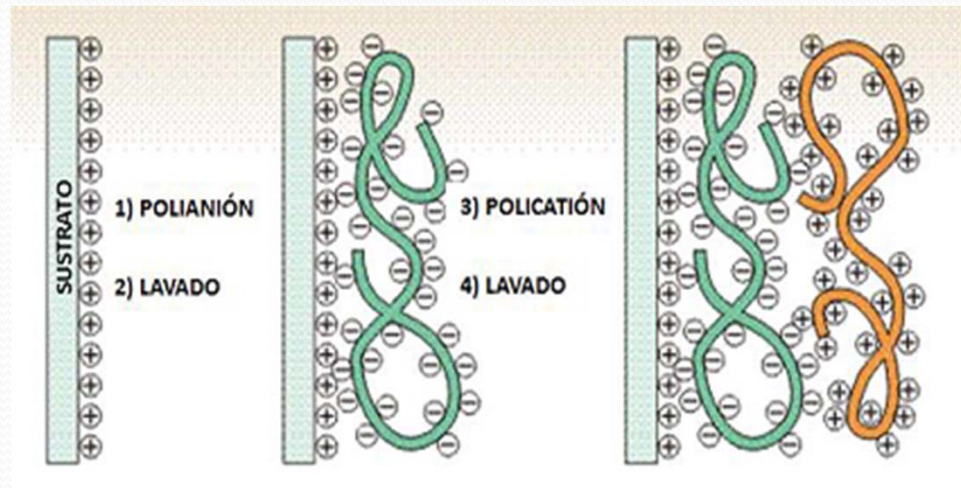
2.2.1 Construcción dispositivo de rotación fibra óptica

2.2.2 Técnica LbL-Spray

3. CONCLUSIONES FINALES

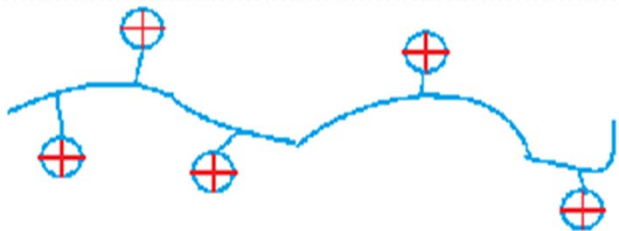
1. CARACTERÍSTICAS LbL-Spray

- Se basa en el autoensamblaje electrostático monocapa LbL

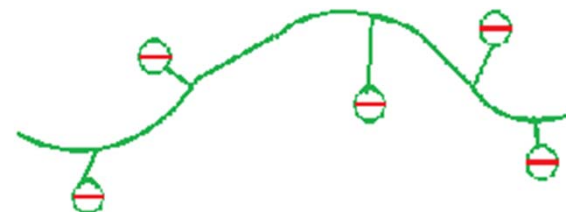


- Polielectrolitos utilizados:

PAH (+) $MW_{PAH}=58000$ g/mol

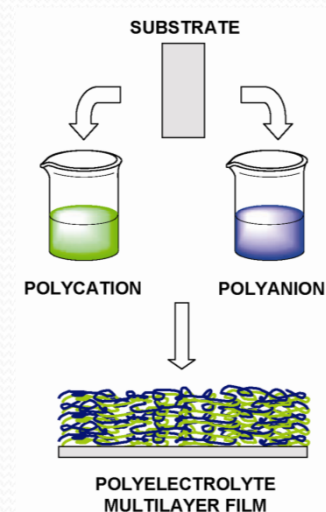


PAA (-) $MW_{PAA}=100000$ g/mol

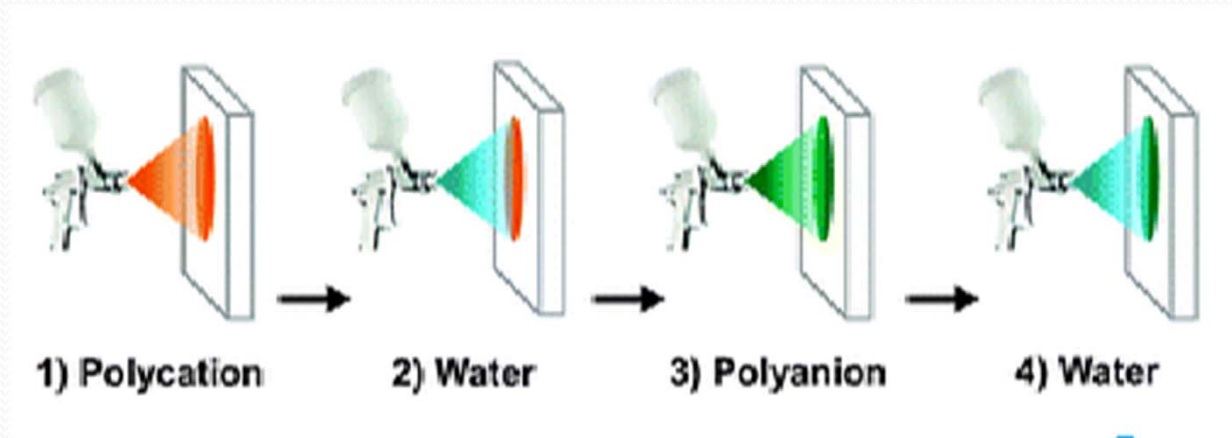


1. CARACTERISTICAS LbL-Spray

- DIP: Consiste en sumergir el sustrato en soluciones



- SPRAY: Consiste en pulverizar los polielectrolitos sobre un sustrato.



1. CARACTERISTICAS LbL-Spray

DISMINUCION DEL TIEMPO DE FABRICACION

- Surgió como evolución del LbL-dip con el fin de acortar los tiempos de fabricación. Esta disminución está en torno a 20-25 veces.
- La disminución de tiempo se basa en reducir el tiempo de contacto entre polielectrolitos y superficie del sustrato.

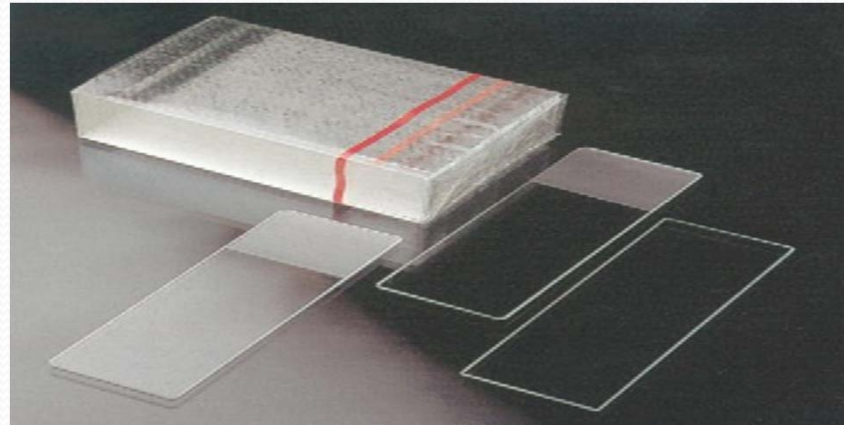
DIP: 120 segundos

SPRAY: 12 segundos

1. CARACTERISTICAS LbL-Spray

- Los parámetros mas importantes:
 - Concentración del polielectrolito: 10mM
 - Volumen rociado: desde 0.6 a 2.4mL
 - Presión aire rociado: Regula la velocidad con la que impactan las gotas en el sustrato. Regulación de 2 a 3 bar
 - Caudal rociado: 0.1mL/s
 - Distancia de rociado: de 5 a 15cm
 - Densidad de carga de las cadenas polielectroliticas. pH de las soluciones PAH/PAA: 7.5/3.5

PORTAS DE VIDRIO

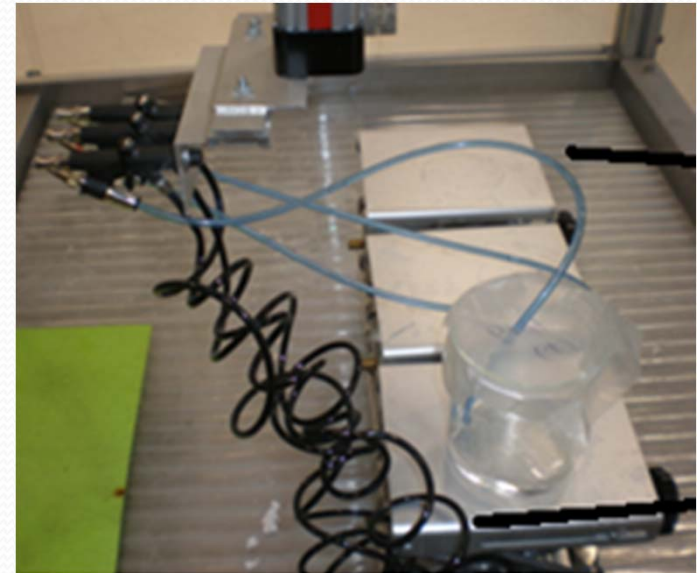
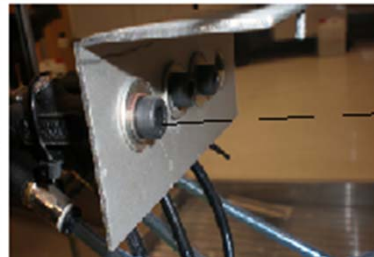
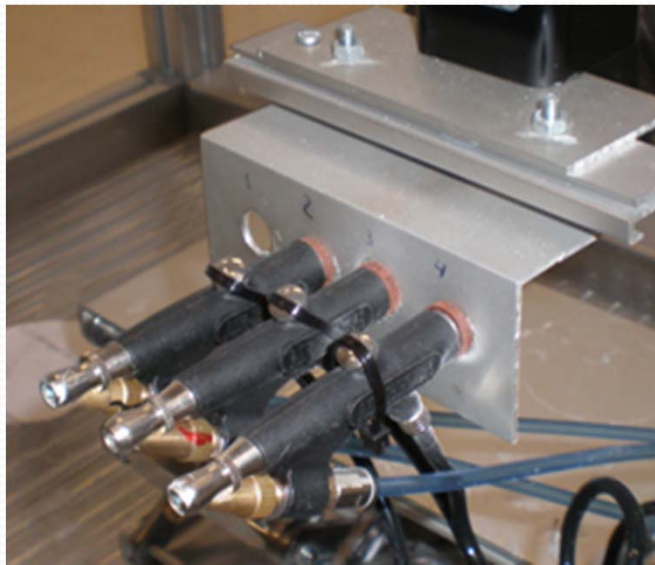


2.1 EXPERIMENTOS: PORTAS DE VIDRIO

2.1.1 LbL-SPRAY

Preparación del Robot:

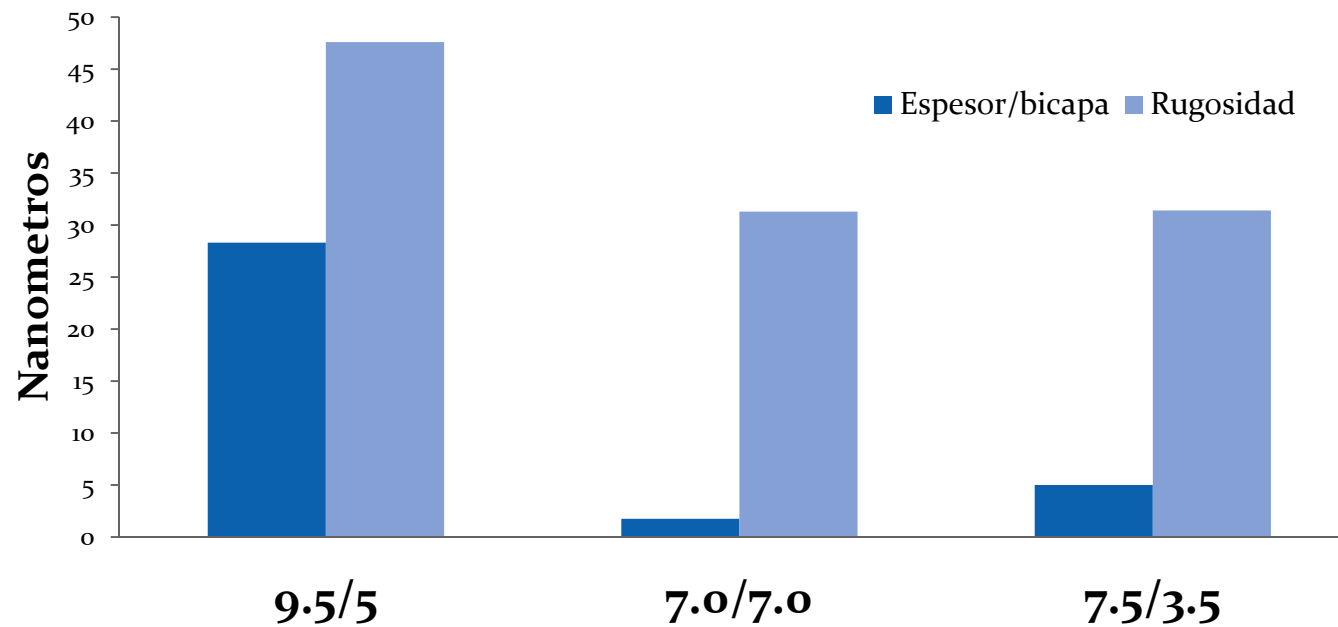
- Cambio pistolas pulverizadoras, montaje pistolas en placa e instalación para succión de las soluciones.



2.1 EXPERIMENTOS: DIP y SPRAY sobre PORTAS DE VIDRIO

1. Elección del pH

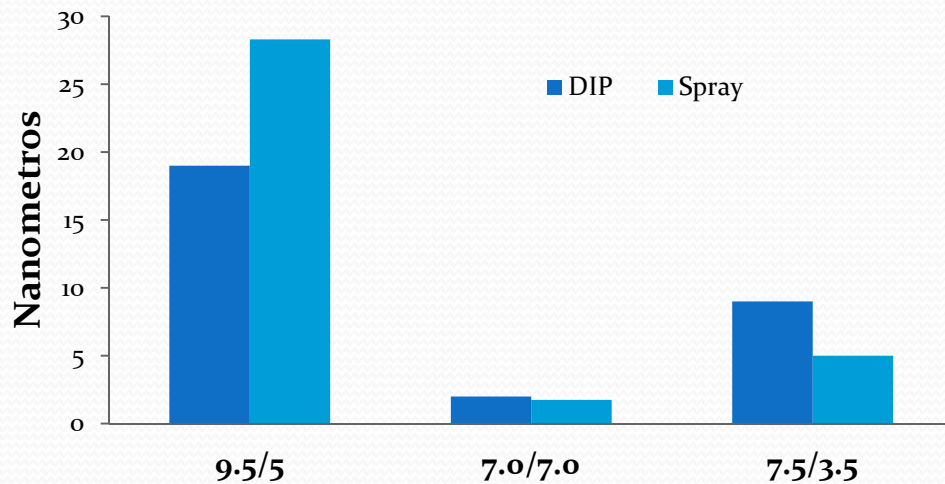
LbL-spray



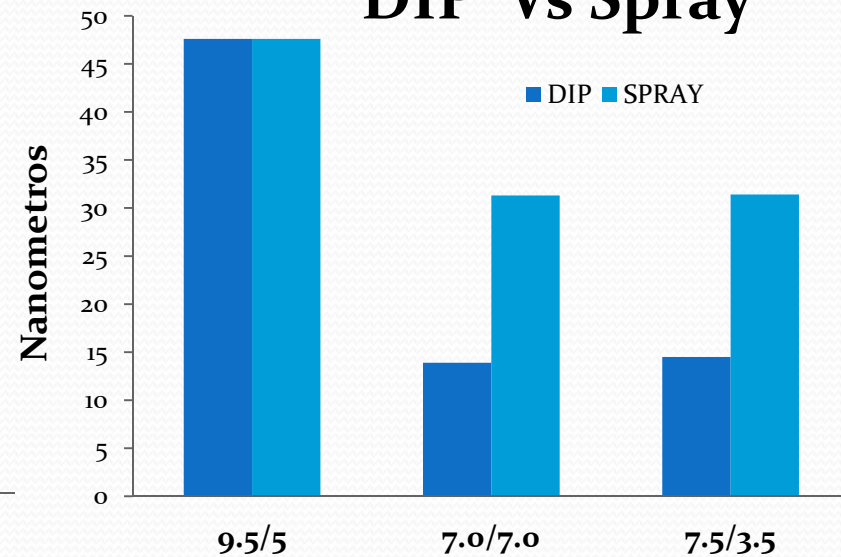
pH elegido 7.5/3.5 (PAH/PAA)

Comparativa SPRAY Vs DIP

Espesor/bicapa DIP Vs Spray

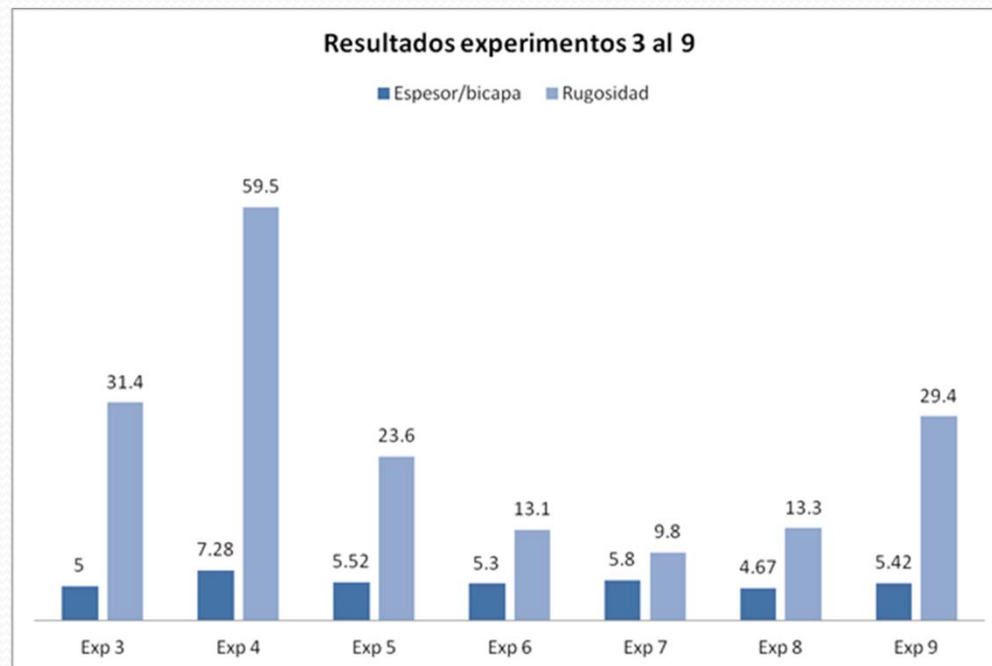


Rugosidad DIP Vs Spray



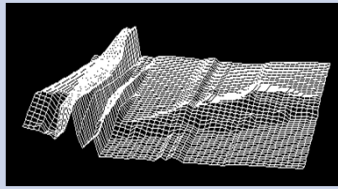
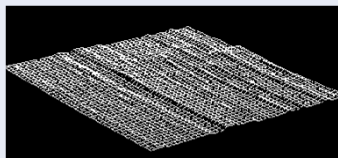

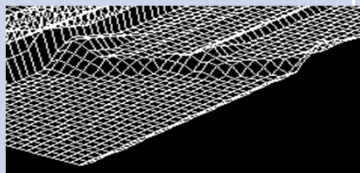

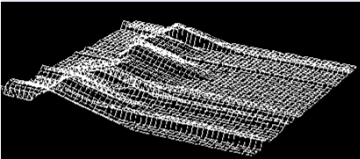

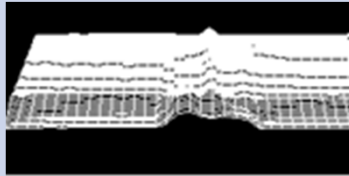

2.1 EXPERIMENTOS: PORTAS DE VIDRIO

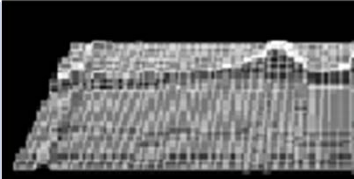

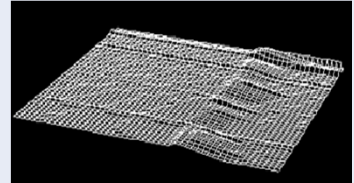

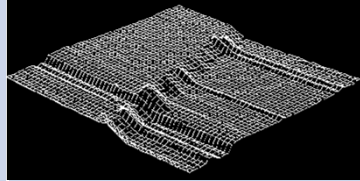

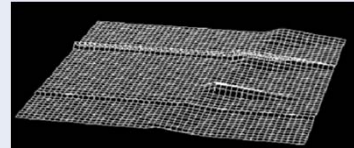

2. Mejora de la estructura



Exp	Presión	Volumen	Caudal	Cono
3	1.2	0.86	0.143	
4	1.5	0.86	0.143	
5	1.8	0.86	0.143	
6	2.7	1.2	0.1	
7	2.7	1.2	0.1	
8	2.7	0.6	0.1	
9	2.7	1.2	0.1	



1		
2		
3		
4		
5		

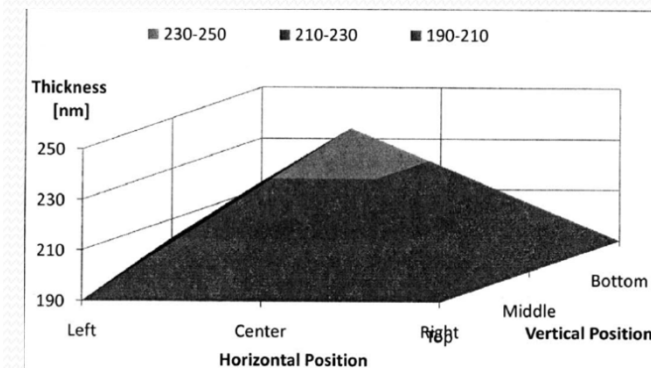
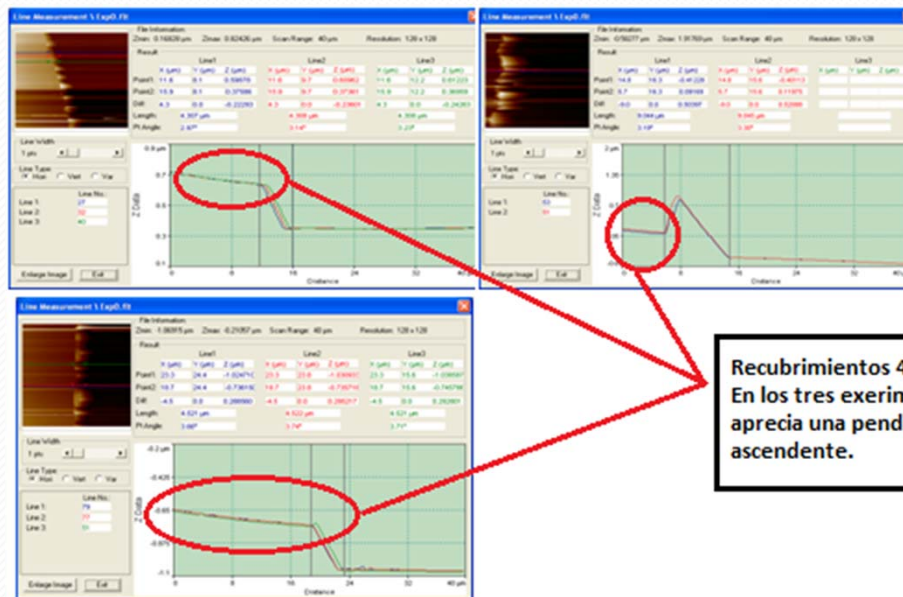
6		
7		
8		
9		

2.1 EXPERIMENTOS: PORTAS DE VIDRIO

- Setup Parámetros:

pH	Caudal	Volumen	Presión	Distancia rociado	Diámetro de rociado
7.5/3.5	0.1mL/s	1.2	2.7 bar	10 cm	7 cm

- Tendencia ascendente algunos recubrimientos

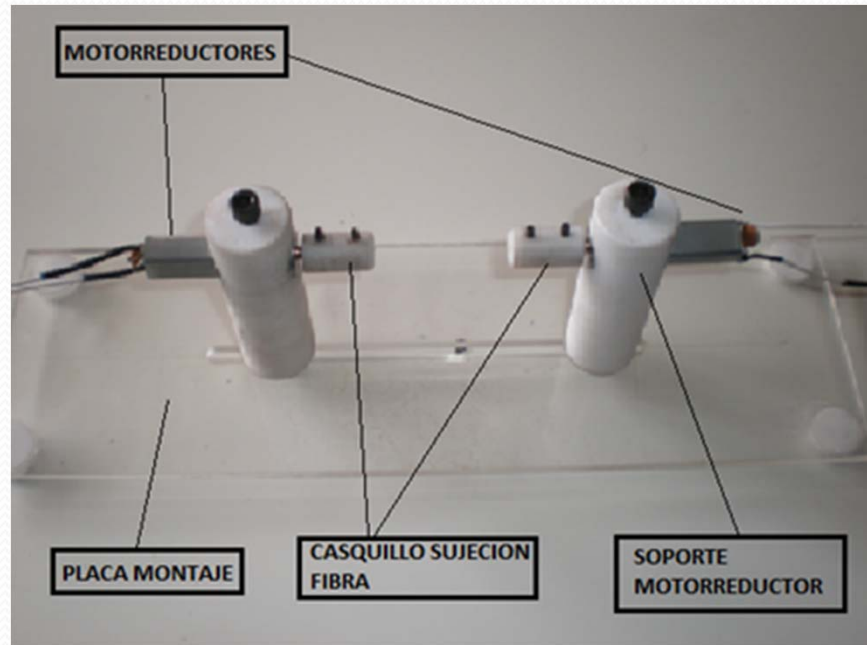


FIBRA OPTICA



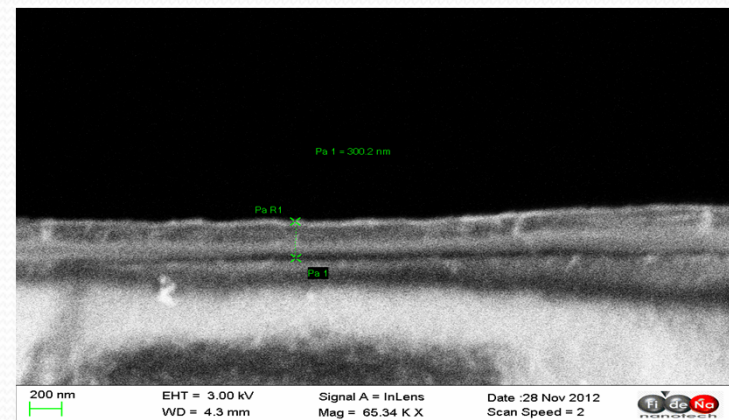
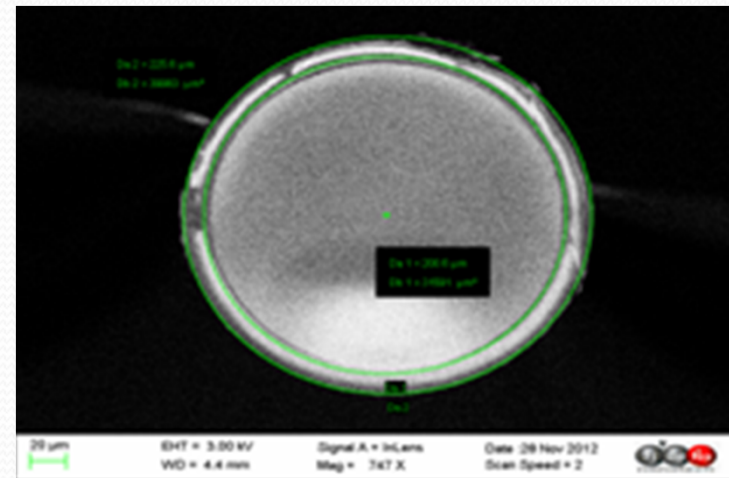
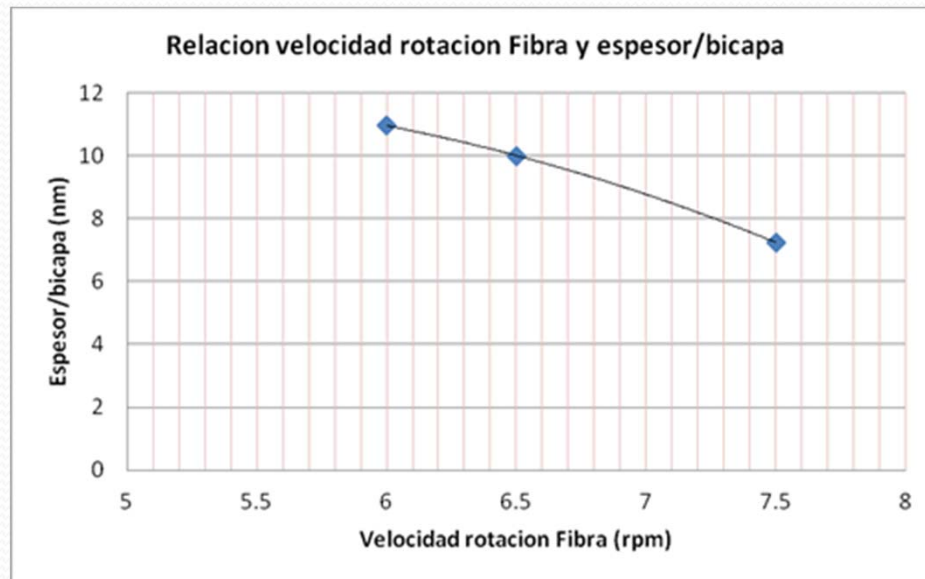
2.2 EXPERIMENTOS: FIBRA OPTICA

- Fabricación de dispositivo de rotación para la fibra óptica



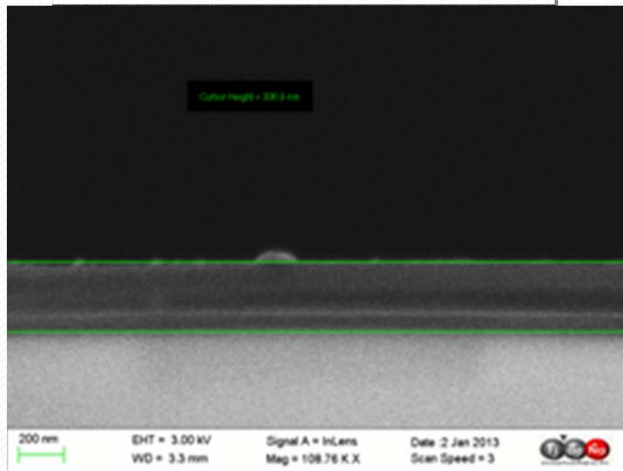
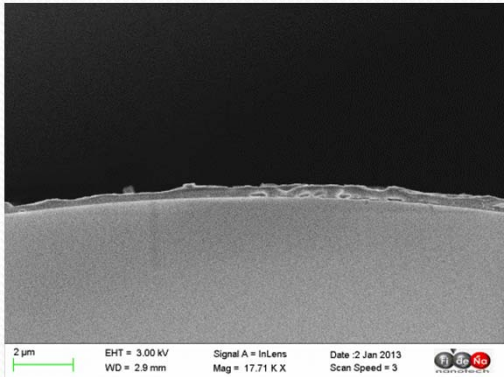
2.2 EXPERIMENTOS: FIBRA OPTICA

- Experimentos: Fibra 200 μ y Fibra 125 μ
 - Fibra óptica 200 μ :

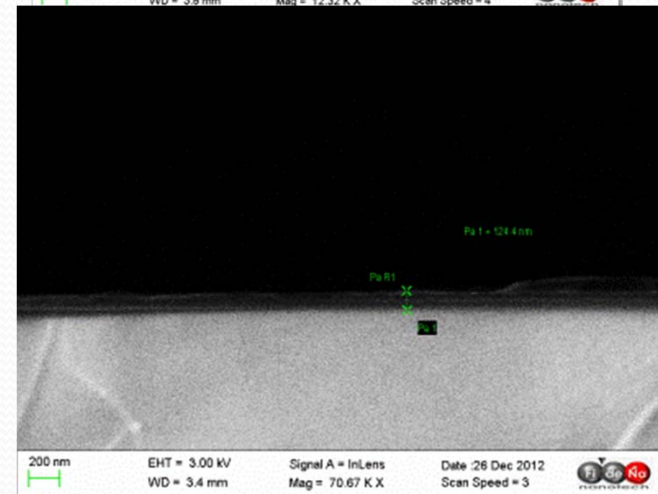
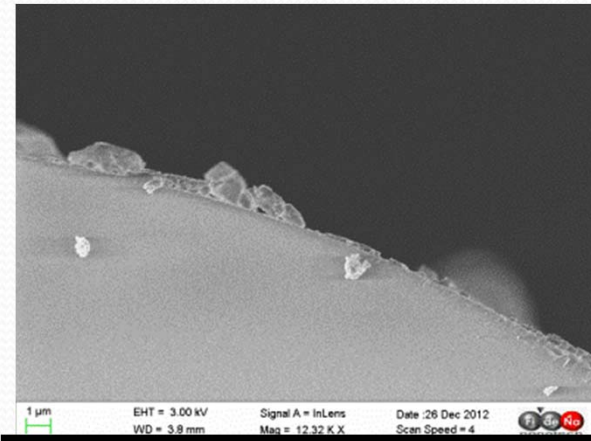


2.2 EXPERIMENTOS: FIBRA OPTICA

- Fibra óptica 125 μ :
Sujeta de los dos extremos



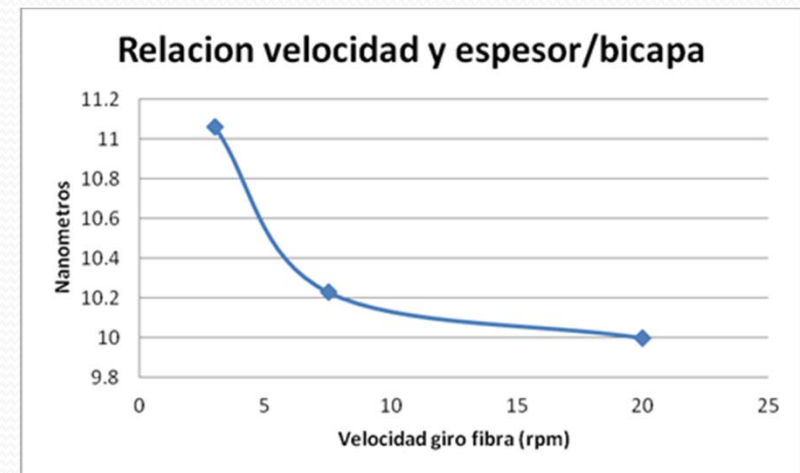
- Sujeta de un solo extremo



2.2 EXPERIMENTOS: FIBRA OPTICA

- Resultados Fibra 125 μ

Revoluciones (RPM)	Espesor bicapa (nm/bicapa)	Sujeción dos extremos	pH
3	11.06	SI	7.5/3.5
7.5	10.23		
20	10		
6	4.21	NO	9.5/5
12	2.56		
20	44		



3. CONCLUSIONES FINALES

- **Se ha logrado depositar mediante la técnica de deposición LbL-spray sobre portas y sobre fibra óptica utilizando PAA y PAH para el autoensamblado monocapa.**
- Obtención setup de los parámetros de fabricación.
- El tiempo de fabricación disminuye de 3 a 6 veces (SPRAY vs DIP).
- El espesor por bicapa es bastante mayor en las deposiciones sobre fibra óptica que sobre los portas de vidrio. Aproximadamente el doble, de 5nm/bicapa a 10nm/bicapa.
- En portas tendencia a aumentar el espesor del recubrimiento conforme más cerca se está del centro.
- En fibra al aumentar la velocidad de giro disminuye el espesor por bicapa