

Biblioteca Central  
Fac. Cs. Exactas  
U.N.L.P.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
Facultad de Ciencias Exactas  
Departamento de Química

**“Desarrollo de Métodos Alternativos de Micro- y  
Nanofabricación Utilizando Autoensamblados  
Moleculares sobre Superficies Sólidas”**

Omar Azzaroni

Tesis Doctoral  
2004

*Tesis  
No 1058*

*El presente trabajo de Tesis fue realizado en el Laboratorio de Nanoscopías del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) bajo la dirección del Dr. Roberto Carlos Salvarezza y el asesoramiento académico del Prof.Em.Dr. Alejandro Jorge Arvia.*

## Agradecimientos

Fundamentalmente quisiera destacar que no hubiera sido posible llevar a cabo el presente trabajo de Tesis sin el apoyo y la colaboración de las siguientes personas y entidades, a las que quisiera agradecer.

Al Dr. Roberto C. Salvarezza por haber aceptado la dirección de la presente Tesis Doctoral.

Al Prof.Em.Dr. Alejandro J. Arvia por haber aceptado gentilmente a obrar como mi asesor académico durante el transcurso de la realización de la presente Tesis Doctoral.

A las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata por haberme permitido llevar a cabo mis estudios de postgrado en la mencionada casa de altos estudios.

A las autoridades anteriores y actuales del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), los Dres. Alejandro J. Arvia (ex-director) y Eduardo A. Castro (actual director), por haberme permitido llevar a cabo mis trabajos de investigación en la mencionada institución.

Al personal técnico, de biblioteca y de secretaría del INIFTA por haber facilitado mis tareas en todos estos años que me he desempeñado como tesista en dicha institución.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), puesto que a través de sus becas he podido dedicarme de manera exclusiva a las investigaciones pertinentes a la presente Tesis Doctoral.

A la Fundación Antorchas, puesto que su financiamiento ha sido fundamental para realizar las visitas y tareas de investigación en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (España).

Al Dr. Luis Vázquez y a todo el personal del Departamento de Física e Ingeniería de Superficies del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid por su amabilidad y por haber compartido conmigo su tiempo y sus conocimientos.

A la Dra. Pilar Carro Reglero y al Dr. Alberto Hernández Creus del Departamento de Química Física de la Universidad de La Laguna (España) por toda la amabilidad y calidez que me han dispensado durante mi estadía en dicha Universidad.

A toda la gente que ha contribuido significativamente en mi formación doctoral: Dra. María Elena Vela (autoensamblado molecular), Ing. Gustavo Andreasen (microscopía túnel electroquímica), Dra. Patricia Schilardi (electrodeposición), Dr. Luis Vázquez (microscopía de fuerzas atómicas), Dra. Pilar Carro (herramientas computacionales), Dr. Guillermo Benítez (espectroscopia de electrones Auger).

A todo el personal del Laboratorio de Nanoscopías del INIFTA: Roberto, María Elena, Carolina, Mariano, Pablo, Pat, Guille, Fede, Bárbara y Silvina, por ayudarme a ver las cosas con más claridad.

A Patricia “Pat” Schilardi por haberme iniciado en las tareas científicas hace ya bastante tiempo, cuando todavía era un alumno de grado. También cabe destacar la enorme paciencia que me ha tenido todos estos años en que ha permanecido a mi lado “*firme como rulo de estatua*”.

A Robert “Álvarez” Salvarezza por haberme brindado su confianza, respaldo, paciencia, tiempo y conocimientos a través de todos estos años en que he trabajado bajo su dirección. También quisiera agradecerle el haberme enseñado (quizás sin quererlo...) que ser un profesional implica algo más que un título universitario.

A Don Bruno Lentini por haberme inculcado desde muy joven que “*detrás de un árbol... puede haber un bosque*” y muchas cosas más...

A mi familia, Olinda, Giuseppe & Sergei, por su constante e incondicional aliento, aún cuando los vientos nos soplaban en contra. Nunca hubiera llegado a esta instancia sin el cotidiano apoyo moral, espiritual y económico por parte de ellos. Siempre les estaré agradecido por haber creído en mí cuando, hace apenas veinte años, les manifesté mi anhelo de ser *químico*. También quisiera agradecer al resto del clan “Azzaroni”, por su cariño y por su respaldo.

A mis buenos amigos por comprender mi ausencia cuando quizás me necesitaron y por estar ahí cuando los necesité.

Y por sobre todas las cosas...gracias a Dios.

O.A.  
Bernal, abril de 2004



*A Olinda, José y Sergio*

**"Las pequeñas oportunidades, a menudo, son el  
comienzo de los grandes emprendimientos"**

**Demóstenes**

## Índice General

<b>Capítulo 1</b>	<b>Una Breve Introducción al Estado Actual de la Nanociencia y la Nanotecnología.....</b>	<b>1</b>
	1.1. ¿Qué es la nanociencia y la nanotecnología? .....	1
	1.2. Las cifras de la nanotecnología y sus implicancias sociales	3
	1.3. ¿Para qué nanofabricar algo?.....	8
	1.4. Referencias.....	9
<b>Capítulo 2</b>	<b>Técnicas Empleadas en el Estudio e Interpretación de los Sistemas Experimentales.....</b>	<b>11</b>
	2.1 <b>Técnicas de microscopía de barrido de sonda .....</b>	<b>11</b>
	2.1.1 Microscopio de barrido de efecto túnel.....	12
	2.1.2 Microscopio de fuerzas atómicas.....	18
	2.1.3 Análisis topográfico derivado del análisis de imágenes de AFM y STM.....	24
	2.2 <b>Espectroscopia de Electrones Auger.....</b>	<b>29</b>
	2.3 <b>Técnicas Electroquímicas Convencionales.....</b>	<b>37</b>
	2.3.1 Voltamperometría cíclica.....	37
	2.3.2 Electrodo de disco-anillo rotante.....	40
	2.4 <b>Herramientas Computacionales.....</b>	<b>43</b>
	2.4.1 Teoría del funcional de la densidad.....	43
	2.4.2 Cálculos computacionales sobre superficies sólidas.....	49
	2.5 <b>Referencias.....</b>	<b>51</b>
<b>Capítulo 3</b>	<b>Formación y Estructura de Monocapas Autoensambladas.....</b>	<b>53</b>
	3.1 <b>Introducción.....</b>	<b>53</b>
	3.2 <b>Aspectos cinéticos del proceso de autoensamblado.....</b>	<b>56</b>
	3.3 <b>Monocapas de alcanotioles autoensambladas sobre superficies de Au(111) .....</b>	<b>61</b>
	3.3.1 Preparación de la monocapa autoensamblada sobre el sustrato de Au(111).....	64
	3.3.2 Caracterización de las monocapas autoensambladas de alcanotioles sobre Au(111).....	66

3.4	Monocapas autoensambladas de alcanotioles sobre superficies de Ag(111).....	70
3.4.1	Preparación de la monocapa autoensambladasobre el sustrato de Ag(111).....	73
3.4.2	Caracterización de las monocapa autoensambladas de alcanotioles sobre Ag(111).....	74
3.5	Monocapas de alcanotioles autoensambladas sobre superficies de Cu.....	77
3.5.1	Preparación y caracterización de las monocapas autoensambladas de alcanotioles sobre Cu.....	81
3.6	Monocapas de alquilsilanos autoensambladas sobre superficies de SiO <sub>2</sub> /Si.....	87
3.7	Influencia de la temperatura en la estructura de las monocapas autoensambladas.....	92
3.8	Referencias.....	94
<b>Capítulo 4</b>	<b>Monocapas Autoensambladas de Alcanotioles en Interfaces Electroquímicas.....</b>	<b>101</b>
4.1	Introducción.....	101
4.2	Electrodesorción reductiva de la monocapa autoensamblada	109
4.2.1	Potencial de Electrodesorción.....	113
4.3	Efecto del solvente en la estabilidad de las SAMs.....	114
4.4	Monocapas de alcanotioles autoensambladas sobre electrodos de Ag.....	119
4.5	Monocapas de alcanotioles autoensambladas sobre electrodos de Cu.....	125
4.6	Influencia de la naturaleza de la superficie metálica en la electrodesorción de las SAMs .....	134
4.7	Efecto del pH en la electrodesorción de las SAMs.....	142
4.8	Conclusiones.....	148
4.9	Referencias.....	149
<b>Capítulo 5</b>	<b>Electrocristalización sobre Monocapas Autoensambladas .....</b>	<b>153</b>
5.1	Electrodeposición de Cu a sub-potenciales sobre electrodos de Au(111) cubiertos con monocapas autoensambladas...	153
5.2	Electrodeposición masiva de Cu sobre electrodos de Au(111) cubiertos con monocapas autoensambladas.....	164
5.3	Adherencia de los electrodepuestos.....	179
5.4	Electrodeposición de Ni sobre electrodos de Au(111) cubiertos con monocapas autoensambladas.....	183
5.5	Conclusiones.....	194
5.6	Referencias.....	196
<b>Capítulo 6</b>	<b>Técnicas de Micro- y Nanofabricación Basadas en Electrodeposición Sobre Monocapas Autoensambladas.....</b>	<b>199</b>
6.1	Introducción.....	199
6.2	Micromoldeo electroquímico asistido por monocapas autoensambladas.....	204
6.3	Moldeo electroquímico de superficies nanoestructuradas....	219
6.4	Tratamiento post-fabricación de películas metálicas moldeadas electroquímicamente.....	221
6.5	Conclusiones.....	230
6.6	Referencias.....	231
<b>Capítulo 7</b>	<b>Micro- y NanoFabricación Mediante Deposición por Métodos</b>	

---

<b>Físicos sobre Monocapas Autoensambladas</b> .....	235
7.1 <b>Fabricación de superficies metálicas nanoestructuradas mediante evaporación térmica sobre monocapas autoensambladas</b> .....	235
7.2 <b>Micromoldeo de superficies cerámicas depositadas mediante pulverización catódica reactiva (“sputtering reactivo”)</b> .....	251
7.3 <b>Moldeo de superficies cerámicas en la nanoescala</b> .....	265
7.4 <b>Moldeo de superficies semiconductoras depositadas mediante ablación láser</b> .....	271
7.5 <b>Conclusiones</b> .....	275
7.6 <b>Referencias</b> .....	277
<b>Capítulo 8 Conclusiones Generales</b> .....	280

## Capítulo 1

# UNA BREVE INTRODUCCIÓN AL ESTADO ACTUAL DE LA NANOCIENCIA Y LA NANOTECNOLOGÍA

### 1.1. ¿Qué es la nanociencia y la nanotecnología?

La palabra nanociencia proviene de la combinación del prefijo “nano”, que en griego significa “diminuto”, con la palabra ciencia. En términos de dimensiones, el prefijo “nano” se refiere a la potencia de  $10^{-9}$ , siendo entonces un nanómetro una magnitud equivalente a la  $1/1000000000$  parte de un metro. Sólo para ejemplificar cuán pequeño es un nanómetro se podría mencionar que la relación de tamaños que existe entre una nanoestructura y una pelota de fútbol, es del mismo orden de magnitud que la que existe entre la pelota de fútbol y el planeta Tierra.

A decir verdad, el nanómetro es no es nada nuevo en ciencia. En un sólido, los átomos se encuentran separados a unas décimas de nanómetro, un hecho que es conocido perfectamente hace más de un siglo, considerando además que en la actualidad las distancias interatómicas pueden ser determinadas con una precisión de hasta 5 dígitos. Sin embargo, ocurren sucesos novedosos cuando nos movemos de la escala microscópica a la escala

nanométrica. En esta escala, los materiales exhiben nuevas propiedades completamente diferentes de las que presenta el mismo material en la micro- o macroescala.

Sólo con fines comparativos, en un elemento del tamaño del diámetro de un cabello humano (~70–100  $\mu\text{m}$ ), sólo una pequeñísima fracción de los átomos se encuentran conformando la superficie. Por el contrario, cuando tratamos con partículas de 3–5 nm de diámetro, alrededor de un tercio de los átomos se encuentran en la superficie<sup>[1.1]</sup>. Es así que muchas veces las propiedades químicas y físicas de los materiales cambian sensiblemente cuando logramos manipularlos en dimensiones nanoscópicas. Un ejemplo de la vida cotidiana en donde se explotan las diferentes propiedades de un sistema de dimensiones reducidas está asociado al desarrollo de cosméticos para protección solar. En este caso se utiliza con fines cosméticos el diferente comportamiento frente a la absorción de luz ultravioleta que presentan las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  frente a partículas del mismo material pero de tamaño micrométrico.

La nanotecnología es definida generalmente como la investigación y el desarrollo de tecnologías basadas en la escala atómica y molecular (1-100nm). En particular, un enfoque fundamental de la nanotecnología esta basado en la creación de dispositivos, sistemas y materiales funcionales a través del control de la materia en la escala molecular. La palabra *nanotecnología* fue acuñada originariamente por el Prof. Norio Taniguchi de la Universidad de Tokio en 1974, durante una disertación acerca del maquinado ultrafino de materiales, aunque muchas veces se ha dado erróneamente el crédito de la creación de ésta la palabra a Eric Drexler<sup>[1.2]</sup>.

La pregunta es: ¿qué hay de nuevo en nanociencia y nanotecnología? Una parte importante de la nanotecnología se encuentra particularmente avocada a la miniaturización, hasta las dimensiones nanométricas, de los sistemas que tradicionalmente se han construido en la escala micrométrica. En realidad, en términos de la nanotecnología en muchos casos no se trata de la escala del nanómetro sino, más bien, de escalas por debajo de los 100 nm<sup>[1.3]</sup>. Algunos objetos que actualmente concentran la atención de la nanotecnología, argumentando su carácter “nano”, realmente no son nada novedosos. En las piezas de alfarería de la dinastía Ming pueden encontrarse nanopartículas, al igual que en los *vitreaux* de las iglesias construidas en la Edad Media<sup>[1.4]</sup>. Los etruscos utilizaron con fines cosméticos materiales arcillosos con partículas de tamaños inferiores a los 100 nm. Lo que sucede es que las personas que han utilizado esos materiales siglos atrás poco sabían acerca de nanopartículas ó

de cómo modificarlas de manera predecible para que posean alguna funcionalidad específica. Las nuevas oportunidades que trae la nanotecnología se encuentran asociadas a los cambios que presentan los materiales en sus propiedades cuando sus dimensiones son más pequeñas ó comparables a las longitudes características en que se llevan a cabo diferentes fenómenos físicos, tales como el camino libre medio de los electrones. Es así que muchos nanosistemas se encuentran dominados por efectos cuánticos. Cuando la fracción de átomos superficiales representa una porción considerable del número total de átomos que comprenden el material se evidencian notorios cambios en la reactividad química de estos materiales.

La miniaturización conduce a dimensiones cada vez más pequeñas hasta llegar al nanómetro. La principal fuerza impulsora de esto ha sido rápido progreso en la miniaturización durante los últimos 40 años ha sido la industria de la microelectrónica utilizando como premisa: “*más pequeño, más veloz y más barato*”<sup>[1.1]</sup>. Uno de los grandes desafíos en la última década ha sido sin lugar a dudas el desarrollo de métodos adecuados para la producción en serie de nanodispositivos. Sin embargo, a pesar de esto, ciertas técnicas convencionales, como la litografía óptica, no han dejado de ser utilizadas. El proceso de miniaturización involucra diferentes aspectos más allá del tamaño físico del dispositivo. En la actualidad, además de la disminución de las dimensiones del dispositivo, domina en forma imperativa la búsqueda conjunta de la reducción de los costos y los tiempos de producción para dispositivos aún más sofisticados. La premisa de “*más pequeño, más veloz y más barato*” debería incluir en la actualidad: “*más complejo y más versátil*”<sup>[1.1]</sup>. El progreso en la miniaturización está basado en la creciente complejidad experimental y conceptual de los procesos de miniaturización. Una ruta prometedora, sin lugar a dudas, es el ensamblado de unidades funcionales complejas para generar superestructuras. El campo del autoensamblado y la autoorganización se ha transformado en un campo interdisciplinario fértil en dónde la física provee las herramientas y los conceptos, y la química y la biología proveen los bloques de construcción y los procesos, tales como la autoorganización ó el autoensamblado<sup>[1.5]</sup>.

## 1.2. Las cifras de la nanotecnología y sus implicancias sociales.



Una economía puede alcanzar y mantener un considerable crecimiento solamente a través de la capacidad de innovación de sus organizaciones para generar y desarrollar nuevas tecnologías que redunden en nuevos productos de consumo masivo<sup>[1.6]</sup>. Los productos derivados de la nanotecnología actualmente se encuentran en la industria farmacéutica, la microelectrónica y la ingeniería de precisión<sup>[1.7]</sup>, demostrando así que la nanotecnología no es simplemente una continuación de la microtecnología, sino que es planteada junto a la biotecnología como la próxima revolución industrial<sup>[1.5]</sup>. El éxito de la nanotecnología no es un evento fortuito sino que está determinado por la concatenación de diversos factores tales como la creatividad de los investigadores, la educación de los estudiantes en *nanociencia*, la conexión entre organizaciones, la infraestructura física y las políticas nacionales, *anche regionales*<sup>[1.8]</sup>.

En particular, en lo referente a políticas locales, se podría mencionar que durante el año 2003 los organismos gubernamentales de Japón, Estados Unidos, y Europa han invertido 810, 774 y 610 millones de dólares, respectivamente. En términos mundiales la inversión en nanotecnología ha aumentado de 430 a 3000 millones de dólares en el lapso de 1997 a 2003<sup>[1.8]</sup>. De acuerdo a estudios realizados por la *National Nanotechnology Initiative* (NNI) de los Estados Unidos<sup>[1.9]</sup>, el impacto global anual (relacionado al volumen de dinero involucrado) debido a los productos derivados de la nanotecnología se estima que en el año 2015 alcanzará el trillón (1.10<sup>12</sup>) de dólares. En la actualidad, de acuerdo a la *NanoBusiness Alliance*<sup>[1.10]</sup>, el mercado mundial de “*productos nanotecnológicos*” está asociado a una cifra cercana a los 45.000 millones de dólares anuales.

Esta contienda por el continuo desarrollo de tecnologías basadas en fenómenos ocurridos en la nanoescala trasciende los intereses nacionales, de los gobiernos de los países del primer mundo, para ser protagonizada por un gran número de compañías multinacionales. Quizás, como detalle curiosamente interesante, valdría la pena mencionar que la firma cosmética francesa L’Oreal es una de las compañías que poseen mayor número de patentes basadas en innovaciones nanotecnológicas. En la Tabla 1.I se encuentran descriptas la cantidad de patentes vinculadas a desarrollos nanotecnológicos que han sido registradas por diferentes compañías en las últimas décadas<sup>[1.11]</sup>.

Tabla 1.1. Listado de compañías con mayor número de patentes vinculadas a innovaciones nanotecnológicas. El número de patentes corresponde a los registros en el período 1976-2002 (extraída y adaptada de la Ref [1.1]).

Compañía	No. de Patentes
Internacional Business Machines Corporation (IBM)	2092
Xerox Corporation	1039
Eastman Kodak Company	738
Motorola, Inc	705
NEC Corporation	608
Hitachi, Ltd	462
E.I. DuPont de Nemours and Company	362
The Dow Chemical Company	322

En el caso de los Estados Unidos, diversas compañías privadas han recibido financiamiento de entes nacionales para investigar en temáticas vinculadas a la nanociencia, como muestra de respaldo del gobierno estadounidense hacia el desarrollo de tecnologías emergentes que potencien el desarrollo económico y social. Según los especialistas, si se pudiera extrapolar la experiencia adquirida durante el advenimiento de las tecnologías de la información, donde por cada trabajador involucrado en dichas tecnologías fueron creados 2,5 puestos de trabajo en áreas relacionadas, la nanotecnología tendría la capacidad potencial de generar 7.000.000 de puestos de trabajo dentro del mercado laboral mundial en los próximos 12 años<sup>[1.8]</sup>. Una pregunta remanente, no aclarada por los especialistas que analizan los impactos de la nanotecnología, es: ¿en qué región del planeta se concentrarán estos puestos de trabajo?

En la actualidad la disputa por el liderazgo mundial en nanotecnología se encuentra entre Japón, EEUU y Europa. Dentro de la región asiática, Japón es la nación líder delante de China y Corea, mientras que en Europa, Alemania aventaja a sus pares de Francia y Reino Unido. La preponderancia de los Estados Unidos está basada principalmente en las aplicaciones biomédicas de la nanociencia y la nanotecnología, mientras que en Japón y en Alemania, esta preponderancia se encuentra ligada a las aplicaciones nanotecnológicas en los campos de la electrónica y la química, respectivamente.

Un aspecto sumamente relevante para el desarrollo sostenido de la nanotecnología sin lugar a dudas es la educación y la capacitación de los recursos humanos vinculados a esta temática. En los Estados Unidos se ha comenzado una estrategia multidisciplinaria para el desarrollo de los fundamentos de la nanociencia y la nanotecnología a través de la NNI.

Proyectos similares han comenzado en países en donde la nanotecnología ha comenzado a ser un tema de interés, tales como: Australia, Taiwan, Singapur, Canadá, Israel, China e India. La inversión anual de la NNI para proyectos exclusivamente educativos actualmente es cercana a los 30 millones de dólares, subvencionando programas educativos en nanociencia y nanotecnología para estudiantes universitarios<sup>[1.8]</sup>. Diversas universidades han comenzado a ofrecer, dentro de sus carreras, programas de entrenamiento multidisciplinario orientados hacia la nanotecnología. Como ejemplo, la Universidad de Basilea (Suiza) a partir de 2002 posee oficialmente la carrera de nanotecnología (Bachelor's Degree in Nanotechnology), mientras que la Universidad de Cambridge ofrece a sus estudiantes la carrera de Maestría en Nanotecnología (Master's Degree in Nanotechnology).

Sin embargo, a pesar del panorama alentador que presenta la nanotecnología en los países centrales, en los países periféricos la perspectiva es sustancialmente diferente. Mientras que los países desarrollados compiten activamente por la vanguardia de las innovaciones nanotecnológicas, los países en vías desarrollo aparecen en el esquema global como actores pasivos que se “beneficiarían” de los avances nanotecnológicos de los países industrializados. Indudablemente, esto contribuiría a crear una profunda dependencia económica y tecnológica, promoviendo a los países subdesarrollados como simples importadores de nanotecnología<sup>[1.12]</sup>.

A diferencia de otros campos tecnológicos, la nanotecnología parece ser una buena oportunidad para superar ó acortar las brechas entre el primer y el tercer mundo. En especial, si consideramos que numerosos autores sostienen que las nuevas rutas trazadas por los advenimientos nanotecnológicos podrían dejar obsoletas, dentro de algunas décadas, las tecnologías utilizadas actualmente<sup>[1.13]</sup>. Por el contrario a otras tecnologías, ciertos campos de investigación vinculados a la nanotecnología pueden llevarse a cabo a un nivel competitivo con instrumental de mediano ó bajo costo. Por ejemplo, el montaje de un laboratorio de investigación y desarrollo de nanopartículas no requiere una inversión cuantiosa, si lo comparamos con el costo de una cámara de epitaxia mediante haces moleculares (MBE, del inglés *Molecular Beam Epitaxy*). Sin embargo, esto no implica una menor relevancia de la investigación en nanopartículas desde el punto de vista científico ó económico. En Japón, *Nihon Shinku Gijutsu*, una pequeña compañía dedicada a la producción de nanomateriales factura anualmente 4 millones de dólares en ventas de nanopartículas diseñadas especialmente para la industria electrónica, óptica y de productos artísticos.

Dentro del tercer mundo existen diversos factores que limitan el desarrollo de la nanotecnología, el primero de ellos es la baja inversión por parte de los organismos científicos nacionales en el desarrollo de esta temática. Otro factor importante se encuentra relacionado al hecho de que, dentro de los países del tercer mundo, aún no existen núcleos consolidados de investigadores, técnicos y estudiantes especializados en nanociencia y nanotecnología (N&N), capaces de llevar a cabo investigación y desarrollo dentro de centros exclusivamente especializados en dicha temática<sup>[1.12]</sup>. En el caso de América Latina, y de Argentina en particular, recientemente se han comenzado a realizar esfuerzos conjuntos para nuclear grupos de investigación especializados en la temática.

Otro aspecto relevante en el desarrollo de esta temática está vinculado a la importancia real que le da la sociedad, en su conjunto, a la N&N. Para ello, las premisas básicas y las potenciales utilidades de la N&N deberían llegar al común denominador de la gente, aunque más no sea en forma divulgativa. En una encuesta realizada en el año 2002 en Europa y en los Estados Unidos se observó que el 32% de los encuestados en EEUU y el 54% en Europa no saben nada al respecto de la nanotecnología<sup>[1.14]</sup>. No obstante, de aquellos encuestados que sabían de la existencia de una disciplina denominada *nanotecnología*, la mayoría pensaba que ésta contribuiría a mejorar la calidad de vida de la humanidad. La *National Science Foundation* (NSF) estadounidense ha financiado en la última década estudios e investigaciones acerca de las implicancias sociales, éticas y económicas de la nanotecnología. Las implicancias sociales de la nanociencia deberían ser juzgadas utilizando un enfoque balanceado entre los objetivos y las consecuencias inesperadas. Por ejemplo, la nanotecnología promete avances significativos en la síntesis de drogas y en el suministro de éstas, en el desarrollo de técnicas de visualización médicas, en la regeneración de tejidos, etc. Sin embargo, a pesar de que en primera instancia, estos avances podrían ser sumamente beneficiosos para la humanidad, es necesario investigar aún más acerca de los potenciales inconvenientes relacionados con el uso de estas nuevas tecnologías. Esto es un hecho ineludible cuando tratamos con una nueva tecnología de dimensiones completamente diferentes a las que imperan actualmente. Como ejemplo de esto, nadie podría negar la utilidad y el amplio campo de aplicaciones del motor a explosión, sin embargo, muchísimos años después de su invención se comprobó que estos promovían el calentamiento global. O el caso del DDT que ha contribuido a la erradicación de la malaria, a pesar de que años después se demostró que poseía efectos cancerígenos<sup>[1.6]</sup>. Esto no implica que los productos

derivados de la nanociencia y la nanotecnología se transformen después de un tiempo en nocivos para la humanidad, sino que debe existir un estudio sostenido en las implicancias sociales, ambientales y culturales, de la nanociencia y la nanotecnología.

### 1.3. ¿Para qué nanofabricar algo?

En forma premonitoria, Richard Feynman (posteriormente premio Nobel en física) durante una disertación llevada a cabo en 1959 en Caltech sostuvo que “... *en la escala atómica tenemos nuevas fuerzas, nuevas clases de posibilidades y nuevas clases de efectos. Sin embargo, los problemas relacionados a la manufactura y reproducción de los materiales serán bastante diferentes...*”. Tal como lo sostuvo Feynman hace casi medio siglo atrás<sup>[1.15]</sup>, la posibilidad de manipular la materia a escala atómica ha traído aparejado el descubrimiento de nuevos efectos y la aplicación de estos en el diseño y desarrollo de nuevas tecnologías. Sin embargo, a pesar de que muchas veces estos efectos que se observan en la nanoescala se conocen en detalle, la fabricación de los dispositivos requeridos para explotar las capacidades de estos sistemas de dimensiones nanométricas se torna en un proceso dificultoso y a veces imposible. La capacidad de fabricar en la escala nanométrica permite explotar desde el punto de vista tecnológico diferentes fenómenos físicos que no podrían ser explotados en la escala microscópica, tal es el caso de los láseres de puntos cuánticos o los nanomagnetos. Sin embargo, en todas las aplicaciones de las nanoestructuras, la fabricación de éstas siempre representa el primer gran desafío de su realización<sup>[1.16]</sup>. Como premisa fundamental se tendría que destacar que la ingeniería de precisión de estructuras nanométricas es el prerrequisito fundamental de la nanotecnología<sup>[1.17]</sup>.

En conjunto con la nanociencia, las nanoestructuras desempeñan un rol fundamental en el desarrollo de las tecnologías emergentes<sup>[1.18]</sup>. La capacidad de fabricar nanoestructuras garantiza la continuación en la miniaturización de dispositivos. La miniaturización y la producción de circuitos microelectrónicos demandan un continuo esfuerzo en reducir las dimensiones con las cuales se trabaja comúnmente. Sólo como ejemplo, la *Semiconductor Industry Association* ha establecido que la dimensión mínima, de 250nm, con la que se construyen las memorias actualmente, debe ser reducida a 70 nm en el año 2010<sup>[1.16]</sup>. Como consecuencia de esto, existen esfuerzos considerables en desarrollar medios magnéticos de

almacenamiento de información con dimensiones del orden de los 100nm tales como los discos compactos con escrituras del orden de los 50 nm (de manera de ser leídos con microscopios de barrido de sonda). A este respecto, las técnicas litográficas convencionales han encontrado una severa limitación cuando se intentaron utilizar por debajo de la escala de los 100 nm y además compatibilizar los costos y la producción.

La industria electrónica está ampliamente familiarizada con las técnicas fotolitográficas dado que a través de éstas se fabrican los microcircuitos. Sin embargo, las modificaciones necesarias para adaptar estas técnicas para trabajar por debajo de la escala de los 100 nm son costosas y técnicamente dificultosas. Es así que en los últimos años han comenzado a desarrollarse la denominadas *técnicas litográficas alternativas*<sup>[1.18]</sup>, con el fin de promover técnicas litográficas aplicables en la nanoescala de acuerdo a las demandas que imperan en la industria. O sea, la técnica litográfica alternativa debe ser de bajo costo, de alta resolución, no destructiva y aplicable a la producción en serie. Bajo esta premisa, una de las maneras de disminuir los costos de producción en serie de dispositivos es a través del desarrollo de nuevas técnicas de replicación. Es así que en los últimos años uno de los mayores desafíos de la nanotecnología ha sido el control y el desarrollo de técnicas de replicación para la manufactura en serie de nanodispositivos. Es necesario remarcar que el concepto de producción en serie mediante replicación no es una estrategia revolucionariamente novedosa, puesto que esta idea ha sido utilizada para acuñar monedas hace apenas 2600 años<sup>[1.19]</sup>. No obstante, cuando se hace referencia a procesos de replicación en la nanoescala se involucran diversos aspectos referentes a la naturaleza de los materiales que aún no han sido explorados detalladamente en estas escalas. Es así que el diseño y desarrollo de rutas alternativas de micro- y nanofabricación, utilizando racionalmente las características químicas y físicas de los materiales en la nanoescala, se ha transformado en el pilar fundamental sobre el cual se ha elaborado esta Tesis.

#### 1.4. Referencias:

[1.1] H. Rohrer, *Microelectron.Eng.* **32** (1996) 5

- [1.2] G. Stix, *Scientific American*, (2001) 26
- [1.3] H.I. Smith, H.G. Craighead, *Phys.Today* (1990) 24
- [1.4] J.R. Partington, “*A Short History of Chemistry*” (Dover Publications, Nueva York, 1989)
- [1.5] M. Gross, “*Travels to the Nanoworld: Miniature Machinery in Nature and Technology*” (Perseus Publishing, Massachusetts, 1999)
- [1.6] J.S.A. Bhat, *Technovation* (2003) en prensa
- [1.7] K. Carneiro, *Smart Materials Bulletin*, (2002) 7
- [1.8] M.C. Roco, *J.Nanoparticle.Res.* **5** (2003) 181
- [1.9] National Nanotechnology Initiative, <http://www.nano.gov>
- [1.10] *NanoBusiness Alliance*, <http://www.nanobusiness.org>
- [1.11] R.A. Bleeker, L.M. Troilo, D.P. Ciminello, *Materials Today*, (2004) 44
- [1.12] R.C. Salvarezza, “*Why is nanotechnology important for developing countries?*”, World Commission on the Ethics of Scientific Knowledge and Technology – UNESCO. <http://www.unesco.org.br>
- [1.13] J.G. Gilman, *Mat.Res.Innovat.* **5** (2001) 12
- [1.14] National Institute of Nanotechnology, Economist Intelligence Unit y 3i, “*Nanotechnology – Size Matters: Building a Successful Nanotechnology Company*” (National Institute of Nanotechnology, 2002). <http://www.3i.com>
- [1.15] R. Feynman, “*There is a Plenty of Room at the Bottom*”, American Physical Society Meeting at Caltech (1959). <http://www.its.caltech.edu/~feynman>
- [1.16] Y. Xia, J.A. Rogers, K.E. Paul, G.M. Whitesides, *Chem.Rev.* **99** (1999) 1823
- [1.17] D.J. Whitehouse, *Nanotechnology* **9** (1998) 113
- [1.18] C.M. Sotomayor Torres (ed.) “*Alternative Lithography: Unleashing the Potentials of Nanotechnology*” (Plenum Press, Nueva York, 2004)
- [1.20] C.A. Mirkin, J.A. Rogers, *MRS Bull.* (2001) 506

## Capítulo 2

# TÉCNICAS EMPLEADAS EN EL ESTUDIO E INTERPRETACIÓN DE LOS SISTEMAS EXPERIMENTALES

### 2.1. Técnicas de Microscopía de Barrido de Sonda

En los últimos 20 años, las microscopías de barrido de sonda, dentro de las cuales se destacan el microscopio de barrido de efecto túnel (STM) y el microscopio de fuerzas atómicas (AFM), se han transformado en herramientas esenciales para la caracterización de superficies de materiales. Tanto el STM como el AFM poseen una altísima resolución de manera tal que permiten visualizar la materia a nivel atómico. Estas técnicas han trascendido su utilidad primaria de visualizar superficies en escalas pequeñas, puesto que actualmente se las utiliza como instrumentos de escritura para diseñar patrones nanométricos sobre superficies, y medir distintas propiedades superficiales (magnetismo, conductividad, etc) en forma local en superficies de muestras conductoras (microscopía de barrido de efecto túnel) y no conductoras (microscopía de fuerzas atómicas).



### 2.1.1. Microscopio de Barrido de Efecto Túnel

Desde su invención por Binnig y Rohrer en 1982, el microscopio de Barrido de Efecto Túnel (STM, del inglés Scanning Tunneling Microscope) se ha transformado en una herramienta valiosa y única para el estudio de superficies a escala atómica. Uno de los detalles más relevantes de esta técnica de visualización es que ha podido ser implementada exitosamente para determinar la estructura de materiales en diferentes entornos tales como el ultra alto vacío, solventes, electrolitos, o fluidos criogénicos. La versatilidad de esta técnica ha trascendido la mera visualización de superficies para ser utilizada como técnica espectroscópica de intermediarios adsorbidos, monitorear las propiedades electrónicas de materiales, manipular átomos y moléculas sobre superficies y generar nanoestructuras sobre superficies conductoras.

El fundamento de la técnica es conceptualmente bastante sencillo: un filamento conductor de aproximadamente 1 nm de espesor en su extremo es situado a décimas de nanómetro de una superficie conductora. Luego, se aplica una diferencia de potencial (V) (del orden de varios mV hasta 2V) y se monitorea la corriente túnel que se establece entre la punta y la muestra mientras la punta se desplaza sobre la superficie, montada en un sistema de materiales piezoeléctricos<sup>[2.1]</sup>.

En principio, el efecto túnel puede llevarse a cabo entre dos conductores simplemente mediante la aproximación de estos a una distancia suficientemente pequeña, puesto que las funciones de onda de los electrones en el nivel de Fermi “escapan” del pozo de potencial que los confina en la superficie. Como primera aproximación, a bajos potenciales y temperaturas, la corriente túnel (I) se puede escribir,

$$I \propto \exp(-2Kd) \quad [2.1]$$

donde  $d$  es la distancia entre los electrodos (punta y muestra) y  $K$  es la constante de disminución de la función de onda en la barrera túnel. Por otra parte, si la corriente túnel se mantiene constante, la distancia de separación permanece constante dentro de alrededor 0.001nm. En base a lo anteriormente descrito existen dos modos básicos de barridos, a corriente constante ó a altura constante. Inicialmente, en ambos modos de operación la punta

se aproxima lo suficientemente cerca a la superficie de manera que a un potencial conveniente (2mV–2V) se detecta la corriente túnel de orden de los nanoamperes.

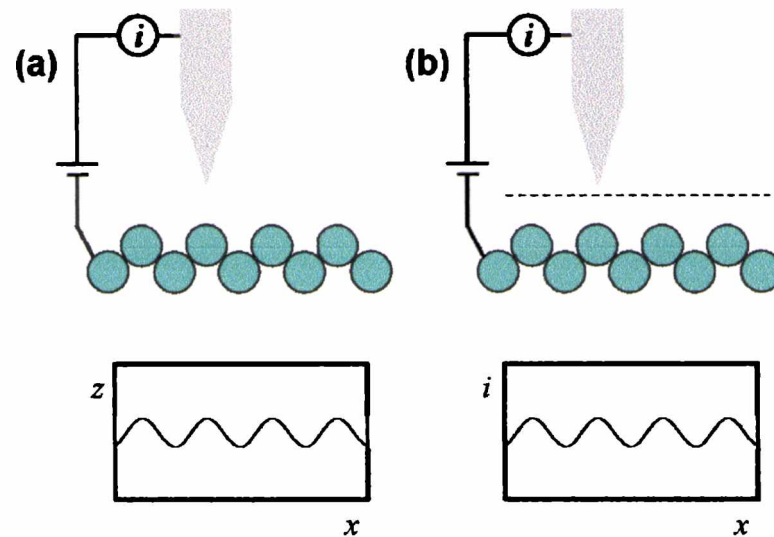


Figura 2.1. Esquema mostrando los diferentes modos de operación de un microscopio de barrido túnel (STM): (a) corriente constante (b) altura constante.

En el modo de corriente constante la punta se desplaza sobre la muestra variando la posición de la punta en la dirección  $z$  a fin de mantener la corriente constante. De este modo la punta se retrae (se contrae el piezoeléctrico) en las zonas donde la muestra presenta protuberancias y se extiende (se elonga el piezoeléctrico) en las regiones donde la muestra presenta valles, a fin de mantener la distancia punta–muestra constante (ec.[2.1]). El desplazamiento en la dirección  $z$  se logra aplicando al piezoeléctrico, donde se encuentra montada la punta, un potencial necesario para restablecer la corriente túnel seleccionada. De ese modo se obtiene un mapa topográfico de la superficie. Por el contrario, en el modo de altura constante (fig.2.1b), la punta es barrida a través de la superficie a un potencial y una altura aproximadamente constante, detectándose la corriente túnel. En este modo se obtiene un mapa de corriente túnel de la superficie. Las puntas ideales para microscopía de barrido túnel deberían poseer una punta aguda a tal extremo de ser monoatómica. En efecto, la resolución lateral del STM es proporcional a  $\sqrt{(R + d)}$ , donde  $R$  es el radio de la punta. En muchos casos las puntas son preparadas a partir del corte mecánico, utilizando un alicate bien afilado, de un hilo metálico de Au, W, Pt/Ir ó Rh/Ir. En general, la geometría de la punta está poco

definida e inclusive puede sufrir cambios con los sucesivos barridos. Aunque unos pocos átomos pertenecientes al extremo de la punta participan de la transferencia electrónica, las imágenes experimentales usualmente exhiben variaciones y artefactos causados por la no idealidad en la geometría de la punta. En el caso de las mediciones en condiciones ambiente, las puntas de Pt/Ir son más aconsejables que las de W, a causa de que el W al aire es fácilmente oxidado. No obstante, las puntas de W poseen muy buena performance en condiciones de ultra-alto vacío. Las puntas de W ó Pt afiladas electroquímicamente presentan una mejora en la geometría y agudeza de la punta con respecto de aquellas cortadas mecánicamente, siendo ampliamente recomendadas para mediciones en superficies corrugadas. La topografía de superficies de interés tecnológico puede demandar una buena optimización de la geometría de la punta. En cambio, para estudios a escala atómica en superficies atómicamente planas, las puntas afiladas electroquímicamente no presentan ninguna ventaja con respecto a las cortadas mecánicamente debido a que ambas, en la escala submicrométrica, presentan geometrías pobremente definidas. A excepción de la estabilidad mecánica que suele ser menor en las cortadas mecánicamente.

Cuando se trabajan en entornos electroquímicos, la corriente faradaica asociada a la punta metálica en el medio electrolítico puede provocar interferencias en la detección corriente túnel. Esta situación dificulta considerablemente el control del lazo de realimentación y el mantenimiento del potencial túnel constante entre la punta y la muestra. Con el fin de superar este inconveniente, las puntas son recubiertas (a excepción del extremo) con cera Apiezon ó esmalte de uñas, con el fin de reducir el área expuesta y por consiguiente la corriente faradaica<sup>[2.2]</sup>.

Dentro de la microscopía de barrido de efecto túnel existen ciertos parámetros de suma relevancia para la visualización de los sistemas estudiados, estos son el potencial túnel, también conocido como potencial de bias ( $V_{bias}$ ); y la corriente túnel ( $I_t$ ), que es controlada a través de un lazo de realimentación. El potencial de bias,  $V_{bias}$ , determina cuales niveles de los estados electrónicos de la muestra participarán en la transferencia electrónica entre la punta y la muestra; y por ende es un parámetro de suma importancia en STM. Los  $V_{bias}$  están típicamente en el rango de 0,001–5V. A mayores potenciales se lleva a cabo el fenómeno de emisión de campo<sup>[2.3]</sup>. En STM los electrones fluyen de la punta a la muestra cuando el  $V_{bias}$  es positivo, y de la muestra a la punta cuando el  $V_{bias}$  es negativo. Es así que la transferencia electrónica punta–muestra involucra los niveles más bajos desocupados de la muestra cuando

$V_{bias} > 0$ , pero los niveles ocupados más altos de la muestra cuando  $V_{bias} < 0$  (estando la punta conectada a tierra).

En la práctica, la dependencia de la calidad de la imagen con  $I_t$  y  $V_{bias}$  está eventualmente relacionada a la resistencia de separación  $R_{gap}$ , la cual es una medida cualitativa de la distancia punta-muestra. Para muchas muestras metálicas, las imágenes de resolución atómica con mejor definición son obtenidas con un  $R_{gap}$  relativamente bajo, en el rango de 1–100m $\Omega$ . Bajo estas condiciones las interacciones punta-muestra podrían contribuir fuertemente al contraste de la imagen.

La interacción entre la punta y la muestra es detectable sólo cuando la punta se posiciona lo suficientemente cerca de la superficie de la muestra (0,3–1nm). Para prevenir cualquier posible daño de la muestra como consecuencia del contacto punta-muestra, la aproximación entre ambas debe ser muy bien controlada. Inicialmente la punta y la muestra son aproximadas manualmente mediante los tornillos de alta precisión que se encuentran en la cabeza de barrido<sup>[2,3]</sup>. Este procedimiento se ve facilitado cuando al STM se lo combina con un microscopio óptico. La aproximación posterior se la lleva a cabo mediante un motor a pasos, el cual acerca la punta a la muestra a distancias que el piezoeléctrico puede controlar. El ajuste final de la separación punta-muestra esta determinado por las condiciones túnel empleadas. Una vez que el sistema alcanzó las condiciones túnel adecuadas (es decir, la corriente túnel seleccionada por el operador) se activan los modos de barrido. En el modo de altura constante, el barrido de la punta puede ocasionar que la punta se estrelle si la superficie es muy rugosa. Por lo tanto, en general se prefiere el modo de corriente constante. Tal como se comentó anteriormente, en este modo de operación, el barrido se lleva a cabo mediante un mecanismo de realimentación. La diferencia entre los valores reales y pre-seleccionados para la interacción punta-muestra son utilizados como control de realimentación. El sistema de realimentación electrónica genera la respuesta de la cabeza de barrido, para ajustar la posición vertical y así eliminar la diferencia  $\Delta$ . Para tal fin se pueden utilizar diferentes tipos de funciones de realimentación (lineal, logarítmica, etc). La precisión en el proceso de adquisición de la imagen se ve sensiblemente influenciada por lo parámetros de ganancia de la realimentación. La utilización de bajas ganancias de realimentación mantiene la punta prácticamente en una posición constante, donde la utilización de altas ganancias de realimentación torna inestable el circuito electrónico que controla la realimentación, como consecuencia de que el piezoeléctrico y el circuito amplificador no pueden responder

simultáneamente. En un STM, la muestra es barrida con una sonda aguda (fig. 2.2) a unas décimas de nanómetro de separación.

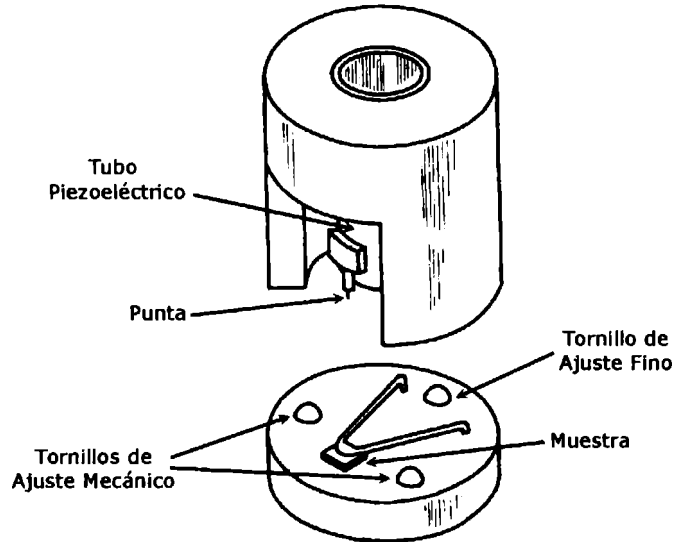


Figura 2.2. Esquema donde se muestran las partes y el montaje de la muestra en un microscopio de STM.

En el barrido la punta se mueve contra una muestra inmóvil. La punta está montada sobre un piezocerámico (fig. 2.2), el cual cambia sus dimensiones mediante la aplicación de un potencial. La configuración más utilizada como cabeza de barrido es la del piezotubo (fig. 2.2), mediante la cual se puede mover la punta en las tres direcciones perpendiculares aplicando voltajes adicionales. La superficie externa del tubo está separada por cuatro segmentos longitudinales, sobre los cuales se adosaron electrodos. Además, un electrodo adicional es colocado en la superficie interna del tubo. La aplicación de diferentes potenciales a cada par de electrodos externos ubicados en posiciones opuestas induce una torsión del tubo, mediante la cual se promueve un movimiento lateral a la punta que está adosa al piezoeléctrico. La aplicación de diferentes tensiones a los electrodos internos y externos contrae y extiende el tubo, moviendo la punta en la dirección vertical. La adquisición de imágenes en escala atómica requiere una cabeza de barrido de tubo corto con un coeficiente piezomecánico en el rango de 1.5–2 nm/V, el cual permite un movimiento de la punta con una precisión de 0,001nm. Para barrido en mayores escalas, del orden de 100 x 100  $\mu\text{m}^2$  se utilizan cabezas de barrido de tubo largo con coeficientes piezomecánicos del orden de 200–300 nm/V. La no linealidad en la respuesta del piezoeléctrico a bajos

potenciales puede ser corregida mediante la implementación de software en el tratamiento de la imagen. Debido a la dependencia temporal de las propiedades del piezocerámico (ó piezoeléctrico), las cabezas de barrido deben ser calibradas periódicamente. La calibración de las cabezas de barrido se lleva a cabo mediante muestras estándar tales como rejillas de difracción para mediciones a baja resolución, y grafito para el caso de mediciones a escala atómica. En lo respectivo a la calibración con grafito, a escala atómica, se debe tener en cuenta que la visualización de la superficie del grafito mediante el STM no se corresponde con la verdadera cristalografía superficial del HOPG debido a efectos electrónicos de la superficie. Este es un hecho experimental bien conocido y ampliamente estudiado en la literatura<sup>[2,3,2,4]</sup>. Debido a las diferencias en las posiciones relativas de los átomos con respecto a sus vecinos de la capa adyacente, existe una inequivalencia de átomos (A y B) en cada una de las capas atómicas (fig. 2.3). En el caso del grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), los electrones cercanos al nivel de Fermi son principalmente los del orbital  $p_{\pi}$ . Los átomos de carbono del tipo A poseen vecinos directamente debajo de ellos en la segunda capa. En el caso de los átomos tipo B, éstos se encuentran por encima de los centros vacíos de los hexágonos. Los átomos del tipo B poseen una mayor densidad electrónica que los átomos del tipo A debido a las diferencias en la densidad de estados sobre la superficie como consecuencia de las interacciones entre capas adyacentes<sup>[2,4]</sup>. El solapamiento favorable de orbitales  $p_{\pi}$  en los sitios A estabiliza la densidad electrónica relativa al nivel de Fermi. Por el contrario, la ausencia de solapamiento en los sitios B deja la energía electrónica cerca del nivel de Fermi. Los sitios B, ricos en electrones, poseen una mayor corriente túnel que la correspondiente a los sitios, apareciendo como punto brillantes en la imagen STM. Es así que en el caso de HOPG, el microscopio de barrido túnel “ve” tres átomos por hexágono, asociados a los sitios B. Esta se puede observar con mayor detalle en la figura 2.3 donde se detallan las distancias correspondientes a la red del grafito.

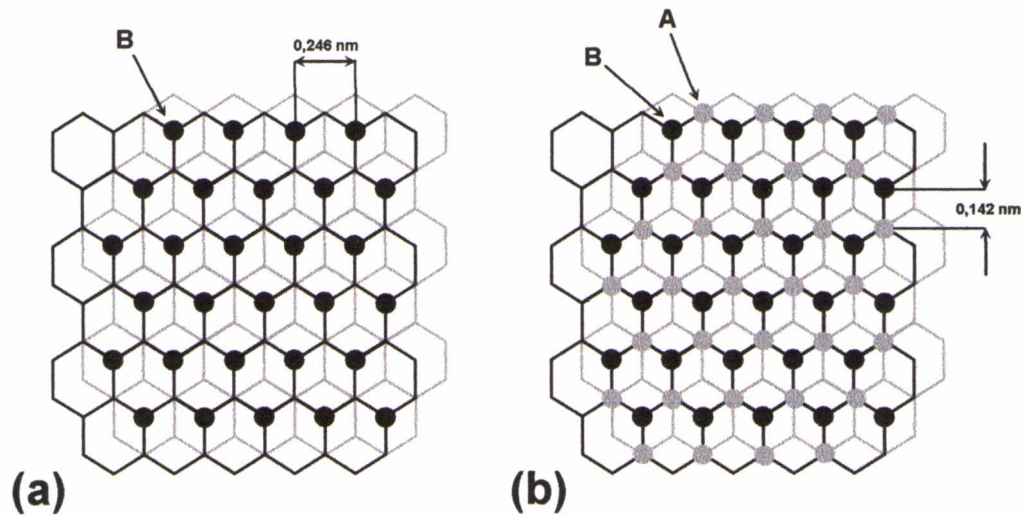


Figura 2.3. Esquema de los diferentes arreglos atómicos que son detectados por el STM sobre la superficie del grafito pirolítico altamente orientado (a) 3 átomos por cada arreglo hexagonal (b) 6 átomos por cada arreglo hexagonal.

### 2.1.2. Microscopía de Fuerzas Atómicas

Otra técnica de barrido de sonda que se ha tornado invaluable cuando se desea caracterizar las superficies de los materiales, es el Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM). Al igual que el STM, en sus comienzos el AFM fue utilizado como una herramienta para visualizar superficies conductoras y no conductoras en la escala nanométrica. No obstante, con el paso del tiempo esta técnica ha demostrado su potencialidad al ser empleada en un amplio rango de aplicaciones tales como los estudio de microelasticidad de materiales biológicos, fricción y adhesión a escala atómica o interacciones eléctricas y magnéticas. A diferencia del STM, que utiliza la corriente túnel como señal para monitorear la superficie, el AFM (en modo contacto) utiliza las fuerzas repulsivas entre una punta situada en el extremo de un fleje (“*cantilever*”) y la muestra. Por razones de diseño y de construcción, en el AFM la muestra es montada en el piezotubo desplazándose en relación a la punta, que permanece fija. Las fuerzas repulsivas experimentadas por el sistema punta–muestra, a medida que la muestra se acerca a la punta, son medidas mediante el registro de la deflexión del *cantilever*. La deflexión puede ser medida por diversos métodos (deflexión óptica, interferometría, piezoresistividad), pero la deflexión óptica es la más utilizada. De este modo la variación

espacial de las fuerzas repulsivas punta–muestra (deflexión del cantilever) ó la altura de la punta es convertida en una imagen<sup>[2,3]</sup>.

Tal como se comentó en un principio, cuando la punta se acerca a la muestra, el cantilever es deflectado desde su posición de equilibrio en respuesta a la fuerza experimentada por la punta (fig. 2.4).

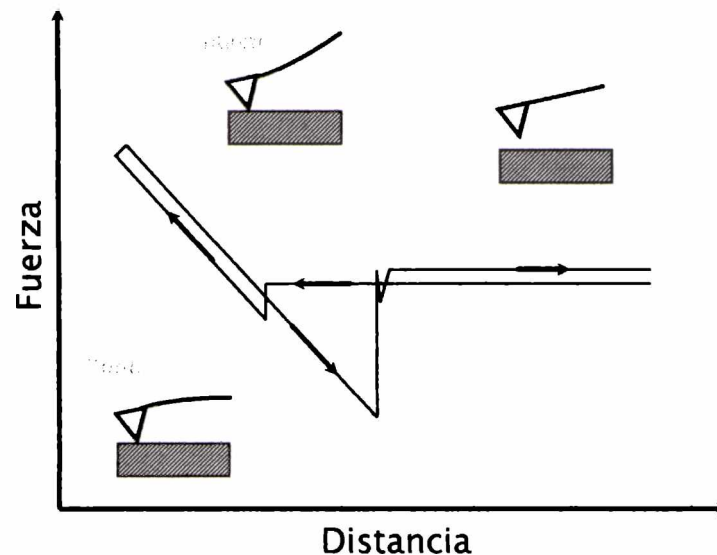


Figura 2.4. Curvas Fuerza vs. Distancia comúnmente observadas en experimentos de AFM en aire.

Este se dobla hacia la superficie cuando la fuerza es atractiva, y en sentido contrario cuando la interacción es repulsiva (fig. 2.4). Cuando la muestra se aproxima hacia la punta en un régimen en el cual estas no se tocan, la atracción de van der Waals (vdW) dobla el *cantilever* hacia ésta. Cuando la muestra continúa moviéndose, en un cierto punto (salto al contacto) el gradiente de fuerza de atracción la constante de fuerza del *cantilever*, y la punta “salta” sobre la superficie de la muestra, estableciendo contacto con la muestra. Cuando la muestra aún continúa moviéndose hacia la punta, el *cantilever* se deflecta como consecuencia de que está tocando la muestra. Bajo estas circunstancias, la punta y la muestra pueden sufrir deformaciones reversibles (elásticas) o irreversibles (plásticas).

Cuando la muestra es retraída de la punta, el *cantilever* se mueve otra vez con la muestra. Se produce la deflexión hacia la muestra antes de que se rompa el contacto con la



misma como consecuencia de las fuerzas adhesivas y capilares. Esta última proviene de la capa líquida de contaminación que cubre la superficie de la muestra en el aire<sup>[2,3]</sup>. La punta pierde contacto con la superficie de la muestra en punto de despegue (*"jump-out"*) donde ocurre la transición del contacto al no-contacto, y la curva regresa a la línea de no-contacto. La diferencia entre el punto mínimo de la curva fuerza-distancia (tomada en retroceso) y la línea de no-contacto se define como fuerza de desalajo (*"pull-out"*), la cual es idéntica a las fuerzas adhesivas cuando las fuerzas capilares son despreciables.

La cabeza de un microscopio de fuerzas atómicas consiste de un bloque óptico y de una base. El motor a pasos, los tornillos para alineación y la cabeza de barrido se encuentran en la base. La muestra es montada en el extremo de la cabeza de barrido. El bloque óptico contiene una ventana en la parte superior, un diodo láser, espejos, y el fotodetector. El soporte del *cantilever* se fija en la parte superior de los tornillos de alineación, con la punta posicionada sobre la muestra. El microscopio óptico adosado a la ventana superior permite observar la alineación del *cantilever* con respecto al haz del laser.

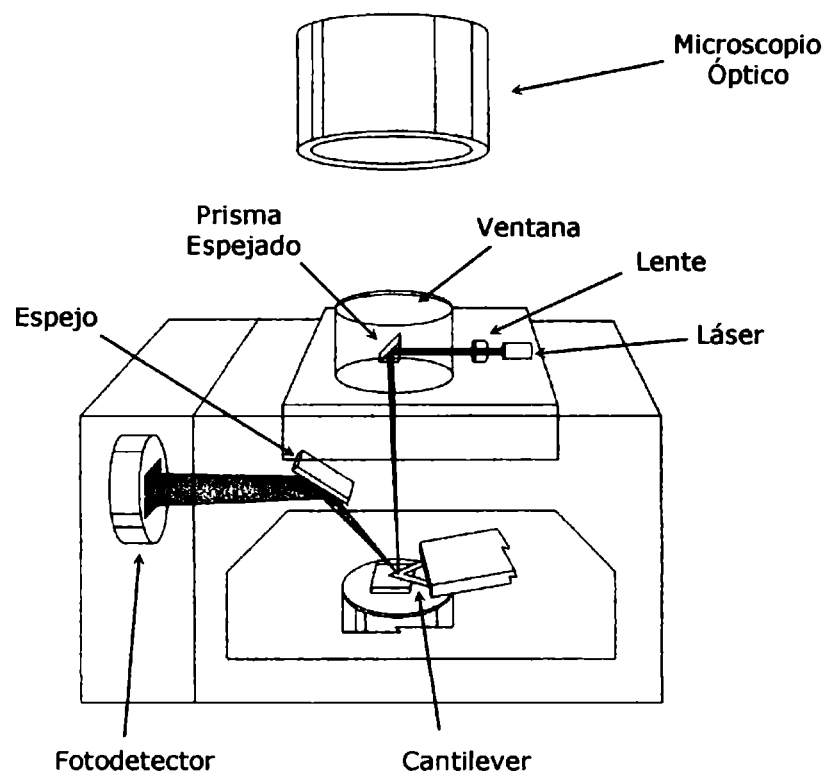


Figura 2.5. Esquema del arreglo experimental utilizado en microscopía de fuerzas atómicas (AFM) en donde se encuentra incorporado el bloque óptico al sistema de deflexión óptico.

En este esquema, el haz del diodo láser es reflejado desde la superficie del *cantilever* al fotodetector. No obstante, debe notarse que el *cantilever* en la posición inicial está ligeramente inclinado ( $12^\circ$ ) con respecto al plano horizontal de manera que se refleje el láser hacia la posición del detector. El desplazamiento vertical del *cantilever* es proporcional a la señal diferencial entre los segmentos verticales del fotodetector (por ej:  $\Delta_{AB}=A-B$ , donde A y B son las señales (en voltios) de los segmentos superior e inferior, respectivamente). Para el control de realimentación del movimiento de la cabeza de barrido en la dirección z, se utiliza la señal diferencial reducida  $\Delta_{AB}/(A+B)$  para evitar la influencia de la inestabilidad del haz del láser. Para *cantilevers* de 100–200 micras de largo, el fotodetector magnifica los detalles superficiales en un factor 750–1500, lo cual posibilita la detección de deflexiones del *cantilever* por debajo del angstrom.

En el caso de AFM contacto, al poner en contacto la punta con la muestra se debe elegir el valor correspondiente a  $\Delta_{AB}$ , de manera que sea superior al valor correspondiente al *cantilever* en reposo.

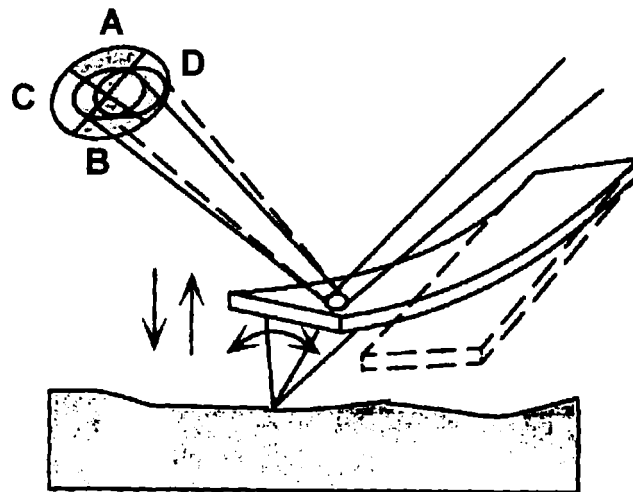


Figura 2.5. Detección de las deflexiones verticales y torsionales del cantilever a través de las señales diferenciales  $\Delta_{AB}$  y  $\Delta_{CD}$  en los fotodetectores verticales y horizontales, respectivamente. Extraída y adaptada de Ref. [ ].

En este proceso, la muestra entra en contacto con la punta y el *cantilever* se torsiona hasta que el valor real de  $\Delta_{AB}$  alcanza el valor preseleccionado. Durante el barrido es posible cambiar el *set-point* de manera de re-ajustar la fuerza aplicada. Dependiendo del entorno y de la constante de fuerza del *cantilever*, el intervalo de fuerzas en el que opera en AFM en modo contacto está entre uno hasta algunos cientos de nanonewtons<sup>[2.3]</sup>.

La detección de las fuerzas laterales es una opción útil del AFM en modo contacto. La fuerza lateral aplicada a la punta provoca la torsión del *cantilever*. Esta torsión del *cantilever* genera una señal diferencial en los segmentos horizontales del fotodetector (por ej:  $\Delta_{CD}=C-D$ , donde C y D son las señales de los segmentos de la derecha y de la izquierda, respectivamente). La variación espacial de la señal es convertida en una imagen de microscopía comúnmente denominada “de fuerzas laterales” (LFM, del inglés *Lateral Force Microscopy*). Sobre superficies planas las fuerzas laterales son provocadas por la fricción entre la punta y la muestra, de manera que, a menudo a la microscopía de fuerzas laterales se la denomina microscopía de fuerzas de fricción. A este respecto, como consecuencia de la complejidad de la deformación del *cantilever* por efecto de la fuerza lateral, es difícil determinar la correspondiente constante de fuerza.

Las puntas comúnmente utilizadas para mediciones de AFM son *cantilevers* integrados de  $Si_3N_4$  ó Si. Los *cantilevers* son preparados con diferentes longitudes, espesores y formas. La forma de la punta y la constante elástica del *cantilever* son parámetros de suma importancia en mediciones de AFM. La constante de fuerza k de un *cantilever* rectangular puede ser expresada como:

$$k = \frac{Et^3w}{4L^3} \quad [2.2]$$

donde E es el módulo elástico, y w, L y t son el ancho, la longitud y el espesor del *cantilever*, respectivamente. La constante de fuerza depende sensiblemente del espesor del *cantilever*, el cual es más difícil de medir que el ancho o el largo. En la práctica, el espesor del *cantilever* puede ser determinado midiendo la frecuencia de resonancia  $F_t$ ,

$$F_t = 0,162 \left( \frac{E}{\rho} \right)^{1/2} \left( \frac{t}{L^2} \right) \quad [2.3]$$

donde  $\rho$  es la densidad del material del *cantilever*. Los *cantilevers* con constantes de fuerza pequeñas son más adecuados para obtener imágenes de materiales blandos, mientras que los *cantilevers* con constantes de fuerza grandes son generalmente requeridos para monitorear las propiedades nanomecánicas de las muestras<sup>[2.3]</sup>.

Las técnicas de modulación en AFM se desarrollaron con el fin de emplear fuerzas atractivas para visualizar la superficie (AFM en modo no-contacto), para superar las limitaciones que presenta el AFM en modo contacto (por ej: AFM en modo intermitente) al estudiar materiales blandos, y para examinar propiedades mecánicas superficiales (técnicas de modulación de fuerzas). En estos métodos se modula la frecuencia de vibración del cantilever o la posición vertical de la muestra. La fuerza de interacción punta-muestra causa un cambio en la amplitud, la fase, y la frecuencia de resonancia del cantilever vibrante. Por ejemplo, la interacción atractiva punta-muestra disminuye la frecuencia, mientras que la interacción repulsiva la aumenta. Es así que, las variaciones espaciales de los cambios pueden ser presentadas en imágenes de altura o interacción (amplitud, fase, cambios de frecuencia). Siendo una práctica común coleccionar simultáneamente las imágenes de altura e interacción. Generalmente, la topografía se representa mejor mediante imágenes de altura, mientras que las nanoestructuras y los rasgos morfológicos finos son representados mejor por imágenes de fase o amplitud.

En el caso del AFM en modo intermitente, la punta oscila verticalmente a su frecuencia de resonancia. Cuando la muestra se aproxima a la punta vibrante, estas entran en contacto intermitente disminuyendo así la amplitud vibracional. La caída de amplitud es utilizada para la realimentación<sup>[2.3]</sup>. En este modo, la fuerza lateral punta-muestra es reducida considerablemente y el corto tiempo de contacto punta-muestra evita la modificación inelástica de la superficie. Tal como es de esperarse, la comparación de imágenes de los modos contacto e intermitente muestran que las superficies blandas son menos modificadas en el modo intermitente.

La dependencia de la resolución del AFM<sup>[2.3]</sup> con la geometría de la muestra es ilustrada en la figura 2.6.

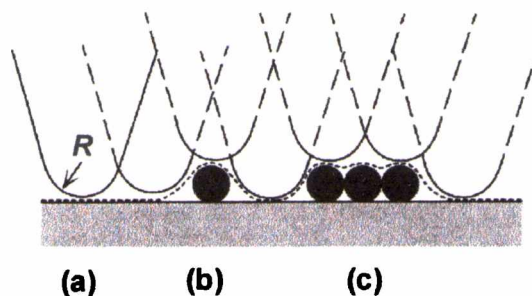


Figura 2.6. Visualización de diferentes superficies mediante AFM: (a) superficie plana, (b) un cilindro recostado sobre una superficie plana, (c) un arreglo de cilindros recostados sobre una superficie plana. Extraída y adaptada de Ref.[2.3].

Supóngase que un sólo cilindro (10 nm de diámetro) (fig. 2.6b) y un arreglo de cilindros empaquetados (fig. 2.6c) yacen en una superficie que es visualizada por un AFM cuya punta posee una punta de 20nm de diámetro y que el diámetro de contacto punta–muestra es 3nm. Una imagen con resolución atómica puede obtenerse sobre la superficie plana, pero el barrido sobre un sólo cilindro da una imagen que sobredimensiona el ancho del cilindro. En el caso del arreglo de cilindros, la sonda toca solamente la parte externa de estos de manera que la distancia repetida del patrón periódico se asemeja al diámetro real del cilindro. En el caso de AFM, ésta técnica es capaz de proveer imágenes a escala atómica pero estas imágenes muestran redes perfectas sin defectos de tamaños atómicos (por ej: vacancias atómicas). Los defectos más pequeños observados por AFM son dislocaciones lineales cuyas longitudes exceden el diámetro estimado del contacto punta-muestra<sup>[2.3]</sup>.

#### 2.1.4. Análisis topográfico derivado de imágenes de AFM y STM.

Un parámetro de suma utilidad para caracterizar la topografía de un material es su rugosidad. En este aspecto el STM y el AFM son las únicas herramientas capaces variaciones espaciales en el rango del nanómetro con suma precisión, no sólo en las coordenadas  $x$  e  $y$  sino también en el eje  $z$ . Es por esto que, a través de estas técnicas, es posible crear imágenes tridimensionales de una superficie cubriendo áreas de hasta  $180 \mu\text{m}^2$  y variaciones de altura de hasta  $7\mu\text{m}$ . En lo respectivo a las corrugaciones, estas técnicas son capaces de medir alturas monoatómicas sin mayores dificultades<sup>[2.5]</sup>.

Una descripción cuantitativa de la topografía es necesaria para una completa descripción de la superficie. La topografía de las superficies generalmente ha sido descrita mediante mediciones de rugosidad superficial tales como la desviación cuadrática media de la rugosidad, la rugosidad promedio o la rugosidad pico-a-valle. El parámetro más frecuentemente utilizado es la desviación cuadrática media de la rugosidad, también conocida como RMS. Tal como lo indica su nombre esta es calculada a partir de la raíz cuadrada de las desviaciones cuadráticas medias:

$$\text{RMS} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{(z_i - \langle z \rangle)^2}{N} \right]^{1/2} \quad [2.4]$$

donde  $z_i$  representa la altura superficial en el punto del perfil superficial,  $\langle z \rangle$  es la altura media del perfil superficial, y  $N$  es el número de puntos muestreados. La altura promedio del perfil superficial se define como:

$$\langle z \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_i \quad [2.5]$$

La RMS de la rugosidad es ampliamente utilizada debido a la simplicidad de su estimación, su vez de poder caracterizar a la superficie con un único valor.. Básicamente, la RMS de la rugosidad es conceptualmente una analogía de la desviación estándar utilizada comúnmente en estadística. La rugosidad promedio o aritmética ( $R_a$ ) es otra simple medida estadística de la rugosidad. Esta es descrita como:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |z_i - \langle z \rangle| \quad [2.6]$$

Si una superficie posee un perfil con grandes desviaciones de la altura media, la RMS de la rugosidad y la rugosidad media no proporcionarán un valor adecuado de la rugosidad de la superficie. Puesto que los grandes valles o picos contribuirán al cálculo de la RMS de la

rugosidad, esto puede hacer su valor significativamente más grande que la rugosidad promedio. En estos casos, es útil calcular la diferencia pico-a-valle promedio,

$$R_r = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M (z_{\max} - z_{\min})_k \quad [2.7]$$

donde M es el número de picos o valles que son considerados en el cálculo. Sin embargo, estas simples mediciones estadísticas dan solamente información acerca de la alturas de la muestras, siendo esto insuficiente para caracterizar completamente la superficie. Especialmente, en el caso de topografías no uniformes la aplicación de tratamientos estadísticos simples se torna, por sí sola, en una herramienta muy limitada para el análisis topográfico<sup>[2.5]</sup>. Es así que generalmente que el análisis de rugosidad generalmente se complementa un análisis de la distribución de frecuencias. La densidad espectral de potencia (PSD, del inglés *Power Spectral Density*) es una técnica sumamente útil para obtener dicha información acerca de las frecuencias contenidas en una superficie rugosa<sup>[2.5]</sup>. Dicho de otra manera, la PSD proporciona una representación conveniente de la periodicidad y amplitud de la rugosidad.

Mientras que la RMS de la rugosidad da información primaria acerca de la topografía superficial, la información más importante acerca de la distribución de rugosidad intrínsecamente contenida en la superficie la provee el análisis de las frecuencias contenidas en los perfiles superficiales. Un perfil superficial se denomina estacionario cuando todas las frecuencias contenidas en la superficie están contenidas en el perfil superficial. Esto implica que el contenido de las frecuencias no cambia con el tamaño de barrido con el que ha sido muestreada la superficie. De acuerdo a la teoría de Fourier, es posible separar las frecuencias individuales de los perfiles superficiales y realizar una transformación del dominio espacio-amplitud al dominio frecuencia-amplitud. Esta transformación es conocida como transformada de Fourier (TF). La transformada de Fourier de una señal estacionaria continua  $z(x)$  para una determinada frecuencia  $f$  está definida como:

$$L(f) = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} z(x) \exp(2\pi i f x) dx \quad [2.8]$$

donde  $N$  es el número de puntos tomados. Generalmente, lo que se realiza es una forma discreta de la transformada de Fourier, la cual se la denomina generalmente transformada rápida de Fourier (FFT):

$$L(f) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N z_k \exp(2\pi i \Delta N f k) (\Delta N) \quad [2.9]$$

Dentro del análisis de imágenes, la transformada rápida de Fourier se utiliza para obtener la distribución de frecuencias de un determinado perfil sobre el rango completo de frecuencias, siendo la función resultante la densidad espectral de potencia,

$$\text{PSD}(f) = \frac{1}{N^2} \left| \sum_{k=1}^N z_k \exp(2\pi i \Delta N f k) (\Delta N) \right|^2 \quad [2.10]$$

Un aspecto fundamental en el análisis de Fourier es la suposición de la condición estacionaria. Cuando esta suposición no se satisface, el resultado obtenido a través de la FFT no refleja con precisión lo observado. En caso de que esta suposición se satisfaga, cada componente espectral de la señal aparecerá como un máximo en la representación de la PSD, siendo factible de este modo estimar la frecuencia, amplitud y fase del máximo. Estas propiedades de la PSD la transforman en una herramienta valiosa para caracterizar con un alto grado de detalle superficies nanoestructuradas. Tal es el caso de la figura 2.7 donde se encuentra representada la PSD de la imagen de AFM de una superficie de aluminio nanoestructurada (gentileza de los Dres. M.Hitzky y M.Vázquez del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid – España).



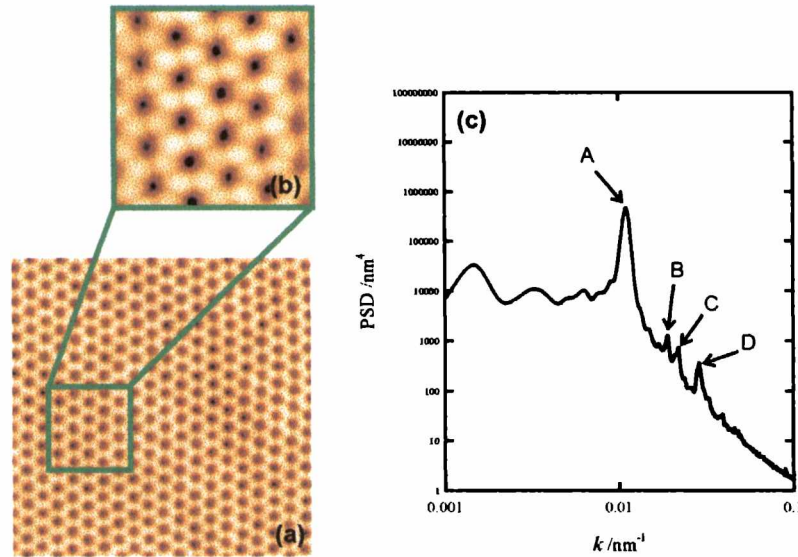


Figura 2.7. Imágenes AFM de una superficie de alumina nanoestructurada (a)  $1,8 \times 1,8 \mu\text{m}^2$ , (b)  $500 \times 500 \text{nm}^2$ . (c) Representación de la densidad espectral de potencia de la superficie nanoestructurada.

En este caso, la PSD de la imagen de la superficie nanoestructurada muestra claramente cuatro frecuencias características (A, B, C y D), las cuales están asociadas, a su vez, a distancias características de la superficie. Del análisis topográfico de dicha superficie puede desprenderse que el pico A, que corresponde a una distancia característica de 91nm, refleja la distancia entre cavidades. A su vez, la frecuencia que corresponde al pico B, está asociada a una distancia característica de 53nm, que es el diámetro medio de las cavidades. Para analizar el origen de las frecuencias C y D, es necesario observar en detalle la figura 2.7b, donde se puede apreciar que cada cavidad está conformada por un arreglo lobular hexagonal. En este caso las frecuencias C y D, que corresponden a distancias características de 46 y 34 nm, corresponden a la distancia entre lóbulos y el diámetro medio de los lóbulos, respectivamente.

Finalmente, es necesario destacar la importancia de comparar cuantitativamente rugosidades o topografías utilizando imágenes que fueron adquiridas con la misma técnica o hasta incluso con la misma sonda (punta de Pt, Si, ó  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Las puntas utilizadas en AFM en modo intermitente generalmente poseen un radio de 5–10nm, mientras que las utilizadas en modo contacto poseen un radio entre 5–40 nm. Estas diferencias en los radios de las puntas pueden conducir a análisis comparativos erróneos.

## 2.2. Espectroscopia de Electrones Auger

Las técnicas de análisis de superficies utilizando espectroscopias de electrones son herramientas cuya utilización se encuentra en continua expansión. Con un tratamiento de datos adecuado, mediante estas técnicas es posible realizar una caracterización cualitativa y semicuantitativa de la región cercana a la superficie (0,1–1nm)<sup>[2.6]</sup>. En particular, la Espectroscopia de Electrones Auger (AES, del inglés *Auger Electron Spectroscopy*) ha demostrado ser una técnica de análisis sumamente valiosa en diversos campos de investigación tales como la microelectrónica, la catálisis heterogénea, la metalurgia ó la corrosión<sup>[2.7]</sup>. La técnica de AES está basada en la incidencia de un haz de electrones sobre la superficie de análisis. El haz electrónico incidente (de suficiente energía) promueve la ionización de átomos del sustrato mediante la producción de vacancias en su “core”. Cuando un átomo es ionizado mediante la producción de un agujero en su “core”, tanto por un fotón incidente como en XPS, como por un electrón incidente de suficiente energía, el ion eventualmente pierde algo de su energía potencial mediante el llenado de este agujero con un electrón de un nivel más superficial con la subsiguiente emisión de energía. Esta energía puede aparecer como un fotón, o como energía cinética dada a otro electrón unido más débilmente. Estos procesos competitivos son dominados por la emisión de fotones solamente cuando el agujero en el carozo inicial es más profundo que 10 KeV. La emisión no-radiativa alternativa de energía a través de un electrón de cierta energía cinética es conocida como efecto Auger<sup>[2.8]</sup>. En el caso de la emisión fotónica ( $h\nu$ ) se tiene:

$$h\nu = E_A - E_B \quad [2.11]$$

Y en el caso de la emisión de electrones Auger, su energía cinética (EC) viene dada por:

$$EC = E_A - E_B - E_C \quad [2.12]$$

Este proceso constituye la base de la espectroscopia de electrones Auger mediante la cual se determina la composición química de la superficie de una muestra midiendo la distribución

de energía de los electrones emitidos durante la irradiación con un haz de electrones energéticos. Como sucede con tras espectroscopías de electrones, la profundidad de observación es alrededor de 1–3nm y está determinada por la profundidad de escape de los electrones. La identificación de átomos mediante espectroscopías al nivel del “core” está basada en los valores de energía de ligadura de los electrones. En la espectroscopía de electrones Auger, la energía de los electrones emergentes está determinada por las diferencias en las energías de ligadura asociadas con la desexcitación de un átomo cuando éste reordena sus capas electrónicas y emite electrones (electrones Auger) con energías características<sup>[2.8]</sup>. La figura 2.8 muestra los procesos de desexcitación no radiativos Auger, en el cual un átomo es dejado en un estado final con dos vacancias. Si una de las vacancias del estado final yace en la misma capa que la vacancia primaria (aunque no en la misma subcapa), la transición no radiativa se denomina transición de Coster–Kronig. Esta transición es significativa debido a que las velocidades de las transiciones de Coster–Kronig son mayores que las transiciones Auger normales y por lo tanto influyen las intensidades relativas de las líneas Auger. Por ejemplo, si una capa  $L_1$  tiene una vacancia (fig. 2.8), la transición  $L_2$  a  $L_1$  será rápida (Coster–Kronig), reduciendo por lo tanto, las transiciones de un electrón M a una vacancia  $L_1$ .

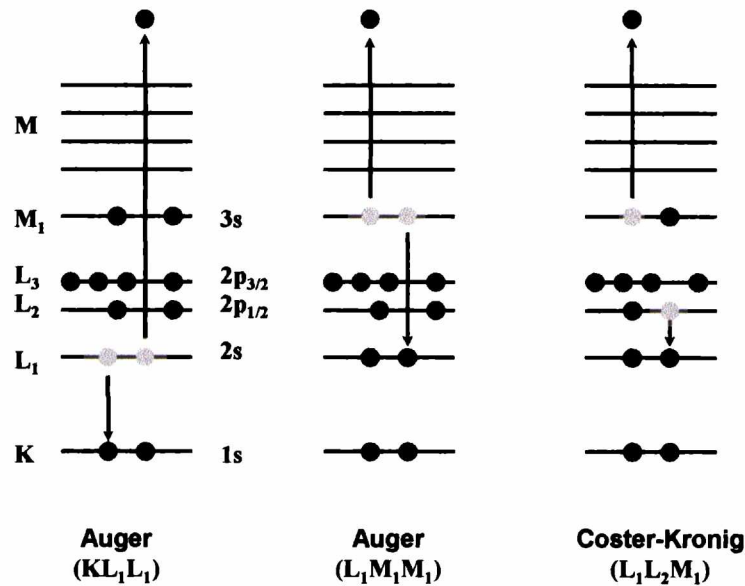


Figura 2.8. Diagrama esquemático de diferentes procesos de desexcitación involucrando dos electrones. La transición Auger  $KL_1L_1$  corresponde a un hueco en la capa K que es llenado por un electrón  $L_1$  y simultáneamente otro electrón  $L_1$  es emitido hacia el vacío. La transición  $LM_1M_1$  es un proceso análogo al anterior pero con una vacancia inicial en el nivel  $2s$ . La transición de Coster–Kronig  $L_1L_2M_1$  corresponde a un hueco en el nivel  $L_1$  que es llenado por un electrón de la misma capa (pero diferente subcapa,  $L_2$ ).

La nomenclatura utilizada para describir los procesos Auger es mostrada en la figura 2.8. Para vacancias en la capa K, el proceso Auger es iniciado cuando un electrón externo tal como un electrón  $L_1$  llena la vacancia. La energía liberada puede ser dada a otro electrón tal como otro electrón  $L_1$  o a un electrón  $L_3$  el cual luego es eyectado del átomo. La energía del electrón saliente es  $E_K - E_{L_1} - E_{L_1}$ . El proceso descrito es llamado en términos generales transición Auger KLL, o transición  $KL_1L_1$  o  $KL_1L_3$  en términos más específicos. Si existen vacancias en la capa L, uno puede tener procesos Auger en el cual los electrones de una capa M (electrón  $M_1$ ) llene el hueco L y otro electrón de la capa M (por ejemplo un electrón  $M_1$ ) sea eyectado, obteniéndose así una transición Auger  $L_1M_1M_1$ . Puesto que las interacciones electrón-electrón son más intensas entre electrones cuyos orbitales se encuentran más próximos, las transiciones Auger más intensas son las del tipo KLL y LMM. Para las transiciones del tipo Coster-Kronig la vacancia es llenada por electrones que provienen de la misma capa, por ejemplo LLM. Las transiciones Auger que involucran los orbitales más externos, la banda de valencia, tienen un ancho de energía de alrededor de dos veces la banda de valencia.

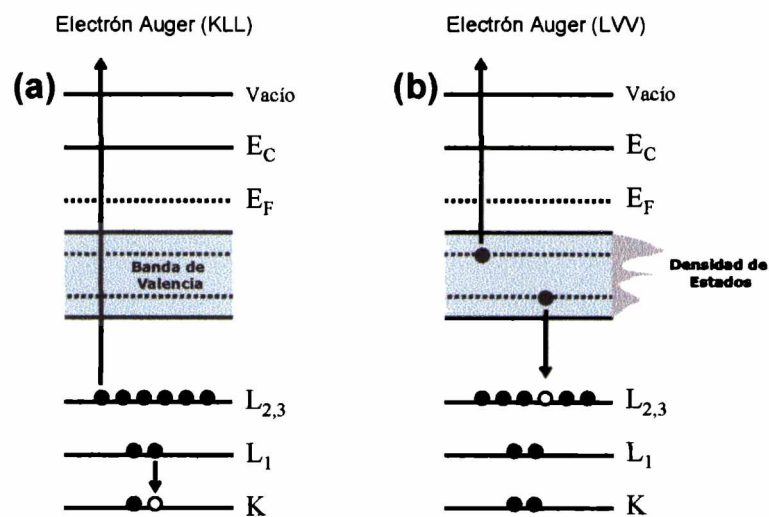


Figura 2.9. Esquema de los procesos de desexcitación del Si (a)  $KL_1L_{2,3}$  y (b) LVV.

En la figura 2.9 se indican las transiciones Auger  $KL_1L_{2,3}$  y  $L_{2,3}V_1V_2$  del silicio.  $V_1$  y  $V_2$  se encuentran localizados en los máximos de la densidad de estados de la banda de valencia. Una nomenclatura completa describiendo las transiciones Auger indica las capas involucradas

en el estado final del átomo<sup>[2.8]</sup>. El estado final generalmente es descrito utilizando la notación espectroscópica describiendo los orbitales. Por ejemplo, una transición  $KL_1L_1$  dejaría una capa 2s vacía (dos vacancias) y la capa 2p con seis electrones; siendo la transición  $KL_1L_1$  ( $2s^02p^6$ ). Una transición  $KL_2L_3$  dejaría las vacancias en la capa 2p y se indicaría como  $KL_2L_3$  ( $2s^2p^4$ ). Aún en la relativamente simple transición KLL, hay una gran variedad de estados finales los cuales pueden poseer pequeñas diferencias en los valores de energías y de aquí el origen de pequeñas diferencias en las líneas Auger.

La energía de los electrones Auger puede en principio ser determinada de la misma manera que los rayos-X ; mediante la diferencia de las energías totales antes y después de la transición. Una manera empírica de llevar a cabo esto es :

$$E_{\alpha\beta\gamma}^Z = E_{\alpha}^Z - E_{\beta}^Z - E_{\gamma}^Z - \frac{1}{2}[E_{\gamma}^{Z+1} - E_{\gamma}^Z + E_{\beta}^{Z+1} - E_{\beta}^Z] \quad [2.13]$$

donde  $E_{\alpha\beta\gamma}^Z$  es la energía Auger de la transición  $\alpha\beta\gamma$  del elemento  $Z$ <sup>[2.8]</sup>. Los primeros tres términos corresponden a la diferencia en las energías de ligadura de las capas,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  del elemento  $Z$ . El término correctivo es pequeño e involucra el promedio del aumento en la energía de ligadura del electrón  $\gamma$  cuando el electrón  $\beta$  es removido y la del electrón  $\beta$  cuando es removido el electrón  $\gamma$ . La fuerte dependencia con  $Z$  de las energías de ligadura conduce a una identificación elemental directa a través de esta técnica.

En la tabla 2.I se encuentran compiladas las transiciones Auger y las energías de estas transiciones<sup>[2.9]</sup> que serán de utilidad en la determinación cuali-cuantitativa de diversos elementos que serán referidos o mencionados a través de la presente Tesis.

TABLA 2.1. Energías de las transiciones Auger para distintos elementos referidos en la presente Tesis.

Elemento	Transición	Energía (eV)
Au	N <sub>6,7</sub> VV	69
C	KLL	272
Cu	LMM	918
	LMM	849
	LMM	776
	MVV	61
Ni	LMM	848
	LMM	783
	LMM	716
	MNN	61
O	KLL	508
S	LVV	152
Si	LMM	88,5

El entorno químico de un átomo es reflejado por los cambios en los orbitales de capa de valencia puesto que influyen el potencial atómico y la energía de ligadura de los electrones del “core”. Las energías de ligadura de las capas internas K y L son modificadas, en un modo conjunto, en forma proporcional con los cambios en el entorno químico. Es por esto que las líneas de emisión de rayos-X  $K_{\alpha}$ , que son transiciones entre capas K y L, presentan sólo pequeños desplazamientos<sup>[2,8]</sup>. En la transición Auger KLL se encuentran involucradas las capas K y L, pero a diferencia de la línea de emisión de rayos-X  $K_{\alpha}$ , la capa L está involucrada dos veces en la transición. El electrón de la capa interna que es eyectado en la transición Auger KLL percibirá un corrimiento químico, Es así que se esperaría que tanto la espectroscopía de electrones Auger como la espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X presenten desplazamientos químicos en los espectros. Los desplazamientos químicos son evidentes tanto en AES como en XPS. Sin embargo dichos desplazamientos son más difíciles de interpretar en el proceso Auger (de dos electrones) que en el proceso fotoeléctrico (un electrón). Por otra parte, las líneas de los espectros Auger son más anchas que las líneas de los espectros de XPS<sup>[2,7]</sup>. Consecuentemente, el XPS es típicamente utilizado para explorar entornos químicos en especies superficiales.

Tal como sucede con otras espectroscopias electrónicas, el análisis Auger se lleva a cabo bajo condiciones de ultra-alto vacío. El aparato experimental se muestra en la figura 2.10.

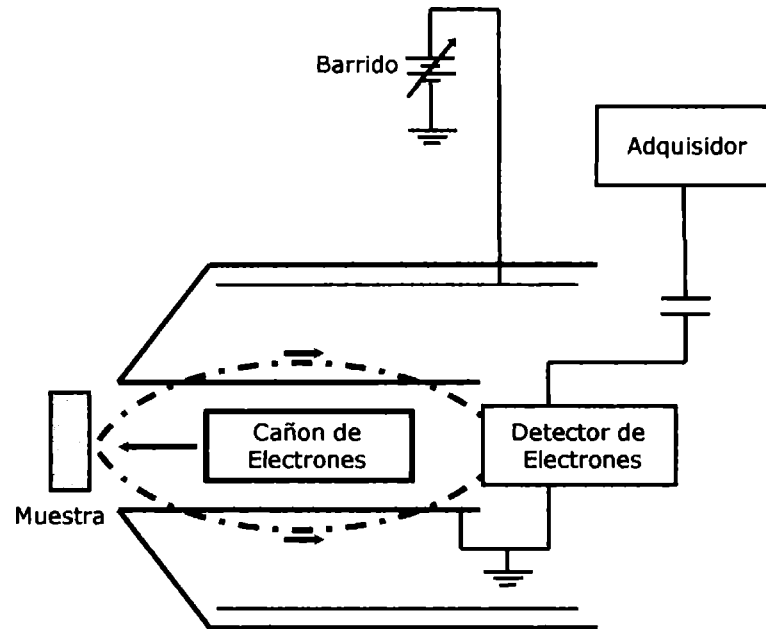


Figura 2.10. Esquema del sistema de bombardeo electrónico y análisis de energía utilizado en espectroscopía de electrones Auger.

El analizador especular cilíndrico (CMA) tiene un cañón de electrones cuyo haz se encuentra enfocado en un punto de la muestra. Los electrones eyectados de la muestra pasan a través de una apertura y son dirigidos a través de una apertura de salida en el CMA a un multiplicador de electrones. El paso de energía  $E$  es proporcional al potencial aplicado al cilindro externo, y el rango  $\Delta E$  de electrones transmitidos es determinado por la resolución  $R = \Delta E / E$  donde  $R$  es típicamente 0,2–0,5%. En la práctica se utilizan técnicas para derivar la señal y obtener el espectro derivado. Mediante la técnica de derivación la contribución de la poco cambiante línea de base puede ser minimizada. Es necesario destacar además que una parte de los electrones primarios incidentes son retrodispersados. La corriente total de electrones retrodispersados con energías mayores a los 50KeV es típicamente el 30% del haz primario. Un valor típico de límite de detección es 1000 ppm (0,1% atómico). En la práctica, la espectroscopía Auger es usualmente llevada a cabo en el modo derivado a causa de las pequeñas señales involucradas. La derivación es hecha electrónicamente mediante la

superposición de una pequeña señal alterna de potencial en el cilindro externo y sincronizadamente se detecta la señal “*en-fase*” del multiplicador de electrones. El eje y del registrador es proporcional a  $dN/dE$  y el eje x es proporcional a la energía cinética  $E$  de los electrones, obteniendo así directamente el espectro derivado.

El tiempo de vida de un estado excitado,  $\tau$ , (una vacancia en una capa) está determinada por la suma de todos los posibles procesos de disminución radiativa (“*decaimiento*”). Las transiciones radiativas ocurren con una posibilidad  $W_x$ . Las transiciones Auger tienen una probabilidad  $W_A$  y las transiciones de Coster–Kronig<sup>[2.8]</sup> (donde un agujero es llenado por un electrón de la misma capa)  $W_K$ . No habiendo otros mecanismos de desexcitación,

$$\frac{1}{\tau} = W_x + W_A + W_K \quad [2.14]$$

Para transiciones a vacancias en la capa K (también como para huecos en las capas  $L_3$  y  $M_5$ ), las transiciones de Coster-Kronig no se producen y la probabilidad para la emisión de rayos-X está dada por:

$$\omega_x = \frac{W_x}{W_A + W_x} \quad [2.15]$$

$\omega_x$  es comúnmente denominado *rendimiento de fluorescencia*. Para transiciones a vacancias en la capa K, la probabilidad del decaimiento radiativo es proporcional a  $Z^4$ , y la probabilidad Auger es esencialmente independiente de  $Z$ .

Para un átomo libre, el rendimiento Auger  $Y_A$  es determinado por el producto de la sección transversal de ionización por impacto electrónico y la probabilidad de la emisión de un electrón Auger ( $1-\omega_x$ ). En un sólido, la situación es más complicada aún cuando se considera el rendimiento a través de una capa del espesor de la longitud de escape de los electrones,  $\lambda$ . Por ejemplo, los electrones primarios que penetran la capa superficial, y son retrodispersados, pueden contribuir al rendimiento Auger cuando la energía  $E_p$  del electrón primario es mucho mayor que la energía de ligadura. El rendimiento está también fuertemente influenciado por los ángulos de incidencia (los efectos de difracción influyen



el número de electrones dispersados elásticamente) y de emisión (proyección geométrica de la longitud de escape). Consecuentemente la rugosidad superficial juega un rol importante, la probabilidad de escape de los electrones de una superficie rugosa es menor que la de una superficie lisa.

La determinación de una concentración absoluta de un elemento X en una matriz a través del rendimiento  $Y_A$  de electrones Auger es complicada debido a la influencia de la matriz sobre los electrones retrodispersados y la profundidad de escape. Por simplicidad se considera  $Y_A(t)$  al rendimiento de los electrones Auger KLL producidos por una capa delgada de espesor  $\Delta t$  a una profundidad  $t$  en la muestra,

$$Y_A(t) = N_x \Delta t \sigma_e(t) [1 - \omega_x] e^{t \cos \theta / \lambda} I(t) T \frac{d\Omega}{4\pi} \quad [2.16]$$

donde  $N_x$  es el número de átomos x por unidad de volumen,  $\sigma_e(t)$  es la sección transversal de ionización a la profundidad  $t$ ,  $\omega_x$  es el rendimiento de fluorescencia,  $\lambda$  es la longitud de escape,  $\theta$  es el ángulo del analizador,  $T$  es la transmisión del analizador,  $d\Omega$  es el ángulo sólido del analizador e  $I(t)$  es el flujo de excitación electrónica a la profundidad  $t$ . Generalmente es conveniente separar la densidad del flujo de excitación en dos componentes,

$$I(t) = I_p + I_B(t) = I_p(t) [1 + R_B(t)] \quad [2.17]$$

donde  $I_p$  es el flujo de electrones primarios a la profundidad  $t$ ,  $I_B$  es el flujo debido a electrones primarios retrodispersados y  $R_B$  es el factor de retrodispersión. Cuando se utilizan estándares externos con una concentración conocida  $N_x^S$  del elemento x en el estándar, la concentración  $N_x^T$  en la muestra de prueba puede ser determinada a través de la relación de las señales Auger:

$$\frac{N_x^S}{N_x^T} = \frac{Y_x^S}{Y_x^T} \left( \frac{\lambda^T}{\lambda^S} \right) \left[ \frac{(1 + R_B^T)}{(1 + R_B^S)} \right] \quad [2.18]$$

En este enfoque no se requieren la sección transversal de ionización y el rendimiento de fluorescencia debido a que se mide el rendimiento Auger del mismo átomo. Si la composición del estándar es cercana a la de la muestra, la composición elemental puede ser determinada directamente a través de la relación de rendimientos Auger, en el caso de que ambas mediciones hayan sido realizadas bajo las mismas condiciones experimentales. Cuando la composición de los estándares difiere sustancialmente de la muestra examinada, se debe considerar la influencia de la matriz en la retrodispersión de electrones y la longitud de escape. La sensibilidades elementales son obtenidas usando como estándares elementos puros y luego son aplicados a determinaciones en muestras multielementales. No obstante, deben hacerse correcciones debido a los parámetros que dependen fuertemente de la matriz, tal como el camino libre medio inelástico,  $\lambda$ .

## 2.3. Técnicas Electroquímicas Convencionales

### 2.3.1. Voltamperometría Cíclica

Las técnicas electroquímicas de barrido de potencial han sido aplicadas a un amplio rango de sistemas debido a su simplicidad y a la información que se puede obtener a través de las mismas. El “espectro electroquímico” que se obtiene (curvas corriente-potencial) nos indica los diferentes procesos que pueden ocurrir en las distintas regiones de potencial aplicado. En el caso del presente trabajo de Tesis la voltamperometría cíclica ha sido utilizada para estudiar electrodesorción reductiva/electroadsorción oxidativa de las monocapas autoensambladas de alcanotioles sobre electrodos metálicos. El tratamiento teórico correspondiente a la respuesta voltamperométrico de estos sistemas ha sido estudiado detalladamente por Kakiuchi *et al.*<sup>[2.10]</sup>. Según estos la electrodesorción reductiva puede ser descrita como un proceso de reducción involucrando un solo electrón seguido de la desorción de las especies reducidas (en este caso alcanotiolatos) de la superficie del electrodo. Suponiendo que el proceso de desorción es lo suficientemente rápido, éstos utilizaron el modelo de desorción reductiva de un electrón en una sola etapa:



Este tipo de reacciones de electrodo entre especies en estado oxidado adsorbidas y especies en estado reducido en solución ha sido considerado teóricamente por Angerstein-Kozłowska<sup>[2.11]</sup>, quienes consideraron las interacciones intermoleculares entre las especies adsorbidas utilizando la isoterma de Frumkin. En general existen diversas maneras de incorporar el efecto de las interacciones moleculares en la ecuación de velocidad. No obstante, de acuerdo al tratamiento de Kakiuchi *et al.*<sup>[2.10]</sup> la corriente faradaica está dada por la expresión:

$$-\frac{i_F}{FA} = \vec{k} f(\theta) - \overleftarrow{k} C_{Rd} \quad [2.20]$$

donde  $i_F$  es la corriente faradaica para la reacción redox [2.19]  $F$  es la constante de Faraday,  $A$  es el área del electrodo,  $\overleftarrow{k}$  y  $\vec{k}$  son las constantes de velocidad para la reducción y oxidación, respectivamente, y  $f(\theta)$  es la actividad de las especies en estado oxidado que conforman la monocapa. Esta última es una función del cubrimiento superficial, ( $\theta$ ), definido como la relación entre la cantidad de alcanotiolatos adsorbidos por unidad de área,  $\Gamma$ , y su valor de saturación,  $\Gamma_m$ . En la ec.[2.20]  $C_{rd}$  es la concentración de las especies reducidas en la solución adyacente a la superficie del electrodo. El signo negativo en el término de la izquierda de la ec. [2.20] es agregado de manera tal que la corriente correspondiente a la electrodesorción reductiva posea un valor negativo. Por otra parte, cuando la reacción faradaica es llevada a cabo por la reacción [2.19]

$$-\frac{i_F}{FA} = -\frac{d\Gamma}{dt} \quad [2.21]$$

donde  $t$  es el tiempo. Combinando las ecuaciones [2.20] y [2.21] se obtiene una ecuación diferencial con respecto a  $\theta$ , que en su forma adimensional es igual a:

$$-\frac{d\theta}{dt} = \vec{k}' f(\theta) - k' m_{Rd} \quad [2.22]$$

donde  $\vec{k}' = \vec{k} / \Gamma_m$  y  $\overleftarrow{k}' = \overleftarrow{k} C_{Rd}^b / \Gamma_m$  y  $m_{Rd} = C_{rd} / C_{Rd}^b$  es la concentración adimensional de la especie Rd. En este caso,  $C_{Rd}^b$  es la concentración de referencia hipotética de las especies reducidas en la solución, que ha sido introducida en la normalización. Una vez que se conoce la forma de  $f(q)$ ,  $\Gamma$  puede ser calculada como una función del tiempo para dados valores de  $\overleftarrow{k}$  y  $\vec{k}$ . Generalmente la función  $f(\theta)$  es descrita mediante la isoterma de Frumkin. De este modo se obtiene una representación del pico voltamperométrico obtenido al electrodesorber las monocapas autoensambladas de los alcanotioles.

La configuración experimental más común para el registro voltamperométrico consiste en la celda electroquímica de tres electrodos<sup>[2.12]</sup>, esto es: un contraelectrodo, un electrodo de referencia y el electrodo de trabajo (Fig 2.10).

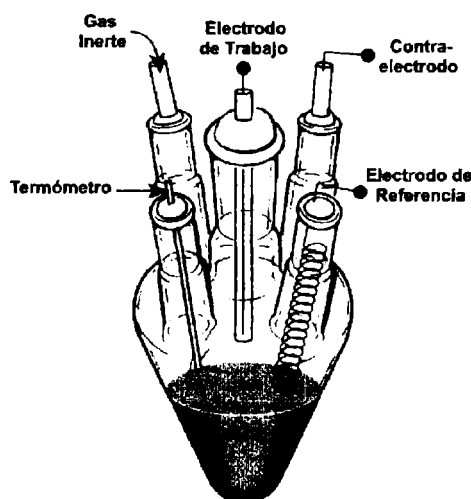


Figura 2.10. Esquema de la celda electroquímica utilizada frecuentemente en los experimentos voltamperometría cíclica.

Todos inmersos en la solución electrolítica y conectados al potencióstato. El potencióstato permite controlar la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo con una mínima interferencia de la caída óhmica  $IR$ . Los electrodos de referencia comúnmente utilizados con los electrodos de  $Ag/AgCl$ , calomel ó  $Pd/H_2$ . En el

caso de a presente Tesis se ha utilizado generalmente como electrodo de referencia el electrodo de calomel. Como contraelectrodo se utilizó en la mayoría de los casos un electrodo de Pt de gran área. La fase líquida en un experimento electroquímico consiste típicamente de un solvente conteniendo disuelta la especie a ser estudiada y un electrolito soporte que es utilizado para aumentar la conductividad de la solución y así disminuir la caída óhmica.

### 2.3.2. Electrodo de Disco-Anillo Rotante

En ciertos casos la electrodesorción de las monocapas autoensambladas no presenta un pico voltamperométrico en el registro de corriente-potencial. Esto es como consecuencia de que el pico de electrodesorción se encuentra enmascarado por la alta densidad de corriente proveniente de la reacción de desprendimiento de hidrógeno. En estos casos, con el fin de superar este inconveniente experimental y estimar los potenciales de electrodesorción, en la presente Tesis se ha recurrido a la utilización de la técnica electroquímica hidrodinámica de electrodo de disco-anillo rotante<sup>[2.13]</sup>. El diseño del electrodo de disco anillo rotante se encuentra descrito en la figura 2.12.

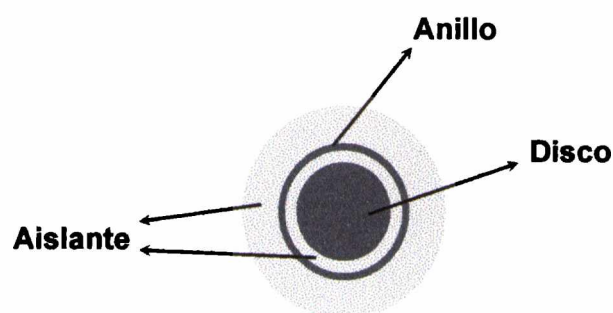


Figura 2.12. Vista superior del electrodo de disco-anillo utilizado en los experimentos electroquímicos.

El diseño es similar al electrodo de disco rotante pero en este caso se encuentra además un anillo concéntrico al electrodo de disco. Los materiales de los electrodos de disco y el electrodo de anillo pueden ser los mismos ó diferentes. En este dispositivo, las características de corriente-potencial del electrodo de disco no son afectadas por la presencia del anillo. Los

experimentos de electrodos rotantes de disco-anillo involucran la medida de dos potenciales (el del disco,  $E_D$ , y el del anillo,  $E_R$ ) y de dos corrientes (la del disco,  $I_D$ , y la del anillo,  $I_R$ ).

Los contactos eléctricos de los electrodos de disco y anillo son hechos de manera que los dos electrodos puedan ser controlados independientemente. Los tipos de experimentos potencioestáticos que frecuentemente se pueden llevar a cabo con los electrodos de disco-anillo rotante son:

- (a) El electrodo de disco se mantiene a un potencial constante donde la reacción de interés se lleva a cabo, y se registra una curva I-E en el electrodo de anillo. Este tipo de experimentos permite la identificación de intermediarios libre en solución formados en la reacción del disco.
- (b) Se registra una curva I-E en el disco mientras el potencial del anillo se mantiene a un potencial constante, al cual un intermediario en particular es reducido u oxidado en la superficie del anillo. Esto permite la determinación del intervalo de potenciales donde se forma un determinado intermediario en el electrodo de disco.
- (c) Ambos potenciales, del disco y del anillo, se mantienen constantes. El potencial del disco se mantiene a un valor donde se forma el intermediario y el anillo a un valor de éste pueda ser detectado. Este es el modo normal de operación para la determinación cinética cuantitativa.

En cada experimento, la velocidad de rotación es una variable independiente. Al aumentar la velocidad de rotación se disminuye el tiempo que demanda a los intermediarios ser transportados desde el disco al anillo<sup>[2,13]</sup>. La detección de intermediarios de tiempo de vida corta requiere la utilización de velocidades de rotación altas. Los electrodos de disco-anillo rotantes son difíciles de construir y por ende deben ser utilizados con sumo cuidado. Aún en el caso de que las especies producidas en el electrodo de disco sean completamente estables en solución, no todas las especies formadas en el disco alcanzarán la superficie del anillo para ser detectadas. Es inevitable que una parte de los intermediarios formados en el disco se desplacen hacia el seno de la solución lejos de la superficie del anillo, tal como está descrito en la figura 2.13.

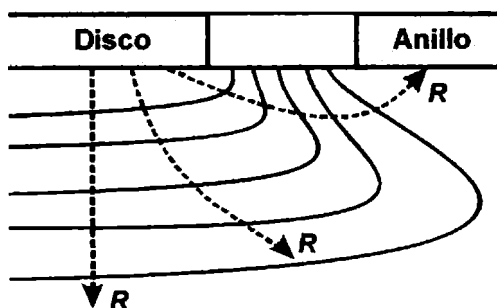


Figura 2.13. Representación esquemática de los perfiles de concentración de la especie reducida (R) en un electrodo de disco-anillo rotante.

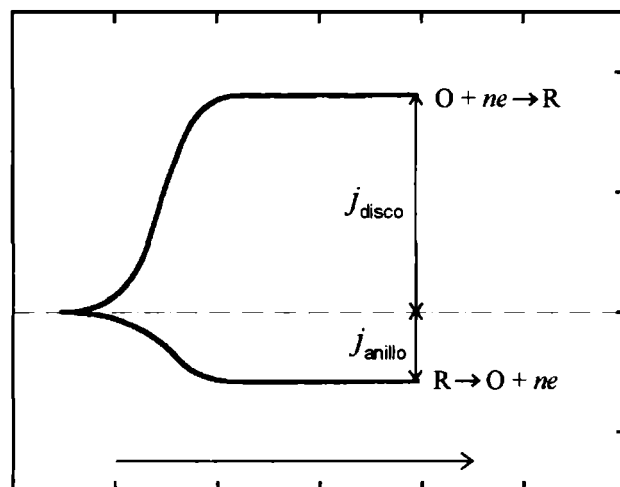
Por lo tanto, es necesario definir para cada sistema disco-anillo una eficiencia de colección<sup>[2.11]</sup>. Esto es simplemente la fracción de una especie formada en el disco que es detectada en el anillo. Para un sistema



donde ambos, O y R, son estables y los potenciales del disco y del anillo son mantenidos a valores apropiados de manera de la reacción directa e inversa sean controladas por transporte de materia, la eficiencia de colección, N, es definida como

$$N = -\frac{i_R}{i_D} \quad [2.24]$$

en donde  $i_R$  y  $i_D$  son las corrientes del anillo y del disco, respectivamente. Tal es el caso de la figura 2.14 donde se encuentran representadas las respuestas en corriente del electrodo de disco de manera conjunta con el electrodo de anillo. En este ejemplo el potencial electrodo de disco es barrido en sentido catódico ( $O + ne \rightarrow R$ ), mientras que el potencial del electrodo de anillo es polarizado a un potencial en el que es oxidada la especie previamente reducida en el electrodo de disco ( $R \rightarrow ne + O$ )<sup>[2.13]</sup>.



Potencial del Electrodo de Disco

Figura 2.14. Representación de la corriente detectada en el anillo ( $j_{\text{anillo}}$ ) por efecto de la llegada a éste de la especie reducida cuando sobre el electrodo de disco se reduce la especie oxidada ( $j_{\text{disco}}$ ). El potencial del anillo corresponde a un valor de potencial en el cual se lleva a cabo de inmediato el proceso  $R \rightarrow O + ne$ . La flecha indica la dirección en la que el potencial del electrodo de disco se hace más negativo.

## 2.4. Herramientas Computacionales.

### 2.4.1. Teoría del Funcional de la Densidad.

En los últimos años ha habido un notorio progreso en el tratamiento teórico de estructuras y procesos superficiales. Mientras que en la última década la mayoría de los estudios teóricos describían las superficies desde un punto de vista cualitativo utilizando parámetros empíricos, en la actualidad existen una gran variedad de sistemas que pueden ser estudiados de manera cuantitativa utilizando métodos de cálculo de estructura electrónica. La teoría de adsorción ha alcanzado un nivel donde es posible calcular energías libres, también como su estructura electrónica, para sistemas de tamaño medio con una precisión predictiva. Tales cálculos *ab-initio* típicamente emplean métodos complicados y recursos computacionales significativos. En este campo, los desarrollos metodológicos en los últimos años han sido significativos



debido al avance en la capacidad computacional de los ordenadores como al desarrollo de algoritmos de cálculo mucho más eficientes.

Una de las herramientas computacionales más difundidas en los últimos tiempos para estudiar fenómenos superficiales es la denominada Teoría del Funcional de la Densidad<sup>[2.14-2.16]</sup>. El formalismo del funcional de la densidad (DFT, del inglés *Density Functional Theory*) fue desarrollado en la década del 60 del siglo XX por Hohenberg, Kohn y Sham<sup>[2.17]</sup>. Este formalismo permite calcular, en principio, la energía del estado fundamental de un sistema de  $N$  electrones interactuantes en un potencial externo y está basado fundamentalmente en dos teoremas sencillos:

*Teorema 1:* La densidad como variable básica.

La función de onda completa  $\Psi$  del estado fundamental de un sistema de muchos electrones es un funcional único  $\Psi[\rho(r)]$  de la densidad de carga electrónica  $\rho(r)$ .

*Teorema 2:* El principio variacional.

Existe un funcional único  $E_{el}[V_{ext}, n]$  que toma su valor mínimo (la energía del estado fundamental) para la densidad de carga electrónica correcta ( $n(r) = \rho(r)$ ) de entre todas las densidades de carga  $n(r)$  correspondientes a un sistema de  $N$  electrones en un potencial externo  $V_{ext}$ .

De este modo, Hohenberg y Kohn probaron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas están determinadas por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental<sup>[2.18]</sup>. Se dice entonces que la energía electrónica del estado fundamental es un funcional de  $\rho$ . Un funcional  $F[f]$  es una regla que asocia un número a cada función  $f$ . Sin embargo, el teorema de Hohenberg y Kohn no dice como calcular  $E_0$ , la energía del estado fundamental, a partir de  $\rho$  ni tampoco como obtener  $\rho$  sin obtener primeramente la función de onda. Para transformar los teoremas de Hohenberg y Kohn en una herramienta práctica es necesario introducir la aproximación de Kohn-Sham<sup>[2.17]</sup>. A este respecto Kohn Sham idearon un método práctico para obtener  $\rho$  y luego, a partir de  $\rho$ , el valor de  $E_0$ . Las ecuaciones de Kohn-Sham son obtenidas en su forma canónica como:

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}]\psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad [2.25]$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad [2.26]$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i|^2 \quad [2.27]$$

Donde el término  $-\frac{1}{2}\nabla^2$  corresponde a la energía cinética del sistema electrónico y  $V(\mathbf{r})$  es el denominado *potencial externo* que actúa sobre los electrones, producido por las cargas externas al sistema de electrones. Los términos  $\epsilon_i$  representan los autovalores de energía. El término  $V_{\text{xc}}$  es equivalente a  $\frac{\delta E_{\text{xc}}[\mathbf{n}]}{\delta n(\mathbf{r})}$ , siendo  $E_{\text{xc}}$  la energía de correlación e intercambio. Por otra parte, el término  $V_{\text{eff}}$  hace referencia al potencial efectivo resultante de la suma de los potenciales coulómicos y de “correlación e intercambio”. La energía total puede ser determinada a través de la expresión

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho] - \int V_{\text{xc}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad [2.28]$$

en donde

$$\sum_i^N \epsilon_i = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) | \psi_i \rangle \quad [2.29]$$

Si bien las ecuaciones de Kohn–Sham incorporan la energía cinética en forma exacta, existe cierta incertidumbre acerca del funcional de correlación e intercambio. Puesto que para hallar las ecuaciones de Kohn–Sham es necesario encontrar una forma explícita de  $E_{\text{xc}}[\rho]$ , se han desarrollado diversas aproximaciones para estimar este funcional. Una de las aproximaciones

más difundidas es la aproximación de la densidad local (LDA) utilizada para estimar la energía de correlación e intercambio,  $E_{xc}^{LDA}$

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad [2.30]$$

donde  $\epsilon_{xc}(\rho)$  indica la energía de correlación e intercambio por partícula de un gas de electrones uniforme de densidad  $\rho$ . El correspondiente potencial de correlación e intercambio es:

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho} \quad [2.31]$$

obteniendo, de este modo, las ecuaciones orbitales de Kohn–Sham de la forma:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad [2.32]$$

Otra aproximación para la energía de correlación e intercambio ampliamente utilizada con buenos resultados es la aproximación del gradiente generalizado (GGA), también conocida como funcional del gradiente corregido. En este caso la  $E_{xc}$  posee la forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad [2.33]$$

En la última década se han hecho numerosos esfuerzos para estimar la energía de correlación e intercambio de una forma precisa, para tal fin se han combinado funcionales de intercambio con funcionales de correlación, las cuales fueron modeladas separadamente. Un ejemplo de esto es la notación BLYP/6-31G\*, la cual denota un cálculo de funcional densidad efectuado

con el funcional de intercambio de Becke1988 y el funcional de correlación de Lee–Yang–Parr, con los orbitales de Kohn–Sham expandidos en la base 6-31G\*.

Un tipo de funcionales de correlación e intercambio ampliamente utilizados son los funcionales híbridos<sup>[2.19]</sup>. Un funcional híbrido combina términos derivados de la teoría de Hartree–Fock con términos asociados a la Teoría del Funcional de la Densidad. Por ejemplo, un funcional híbrido utilizado generalmente en cálculos de energías de adsorción utilizando agregados metálicos es el funcional híbrido B3LYP. Becke adoptó este enfoque para la definición de un nuevo funcional híbrido cuyos coeficientes fueron determinados mediante el ajuste de valores observado de energías de atomización, potenciales de ionización y afinidades protónicas para un gran número de moléculas pequeñas.

Otra aproximación introducida en los cálculos de DFT se basa en reemplazar en el Hamiltoniano de Kohn-Sham la interacción de los electrones de valencia con los núcleos y los electrones más cercanos al núcleo por un pseudopotencial. En muchos aspectos, los electrones internos son poco relevantes en la determinación de la estabilidad, estructura y energética de moléculas y cristales. Una práctica frecuente bien establecida es reemplazar el término de atracción nuclear en el hamiltoniano monoeléctrico por un operador pseudopotencial,  $V_{ps}$ , que permite restringir el cálculo a los electrones de valencia<sup>[2.17]</sup>. Este recurso es necesario cuando en el sistema se encuentran átomos pesados ( $Z > 20$ ). Para ello se considera un sistema comprendido por un arreglo de  $A$  núcleos y  $n$  electrones, de los cuales  $n'$  son electrones de valencia. De esta manera, las ecuaciones de Kohn–Sham se pueden reescribir de la forma:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho'(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) + \sum_A V_{psA} \right] \psi_i'(r) = \varepsilon_i' \psi_i'(r) \quad [2.34]$$

en donde se sustituyó  $V(r)$  por el operador pseudopotencial,  $V_{ps}$ . Los símbolos primados han sido introducidos para indicar que la solución de campo autoconsistente de estas ecuaciones está limitada a los electrones de valencia. El operador debe reproducir las atracciones nucleares apantalladas, pero además, debe tener en cuenta el principio de exclusión de Pauli, el cual requiere que los orbitales de valencia sean ortogonales a los orbitales más cercanos al núcleo (más internos). Los cálculos computacionales de estructura electrónica *ab-initio* casi siempre se llevan a cabo numéricamente un arreglo de bases de orbitales. Es importante elegir

el arreglo de bases lo suficientemente grande de manera de obtener una buena descripción de la función de onda. Es muy importante notar que estas bases no sean realmente las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el hamiltoniano electrónico. En la actualidad, estas funciones base son del tipo de orbitales gaussianos (GTO), las cuales tienen la forma:

$$\Psi_{\text{GTO}}(x, y, z) = x^l y^m z^n e^{-\zeta r^2} \quad [2.35]$$

donde  $x, y, z$  son las coordenadas cartesianas locales;  $l, m, n$  son enteros positivos los cuales describen aproximadamente el momento angular del orbital y  $r$  es la distancia radial al centro atómico. Los orbitales esféricos usualmente dan  $l=m=n=0$ , un orbital  $p_x$  está dado por  $l=1, m=n=0$ , un orbital  $d_{xy}$  está dado por  $l=m=1, n=0$ , etc. A diferencia de los orbitales atómicos hidrogenoides, los orbitales gaussianos no poseen nodos radiales, sin embargo, estos pueden ser obtenidos mediante la combinación de diferentes orbitales gaussianos. Frecuentemente, una función base atómica realmente es una combinación lineal fija de orbitales gaussianos denominada comúnmente función base gaussiana contraída. El arreglo de bases más pequeño posible se denomina arreglo de bases mínimo, y contiene un orbital por cada orbital por cada orbital presente en el átomo (incluyendo los orbitales desocupados). Por ejemplo, el hidrógeno posee un sólo orbital, pero el carbono posee 5 ( $1s, 2s, 2p_x, 2p_y$  y  $2p_z$ ) aún cuando uno de los orbitales  $p$  del carbono se encuentra desocupado. La base STO-3G es un arreglo de bases mínima la cual contrae 3 funciones gaussianas para aproximar orbitales del tipo de Slater, los cuales son más precisos pero computacionalmente más costosos de utilizar. Sin embargo, un arreglo de bases del tipo de STO-3G no es capaz de dar resultados con alto grado de precisión. La solución a este problema es agregar más funciones bases al número mínimo requerido para describir cada átomo. En el caso que se posea el doble de funciones base que el requerido por la base mínima, el arreglo de funciones base se denomina “doble zeta”. Es así que el arreglo de bases doble zeta para el hidrógeno posee 2 funciones y para el carbono 10 funciones. No obstante, un recurso a veces utilizado, es emplear un sólo orbital para el electrón más interno ( $1s$ ), obteniendo así 9 funciones para el carbono. Tal arreglo de bases se denomina comúnmente “doble zeta en el espacio de valencia”, o incluso a veces se la llama arreglo de bases de “valencia desdoblada”. Muchas veces con el fin de conferirle mayor flexibilidad a las funciones base se le agregan a la base otras funciones base de mayor

momento angular. En el caso del carbono, el orbital de mayor momento angular es un orbital p, la polarización del átomo puede ser descripta agregando al arreglo de bases funciones d. En el caso del hidrógeno se debería utilizar un arreglo de funciones 3p como funciones de polarización. Un arreglo de bases doble-zeta más polarización generalmente se la designa con las siglas DZP. La función base más popular del tipo DZP es el arreglo de bases desarrollado por Pople denominada 6-31G\*. La notación indica que los orbitales cercanos al núcleo están descriptos por 6 orbitales gaussianas, mientras que los de valencia están descriptos por dos orbitales, uno hecho de la contracción de 3 orbitales gaussianos y otro hecho de una función gaussiana simple.

#### 2.4.2. Cálculos computacionales sobre superficies sólidas.

En particular, un enfoque muy utilizado cuando se desean realizar cálculos computacionales en fenómenos superficiales es simular la superficie del sustrato como un agregado atómico ("*cluster approach*")<sup>[2.20,2.21]</sup>. Este es un tratamiento alternativo a los métodos de estructura de bandas utilizados para estudiar sólidos.

En el "*cluster approach*" uno considera explícitamente solamente un número finito de átomos para describir una parte de la superficie mientras que el resto de la misma es considerada en una manera simplificada. La principal diferencia conceptual en el enfoque del agregado de átomos es que uno utiliza orbitales moleculares en vez de bandas deslocalizadas. Por lo tanto, la descripción de las propiedades electrónicas es hecha en términos de orbitales locales, permitiendo tratar los problemas en sólido con un lenguaje típico de la química, el lenguaje de los orbitales. Este enfoque es particularmente útil cuando se estudian problemas de superficie referidos a la reactividad de la superficie sólida. De hecho la interacción entre moléculas en fase gaseosa con una fase sólida puede ser descripta de la misma manera que la interacción entre dos moléculas. Por supuesto, la utilización de un pequeño agregado de átomos para describir una superficie posee limitaciones. La más seria está relacionada al efecto del entorno del agregado que generalmente es considerado en una forma aproximada, conduciendo en algunos casos a algunas imprecisiones en los valores absolutos calculados. También es posible que algunas propiedades dependan sensiblemente del tamaño del agregado<sup>[2.15]</sup>. Por lo tanto en muchos casos es necesario verificar los resultados obtenidos

para diferentes tamaños y formas de agregado atómico. Además del bajo costo computacional, las ventajas de describir una superficie con un agregado de átomos son: (i) al describir al adsorbato a muy bajo cubrimiento se considera que en este tipo de modelos, no existe interacción adsorbato-adsorbato (ii) pueden ser aplicados los métodos teóricos derivados de la química cuántica. Esta última es una gran ventaja que no debe ser subestimada. Es así que es importante evaluar las ventajas y desventajas de utilizar un agregado de átomos cuando se quiere representar un fenómeno superficial<sup>[2,21]</sup>. Una pregunta que frecuentemente viene a la mente en consideración a los agregados atómicos es: cuántos átomos necesita un agregado atómico para describir un metal? La respuesta a esta pregunta depende obviamente de la propiedad del metal que uno quiera describir. Por ejemplo un agregado de menos de 50 átomos, sería inadecuado para discutir aspectos del estado sólido de un determinado sustrato. Diversos aspectos, tales como valores precisos de energía de cohesión, función trabajo o cualquier efecto relacionado con la superficie de Fermi están fuera del alcance y del objetivo del “*cluster approach*”<sup>[2,20]</sup>. Sin embargo, el interés aquí no es reproducir propiedades masivas de los metales utilizando clusters, sino lograr un entendimiento de enlace del adsorbato a la superficie metálica utilizando un agregado metálico como superficie metálica. Esta es una cuestión completamente diferente si se considera al enlace quimisorción como un fenómeno local.

En el caso de la presente Tesis los cálculos realizados para determinar diversos parámetros energéticos relacionados a la quimisorción de moléculas organoazufradas sobre superficies de Au(111), Ag(111) y Cu(111), se llevaron a cabo utilizando un modelo de agregados atómicos con la geometría (7 + 3) átomos metálicos (fig.2.15), esto es, 7 átomos en la capa superior y 3 en la inferior.

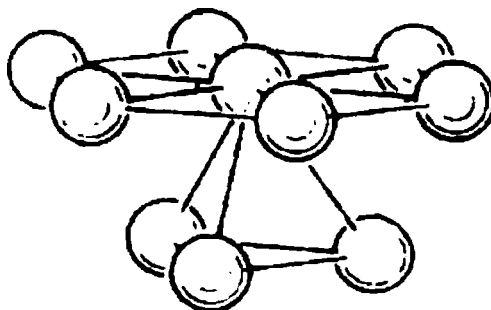


Figura 2.15. Esquema de la geometría utilizada para representar la superficie (111) de Au, Ag y Cu empleando agregados metálicos.

Los cálculos empleando la Teoría del Funcional Densidad sobre superficies simuladas con agregados metálicos se realizaron en colaboración con la Dra. Pilar Carro Reglero del Departamento de Química Física de la Universidad de La Laguna (España). Para la realización de dichos cálculos se utilizó el programa Gaussian98.

## 2.5. Referencias

- [2.1] H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger “*Scanning Tunneling Spectroscopy I*” (Springer-Verlag, Heidelberg, 1994)
- [2.2] M.M. Dovek, M.J. Heben, N.S. Lewis, R.M. Penner, C.F. Quate, “*Electrochemical Surface Science: Molecular Phenomena at Electrode Surfaces*” editado por M.P. Soriaga (American Chemical Society, Washington, 1988)
- [2.3] S.N. Magonov, M.-H. Whangbo, “*Surface Analysis with STM and AFM*” (VCH, Weinheim, 1996)
- [2.4] C.-J. Zhong, L. Han, M.M. Maye, J. Luo, N.N. Kariuki, W.E. Jones, Jr, *J.Chem.Educ.* **80** (2003) 194
- [2.5] A. Maksumiv, R. Vidu, A. Palazoglu, P. Strove, *J.Colloid Interface Sci.* en prensa
- [2.6] D.P. Woodruff, A.T. Dechar, “*Modern Techniques of Surface Science*” (Cambridge University Press, Cambridge, 1994)
- [2.7] D. Briggs, M.P. Seah, “*Practical Surface Science*” (John Wiley & Sons, Nueva York, 1994)
- [2.8] L.G. Feldman, J.W. Mayer, “*Fundamentals of Surface and Thin Films Analysis*” (North-Holland, Nueva York, 1986)
- [2.9] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, “*Handbook of Auger Electron Spectroscopy*”, (Physical Electronics, Eden Prairie, 1976)
- [2.10] T. Kakiuchi, H. Usui, D. Hobara, M. Yamamoto, *Langmuir* **18** (2002) 5231
- [2.11] H. Angerstein-Kozłowska, J. Klinger, B.E. Conway, *J.Electroanal.Chem.* **75** (1977) 45
- [2.12] F. Scholz, “*Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*” (Springer-Verlag, Heidelberg, 2002)



- [2.13] R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, "*Instrumental Methods in Electrochemistry*" (Ellis Horwood Limited, Chichester, 1985)
- [2.14] C. Sánchez, E. Leiva, "*Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*", editado por W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (John Wiley & Sons, Nueva York, 2003) Vol. 2, Cap.3, p.14
- [2.15] P.S. Bagus, F. Illas, "*Encyclopedia of Computational Chemistry*" editada por P.V. Schleyer, N.L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P.A. Kollman, H.F. Schaeffer y P.R. Schreiner (John Wiley & Sons, Chichester, 1998) Vol.4, p.2870
- [2.16] N.D. Lang, "*The Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*" editado por S. Lundqvist y N.H. March (Plenum Press, Nueva York, 1983)
- [2.17] C. Pisani, "*Quantum-Mechanical Ab-Initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*" (Springer-Verlag, Heidelberg, 1996)
- [2.18] R.G. Parr, W. Yang, "*Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*" (Oxford University Press, Nueva York, 1989)
- [2.19] I.N. Levine, "*Quantum Chemistry*" (Prentice Hall, Nueva York, 2000)
- [2.20] G. Pacchioni, F. Illas, "*Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*", editado por A. Wieckowski, E.R. Sarinova, C.G. Vayenas (Marcel Dekker, Nueva York, 2003). Cap. 3, p.65
- [2.21] R.P. Messmer, "*The Nature of the Chemical Surface Bond*" editado por T.N. Rhodin y G. Ertl (North-Holland, Nueva York, 1979)

## Capítulo 3

# FORMACIÓN Y ESTRUCTURA DE MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS

### 3.1. Introducción

El autoensamblado molecular es la organización de moléculas para formar agregados estables que, a su vez, se encuentran estructuralmente bien definidos. Muchos principios provenientes de la biología han contribuido significativamente a entender los fundamentos del autoensamblado. Sólo para enumerar algunos ejemplos se podría mencionar: el agregado y el plegamiento de proteínas y la formación de membranas y vesículas. El autoensamblado molecular utiliza múltiples interacciones reversibles débiles tales como los enlaces hidrógeno, los enlaces iónicos o las interacciones de van der Waals. Utilizando como herramienta estas interacciones, los sistemas evolucionan ensamblándose hasta llegar a la estructura final del autoensamblado que está dictado por un mínimo termodinámico resultado

del equilibrio y compensación de todas las interacciones mencionadas anteriormente<sup>[3.1]</sup>. Dicho de otra manera, los sistemas evolucionan de manera llegar al mínimo de energía libre, el cual está determinado por las intensidades de los enlaces y los factores entrópicos.

La adsorción de moléculas anfifílicas en interfaces es un fenómeno bien conocido que es utilizado ampliamente en los detergentes<sup>[3.1]</sup>. Una monocapa de las moléculas anfifílicas estabiliza una pequeña gota de aceite en un entorno acuoso, promoviendo así la estabilidad de las emulsiones. Además de adsorberse en interfaces líquido-líquido y líquido-gas, las moléculas anfifílicas se adsorben también en las interfaces sólido-líquido. En este caso, las fuerzas que gobiernan el autoensamblado de las moléculas anfifílicas en estructuras ordenadas como las micelas deriva de la atracción hidrofóbica en la interface agua-cadena hidrocarbonada, la cual induce la asociación de las moléculas, y las interacciones de carácter repulsivo, tales como las interacciones iónicas, hidrofílicas o estéricas de los grupos terminales, que imponen un comportamiento opuesto permitiendo que la micela permanezca en contacto con el medio acuoso.

El caso de las monocapas autoensambladas (SAMs, del inglés *self-assembled monolayers*) sobre superficies sólidas, que se trata precisamente de un ejemplo de autoensamblado no-biológico, han atraído sumo interés en la comunidad científica desde hace casi dos décadas<sup>[3.2]</sup>. Los sistemas más estudiados han sido, sin lugar a dudas, el autoensamblado de alcanotioles sobre superficies de Au y alquilsiloxanos sobre superficies de Si cubiertas con su óxido nativo, SiO<sub>2</sub>/Si. Sin embargo, en los últimos años ha habido una intensa actividad en el desarrollo de nuevos sistemas autoensamblados sobre superficies sólidas. El proceso básico para la formación de la monocapa autoensamblada sobre superficies sólidas es la adsorción de una molécula conteniendo una cadena carbonada con al menos un grupo funcional químico en su estructura, de manera que, este grupo funcional posea una afinidad definida por la superficie donde se desea ensamblar la molécula. Las monocapas autoensambladas se distinguen precisamente de las monocapas de moléculas anfifílicas comunes en el hecho de que uno de los extremos de la molécula (generalmente el hidrofílico) posee una gran afinidad por la fase superficial sólida de interés. Como consecuencia de esta gran afinidad, mediante la exposición del sustrato a una solución ó al vapor de las moléculas se forma espontáneamente una monocapa estable que permanece intacta aún después de que el sustrato es removido del medio de autoensamblado. En estos casos, la película depositada es una capa de espesor molecular en la cual las moléculas

exhiben un alto grado de orientación, orden molecular y empaquetamiento. En la figura 3.1 se muestra esquemáticamente los constituyentes de una monocapa autoensamblada. Para que el proceso de autoensamblado sea satisfactorio no sólo se requiere la afinidad molécula–sustrato dada por alguna unión fuerte entre un grupo terminal de la molécula y la superficie del sustrato, sino también contribución adicional proveniente de interacción lateral entre las moléculas.

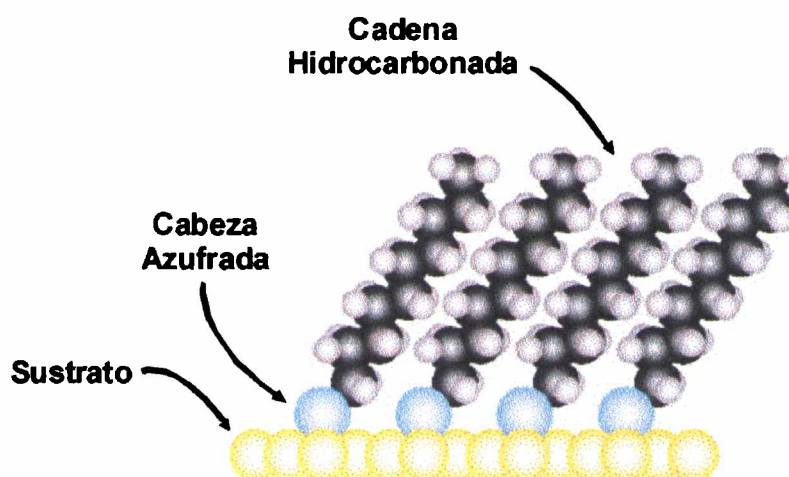


Figura 3.1. Esquema de una monocapa de alcanotioles autoensamblada sobre una superficie metálica. En la figura se indican los constituyentes principales que la conforman.

Debido a la interacción específica entre la molécula y el sustrato, la adsorción puede ser llevada a cabo en una variedad de solventes, polares o no polares, permitiendo una mayor flexibilidad en el diseño molecular y, por lo tanto, en los tipos de propiedades superficiales que pueden ser modificadas y controladas. Inclusive, el autoensamblado puede ser llevado en forma controlada mediante evaporación de las moléculas en vacío. Puesto que las monocapas autoensambladas son delgadas y homogéneas, frecuentemente son utilizadas como superficies modelo en fisicoquímica de superficies. El interés de estas películas radica en su bajo costo y versatilidad para ser implementadas como recubrimientos superficiales en aplicaciones tales como la modificación de las propiedades de mojado de superficies, recubrimientos para la prevención de la corrosión, superficies orgánicas biocompatibles, y como electos de construcción de estructuras complejas para sensores, reconocimiento molecular, liberación controlada de drogas, etc. En la actualidad se ha logrado extender considerablemente el número de sustratos que pueden ser modificados superficialmente con sistemas

autoensamblados. Los alcanotioles han sido autoensamblados eficientemente sobre Au<sup>[3.3–3.29]</sup>, Ag<sup>[3.30–3.41]</sup>, Cu<sup>[3.42–3.60]</sup>, Pt<sup>[3.61]</sup>, Pd<sup>[3.62,3.63]</sup>, Ni<sup>[3.64]</sup>, Fe<sup>[3.65,3.66]</sup>, InP<sup>[3.67]</sup>, GaAs<sup>[3.68]</sup> e inclusive aleaciones<sup>[3.69–3.70]</sup>. Por otra parte los alquilclorosilanos han sido capaces de ser autoensamblados en una variedad de sustratos metálicos y semiconductores que se recubren de capas de oxidos tales como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[3.71]</sup> ó SiO<sub>2</sub>/Si<sup>[3.72–3.86]</sup>. Es así que el autoensamblado puede ser redefinido, en términos generales, como un principio general de la naturaleza que participa de la formación espontánea de estructuras jerárquicas complejas a partir de “bloques de construcción pre-diseñados”, involucrando típicamente múltiples escalas de energía y múltiples grados de libertad.

### 3.2. Aspectos Cinéticos del Proceso de Autoensamblado

El crecimiento de una monocapa autoensamblada involucra muchos procesos. Una primer etapa involucra el transporte desde la fase solución de las moléculas del adsorbato a la interface sólido-líquido, la cual puede involucrar una combinación de transporte convectivo y difusivo. Esto es seguido por la adsorción sobre el sustrato a una determinada velocidad de adsorción. La dinámica total de adsorción puede ser controlada por la adsorción propiamente dicha, el transporte del adsorbato, ó por un régimen cinético mixto. Un proceso determinante del autoensamblado es la organización molecular bidimensional. Esta difiere de las monocapas de tensioactivos generadas en la interface aire-agua puesto que, en estos casos, la función primaria es simplemente reducir la tensión superficial. En cambio, en la SAM hay una evolución del orden molecular a medida que transcurre la adsorción y aumenta el cubrimiento superficial. Por ejemplo, los estadios iniciales de la adsorción pueden ser descriptos como moléculas adsorbidas aisladas que están conformalmente desordenadas y distribuidas aleatoriamente por todo el sustrato. Siendo el estadio final de la película superficial, las moléculas del adsorbato formando un empaquetamiento compacto con alto grado de orientación y orden conformacional. Aunque, *a priori*, se podría imaginar un pasaje continuo de la primera estructura a la última estructura, las evidencias experimentales reportadas por diversos autores señalan la presencia de un proceso a pasos que puede ser racionalizado como una transformación isotérmica a través de un diagrama de fases bidimensional, como el descripto en la figura 3.2.

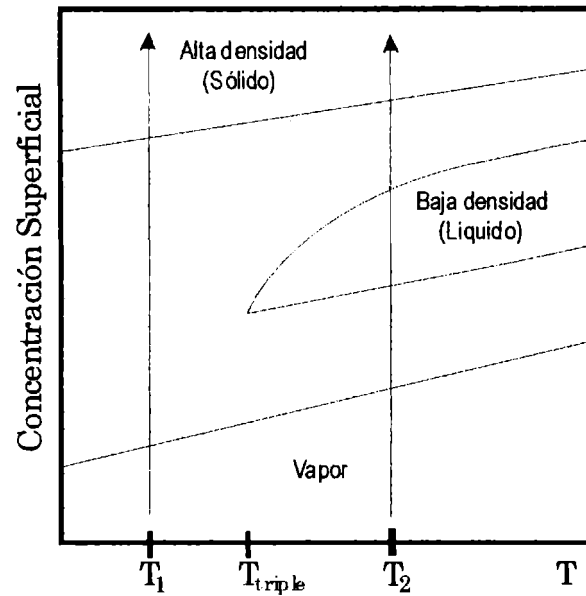


Figura 3.2. Esquema sencillo de una diagrama de fases bidimensional para una monocapa autoensamblada genérica. Extraída y adaptada de la referencia [3.79].

Posibles estados de este diagrama de fases involucran (a) una fase vapor de baja densidad, en el cual las moléculas móviles y aisladas del adsorbato se encuentran distribuidas aleatoriamente sobre la superficie, (b) una fase de densidad intermedia que podría involucrar moléculas desordenadas conformacionalmente, o yaciendo “acostadas” sobre el sustrato, y (c) una fase sólida de alta densidad final en el cual las moléculas están ordenadas conformacionalmente, formando un empaquetamiento compacto y adoptando una conformación medianamente normal a la superficie con su ángulo de inclinación correspondiente. No obstante, es necesario destacar que, a pesar, que esta descripción se adapta perfectamente al autoensamblado de tioles sobre metales y silanos sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , existen otros sistemas (por ej: alcoholes sobre  $\text{C}(0001)$ ) en los cuales la fase final del autoensamblado consiste de un arreglo compacto de moléculas “acostadas” sobre el sustrato<sup>[3.87]</sup>. Es así que la estructura bidimensional finalmente formada depende sensiblemente de la naturaleza de la interacción adsorbato–sustrato.

Evidentemente, existen dos situaciones cualitativamente diferentes asociadas al proceso de crecimiento de la monocapa de acuerdo a lo sugerido por las líneas  $T_1$  y  $T_2$  de la figura 3.2. En caso de que la temperatura sea menor que la correspondiente al punto triple

(por ej:  $T_1$ ) la secuencia de crecimiento será similar a la mostrada en la figura 3.3(A), donde inicialmente las moléculas adsorbidas forman una fase bidimensional diluída (fase vapor). Luego, con un relativamente pequeño cubrimiento superficial, el estado de la monocapa entra en la región de coexistencia de la fase vapor con la fase condensada de alta densidad (fase sólida). Bajo este estado, las islas de la fase sólida nuclean y crecen, rodeadas de moléculas aisladas del adsorbato pertenecientes a la fase diluída (vapor), hasta que finalmente la fase sólida ocupa toda la superficie.

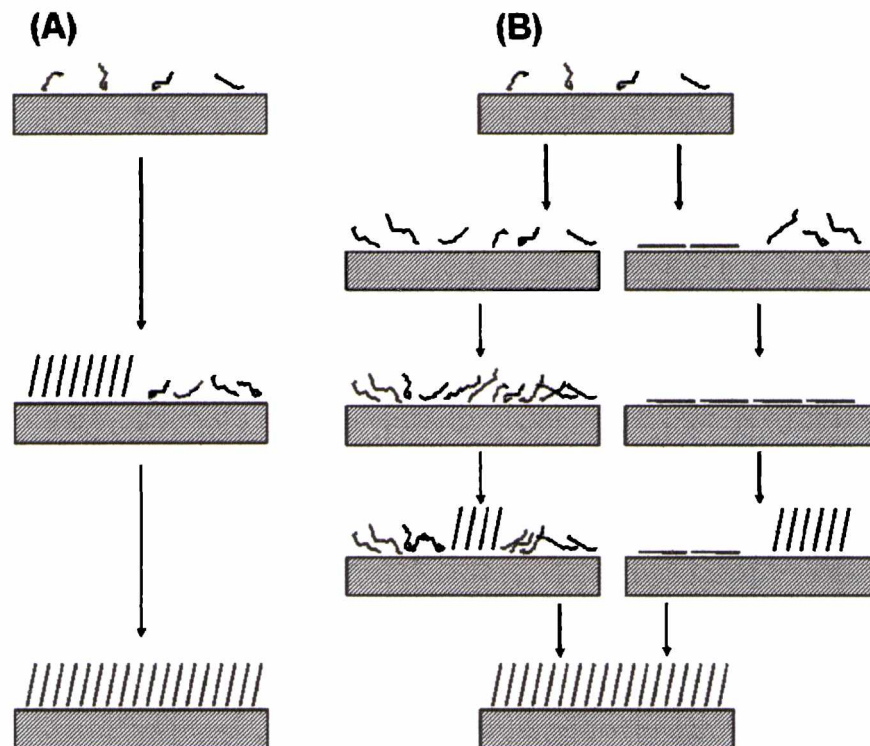


Figura 3.3. Esquema de las diferentes etapas involucradas en el autoensamblado de la monocapa dependiendo si este se lleva a cabo por debajo (A) o por encima (B) del punto triple (ver fig. 3.2.). Extraída y adaptada de la referencia [3.79].

A una temperatura por encima del punto triple (por ejemplo  $T_2$  en la figura 3.2) se lleva a cabo un proceso un poco más complejo, que se encuentra esquematizado en la figura 3.3(B). Cuando la fase vapor alcanza una cierta concentración superficial, comienzan a nuclearse y a crecer islas pertenecientes a una fase condensada de baja densidad. Esta fase puede ser una fase líquida bidimensional desordenada o una fase ordenada con una densidad menor que la correspondiente a la fase sólida. Un ejemplo de esto sería una fase constituida por moléculas

acostadas cuyo eje molecular se encuentra paralelo a la superficie. Eventualmente la fase vapor es completamente transformada en la fase condensada de baja densidad. A medida que la adsorción continúa, ocurre una segunda transición que involucra nucleación, crecimiento y coalescencia de islas de la fase sólida rodeadas por la fase condensada de baja densidad.

Desde el punto de vista experimental, el autoensamblado desde solución es la ruta tradicional para la preparación de SAMs. Para tal fin se han diseñado técnicas que implican la inmersión del sustrato, generalmente Au(111), en una solución milimolar o micromolar del alcanotiol en etanol o en hexano. Particularmente, en los autoensamblados en solución la limpieza del sustrato es difícil de controlar, lo cual en algunos casos puede tener gran impacto en la calidad de la monocapa. En el caso de los sustratos evaporados, donde las películas metálicas tienden a exhibir una orientación preferencial (111), el tamaño de los dominios ordenados y la densidad de defectos puede variar considerablemente. Por otra parte la limpieza de la solución de autoensamblado juega un rol importante en la calidad del autoensamblado, debido a que los tioles en solución son paulatinamente degradados para dar otras especies azufradas (por ej : sulfonatos) que si bien, se adsorben débilmente, interfieren en el proceso de ensamblado debido a que actúan como contaminantes de la superficie. Es así que, a pesar de ser finalmente desplazados del sustrato debido a la gran afinidad del alcanotiol por la superficie metálica, los contaminantes tienen impacto en la reproducibilidad en los resultados. Generalmente, lo sugerido para preservar la solución del alcanotiol es almacenarla en refrigerador. No obstante, al cabo de unos pocos días lo recomendable es desecharla y trabajar con soluciones frescas.

Diversos autores han encontrado que en la cinética de adsorción de las monocapas de alcanotioles existen diferentes escalas de tiempo<sup>[3,79]</sup>. Frecuentemente se ha encontrado que la primera etapa de adsorción resulta en un cubrimiento del 80-90% del cubrimiento final. Después de esta etapa que demanda algunos minutos, el crecimiento prosigue de un modo mucho más lento. En las últimas etapas del crecimiento se han encontrado un efecto de reorganización para el caso de docosanotiol depositado desde soluciones etanólicas estudiado por espectroscopía de estructura fina de absorción de rayos-X (NEXAFS, del inglés “*near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy*”). De acuerdo a estudios recientes realizados por generación de segundos armónicos (SHG, del inglés “*second harmonic generation*”) el proceso de autoensamblado comprende fundamentalmente tres etapas, cada una de las cuales posee su escala de tiempo y espectro vibracional característicos<sup>[3,79]</sup>. Bajo



este enfoque, la etapa más rápida es la asociada a la quimisorción de la cabeza azufrada. La segunda etapa comprende el desplegado de las cadenas carbonadas. Y el tercer y último paso está relacionado a la reorientación de los grupos terminales. Recientemente, Laibinis *et al.*<sup>[3.4]</sup> estudiaron mediante AFM el ensamblado de hexadecanotiol sobre Au(111). Estos encontraron que en la escala de tiempo de horas a días las islas de hexadecanotiol exhiben un proceso de coalescencia que conduce a la formación de un número menor de islas más grandes. Estudios de STM en tiempo real han encontrado para soluciones sumamente diluídas que en los estadios iniciales las moléculas se encuentran “acostadas”<sup>[3.79]</sup>. De acuerdo al modelo de Laibinis *et al.* esta fase inicial, donde las moléculas se encuentran recostadas, correspondería a un estado fisisorbido previo al estado quimisorbido donde las moléculas se encuentran orientadas verticalmente con su inclinación correspondiente.

No obstante, con el fin de cuantificar la cinética de adsorción de los tioles sobre las diferentes superficies, diferentes autores<sup>[3.88]</sup> han intentado describirla como primera aproximación de acuerdo a la ley de crecimiento de Langmuir que establece que la velocidad de crecimiento es proporcional al número de sitios:

$$\frac{d\Theta}{dt} = R(1 - \Theta) \quad [3.1]$$

donde  $\Theta$  es el cubrimiento y R es una constante. Esto da lugar a lugar a una simple ley de crecimiento,

$$\Theta = 1 - e^{-Rt} \quad [3.2]$$

donde, en el caso que haya un período de inducción ( $t_c$ ) para el crecimiento, la ley de crecimiento sería :

$$\Theta = 1 - e^{-R(t-t_c)} \quad [3.3]$$

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la ley de crecimiento de Langmuir es estrictamente válida para fenómenos de adsorción con bajas energías de interacción adsorbato-adsorbato. De acuerdo al modelo de Langmuir la velocidad de crecimiento está sólo determinada por el

número de sitios disponibles y no por posibles distribuciones de islas. Además no contempla la agregación limitada por difusión por parte del adsorbato. No obstante, la ley de crecimiento de Langmuir da buenos resultados cualitativos cuando se intenta describir estos sistemas a través de ella. La velocidad de la etapa inicial, que implica un proceso de rápida adsorción, disminuye al aumentar el largo de la cadena. Este comportamiento es independiente del tipo de solvente (polar o no polar), y puede ser relacionado al hecho de que la movilidad de las moléculas se ve reducida al aumentar el largo de la cadena. En lo respectivo a la concentración del alcanotiol, generalmente se observa un aumento monótono de la velocidad de adsorción con la concentración del tiol.

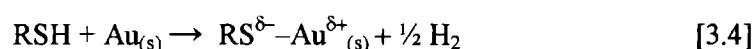
Un factor importante en el autoensamblado es la elección del solvente. Dannenber *et al.*<sup>[3.89]</sup> estudiaron el efecto del solvente de autoensamblado para el caso de solventes contiguos por alcanos lineales. Estos encontraron que la velocidad inicial de adsorción se veía modificada cuando se modificaba el largo de la cadena del alcano empleado. Para el caso de alcanos lineales de cadena larga, la velocidad de adsorción era significativamente menor que para el caso de alcanos de cadena corta. Esta observación tiene asidero puesto que la interacción de las moléculas del solvente (las cuales tienen que ser desplazadas por el tiol) con la superficie metálica es mayor cuando la cadena hidrocarbonada es más larga.

### 3.3. Monocapas de alcanotiolatos autoensambladas sobre superficies de Au(111)

La quimisorción de los átomos de azufre de los alcanotioles sobre la superficie de Au(111) conduce a su autoensamblado. La densidad de cabezas azufradas promueve el acercamiento de las cadenas carbonadas unas con otras causando el ordenamiento de las cadenas, “congelando” así la entropía configuracional que normalmente funde las cadenas libres a temperatura ambiente. El grado de interacción dentro de la película superficial aumenta con la densidad de moléculas dentro de la monocapa autoensamblada y la longitud de la cadena carbonada, de manera que para  $n > 6$ , los grupos terminales poseen un orden sustancial en la interface aire-monocapa. Las monocapas autoensambladas sobre Au(111) son

generalmente robustas resitiendo diferentes medios medianamente agresivos tales como los entornos ácidos, alcalinos o solventes orgánicos.

En ausencia de agentes oxidantes, el mecanismo propuesto para la quimisorción de los alcanotioles sobre el Au es :



En la reacción 3.4 se detalla la polarización presente en el enlace S–Au luego de la quimisorción. Una cierta carga negativa ( $\delta^-$ ) permanece remanente en el átomo de azufre que está unido a la superficie de Au ( $\delta^+$ ). El fuerte carácter electronegativo de la cabeza azufrada ha sido confirmado mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos–X por diferentes autores<sup>[3.19,3.31]</sup>. Es por esto que, a las monocapas de alcanotioles, muchas veces se las menciona como monocapas autoensambladas de *alcanotiolatos* con el fin de hacer referencia a que la cabeza azufrada ha perdido el hidrógeno del grupo mercaptano (–SH) y se encuentra coordinada a la superficie metálica, de acuerdo a la reacción 3.4. En el transcurso de la presente Tesis, se hará mención de las monocapas autoensambladas indistintamente como alcanotioles o alcanotiolatos. No obstante, se debe tener en cuenta que cuando se hace referencia a *alcanotioles* o *alcanotiolatos* en solución, en estos casos si se hace referencia a especies protonadas (–SH) ó aniónicas (–S<sup>–</sup>), respectivamente. La reacción 3.4 está avalada por diversas consideraciones termodinámicas<sup>[3.11]</sup>. La energía libre de Gibbs de la unión S–Au es del orden de –170kJ/mol, la ruptura de la unión S–H requiere +347 kJ/mol y la formación de la unión H–H genera –436 kJ/mol. De este modo habría un cambio de energía libre de Gibbs molar asociado a la producción del adsorbato de acuerdo a la reacción 3.4, de 82 kJ/mol.

Varios sistemas han sido utilizados para formar SAMs. Sin embargo, el sistema modelo utilizado para tales estudios ha sido, sin lugar a dudas, el de los tioles sobre Au(111). En el caso de los alcanotioles quimisorbidos sobre Au(111) las moléculas que conforman la monocapa presentan una orientación que no es exactamente perpendicular a la superficie. Estas poseen un ángulo de inclinación con respecto a la normal a la superficie, como así una dirección de inclinación y un ángulo de rotación. En principio, la cadena carbonada no necesita estar completamente extendida, sino que las cadenas pueden estar torcidas o

presentar defectos *gauche* (fig. 3.4), con lo cual diferentes cadenas carbonadas pueden tener diferentes estados conformacionales

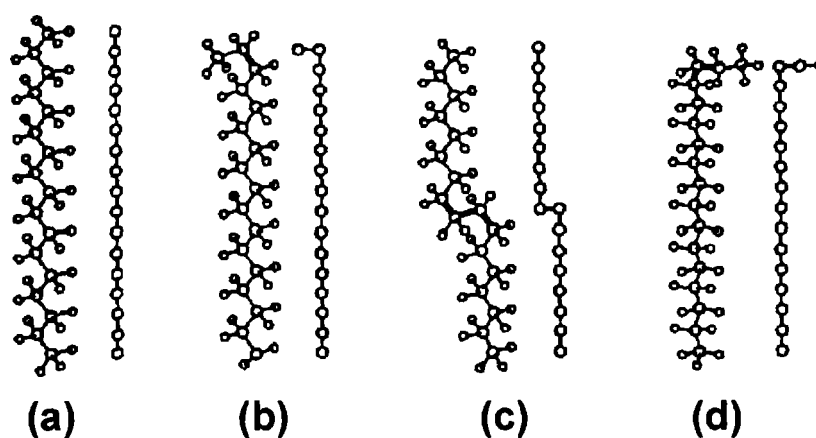


Figura 3.4. Esquemas de las diferentes conformaciones en las que se pueden encontrar las cadenas hidrocarbonadas (a) toda la cadena en configuración "trans" (b) configuración "gauche" en el extremo de la cadena (c) formación de un "recodo" en medio de la cadena (d) configuración "doble gauche" en los extremos de la cadena.

La convención usual para definir la orientación de la monocapa autoensamblada está ilustrada en la figura 3.5, en la cual en ángulo de inclinación,  $\beta$ , es la rotación del eje de la cadena con respecto a la normal a la superficie. El ángulo de torsión,  $\gamma$ , describe la rotación azimutal del plano C–C–C del plano establecido por el eje de la cadena y la norma a la superficie. Una tercer cantidad,  $\alpha$ , se refiere al ángulo polar de la unión S–C con respecto a la normal a la superficie. El diagrama de la figura 3.5 muestra que  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son interdependientes, dados  $\alpha$  y  $\beta$  es posible calcular  $\gamma$  suponiendo una conformación *trans* a lo largo de toda la cadena hidrocarbonada. La estructura de las cadenas metilénicas ha sido examinada cuidadosamente por diversos autores mediante espectroscopía infrarroja y espectroscopía Raman, entre otras<sup>[3,88]</sup>. Existe un consenso general en lo referente a que las cadenas se encuentran extendidas, inclinadas con respecto a la normal y en su configuración *trans*. Aumentando el largo de la cadena de 9 a 21 átomos de carbono el espesor de la película aumenta linealmente aproximadamente 0,15 nm por grupo metilénico.

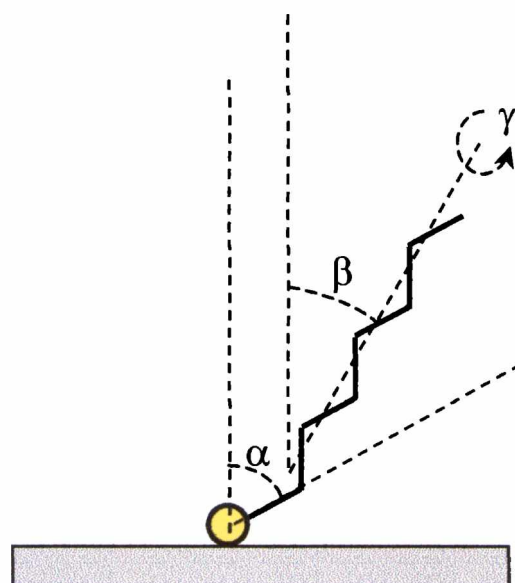


Figura 3.5. Esquema simplificado de la molécula organoazufrada coordinada sobre la superficie metálica. En el esquema se detallan los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  utilizados comúnmente para describir la orientación de la monocapa autoensamblada sobre el sustrato.

El ángulo de rotación medido para alcanotioles de cadena larga es de aproximadamente  $52^\circ$ , implicando que el ángulo de enlace Au-S-C es cercano a los  $120^\circ$ . Este valor es cercano al óptimo para un átomo de azufre con una hibridación  $sp^2$ . Es notable destacar que la densidad de las cadenas, determinada por la distancia S-S, es similar al espaciado de las cadenas polimetilénicas en alcanos cristalinos. Con esta densidad superficial, las cadenas son forzadas a inclinarse para maximizar las interacciones cadena-cadena, estabilizando así el ensamblado de la monocapa mediante la disminución de la energía libre de la estructura.

### 3.3.1. Preparación de la monocapa autoensamblada sobre el sustrato de Au(111).

Tal como se ha discutido anteriormente, el concepto de autoensamblado explota el fuerte enlace de un grupo funcional de la molécula al sustrato, y permite en principio la preparación tanto desde solución como desde fase vapor<sup>[3,90]</sup>. Además de la naturaleza química del sustrato otro factor relevante es la cristalinidad y calidad del mismo. Los sustratos monocristalinos son utilizados frecuentemente para estudios vinculados a las

ciencias de superficies. Sin embargo, en muchos casos son utilizadas con éxito películas de Au evaporadas sobre vidrio previamente modificado con una capa delgada de cromo. En este caso, el cromo es utilizado para promover la adhesión de la película de Au al sustrato de vidrio. La preparación del sustrato implica que, luego de la evaporación donde se obtiene una película uniforme con un tamaño de grano cercano a los 20nm, la misma es recocida en llama de hidrógeno hasta incandescencia durante 20 segundos. Este procedimiento promueve el sinterizado de los granos generándose dominios con orientación preferencial con tamaños del orden de algunas micras. Estas películas son utilizadas como sustratos económicos y reproducibles para estudios de autoensamblado de alcanotioles sobre Au(111) en lugar de monocristales de Au(111). Tal como puede observarse en la imagen de STM (fig 3.6), estos dominios presentan terrazas altamente ordenadas con escalones de altura monoatómica. El estudio a escala atómica de estas terrazas muestran que estas están conformadas efectivamente por caras de Au con índice de Miller (111).

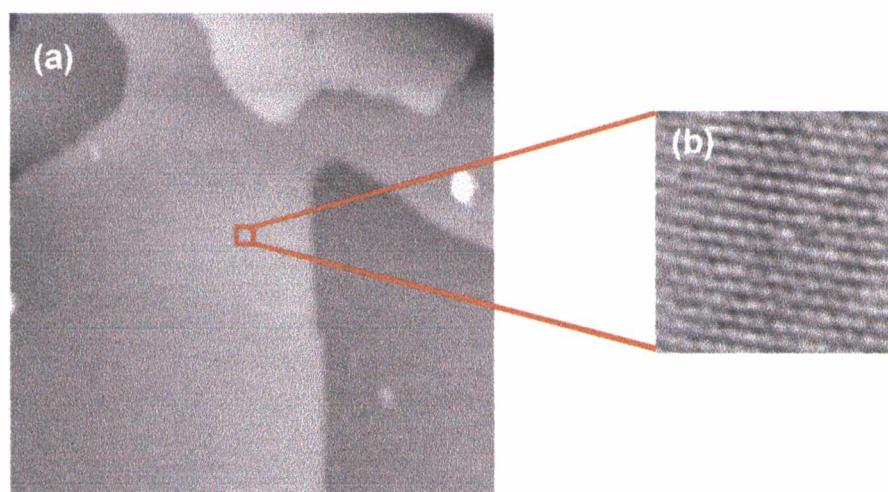


Figura 3.6. Imágenes STM (a) 220 x220 nm<sup>2</sup> (b) 3 x 3 nm<sup>2</sup> de la superficie de Au obtenida luego de recocer la película de Au evaporada con llama de H<sub>2</sub>.

Luego, el autoensamblado de la monocapa se lleva cabo sumergiendo los sustratos evaporados recocidos en una solución del tiol por el lapso de algunas horas (8–12 h.). Generalmente, en el caso del Au como sustrato, se emplea etanol absoluto (anhidro) como solvente de autoensamblado. En la presente Tesis, las soluciones de tioles empleadas para el autoensamblado presentaron concentraciones del orden de 1–5 mM.

### 3.3.2. Caracterización de las monocapas autoensambladas de alcanotiolatos sobre Au(111).

En el caso de la presente Tesis, la caracterización estructural de estos sistemas bidimensionales ha sido llevada a cabo mediante microscopía de barrido túnel (STM). Los alcanotioles están completamente saturados y, desde un punto de vista químico, son compuestos relativamente sencillos, por lo tanto estos representan un sistema atractivo dentro de la amplia familia de tioles. Para el estudio estructural de las monocapas autoensambladas, una técnica ampliamente utilizada ha sido la microscopía de barrido túnel<sup>[3.8, 3.21]</sup>. Sin embargo, la interpretación de los datos obtenidos mediante STM no es tan sencilla, puesto que no existe una teoría acabada que describa como la corriente túnel circula a través de una película aislante. A pesar de que en los últimos años se han llevado a cabo numerosos estudios estos no explican que ocurre cuando la punta del STM se aproxima a la superficie de Au cubierta con una película que presenta propiedades aislantes<sup>[3.24]</sup>. No obstante, diversos experimentos publicados recientemente en la literatura han ayudado a descartar algunas teorías y a reforzar (y/o refinar) otras. Tal como se comentó anteriormente, la probabilidad túnel, y por ende la corriente túnel ( $I$ ) hacia una superficie depende exponencialmente de la proximidad ( $s$ ) de la punta metálica a la superficie conductora. La corriente túnel es el parámetro que el experimentalista generalmente utiliza para cambiar la distancia entre la punta y la superficie metálica. En el caso de los alcanotioles sobre Au, altas corrientes túnel ( $\sim \ln A$ ) sitúan la punta dentro de la monocapa, promoviendo el desorden de ésta<sup>[3.21]</sup>. Lógicamente existe una condición túnel de manera de situar la punta fuera de la SAM. En la práctica esta corriente puede ser tan pequeña que inclusive no puede ser diferenciada del ruido instrumental. El proceso túnel entre la punta metálica y el substrato a bajas corrientes túnel podrían ser moduladas por la organización de momentos dipolares locales o los orbitales moleculares de la fase orgánica.

Una inspección topográfica mediante STM, a baja resolución, de la superficie del Au(111) luego de autoensamblar el tiol muestra la subsistencia de los rasgos característicos (terrazas y escalones) de la superficies evaporadas de Au con orientación preferencial (111).

Esta apreciación es razonable puesto que la monocapa es homogénea en espesor y cubrimiento a lo largo de la monocapa. Sin embargo, luego de ensamblar el tiol se observan depresiones monoatómicas<sup>[3.24]</sup> distribuidas aleatoriamente a lo largo de la superficie (fig 3.7). Estas depresiones son, en promedio, de unos pocos nanómetros de diámetro y en su interior también se encuentran arreglos ordenados de alcanotioles, de acuerdo a investigaciones realizadas por Michel *et al.*<sup>[3.21]</sup> Es por esto que se concluye que estas depresiones no son defectos en la monocapas sino agujeros en el Au que podrían ser originados a través de un proceso de corrosión o reconstrucción de la superficie de Au causada por la adsorción de las moléculas organoazufradas. En muchos casos se ha demostrado que la densidad de estas depresiones sobre la superficie del Au(111) se ve afectada por la concentración del tiol en la solución de autoensamblado.

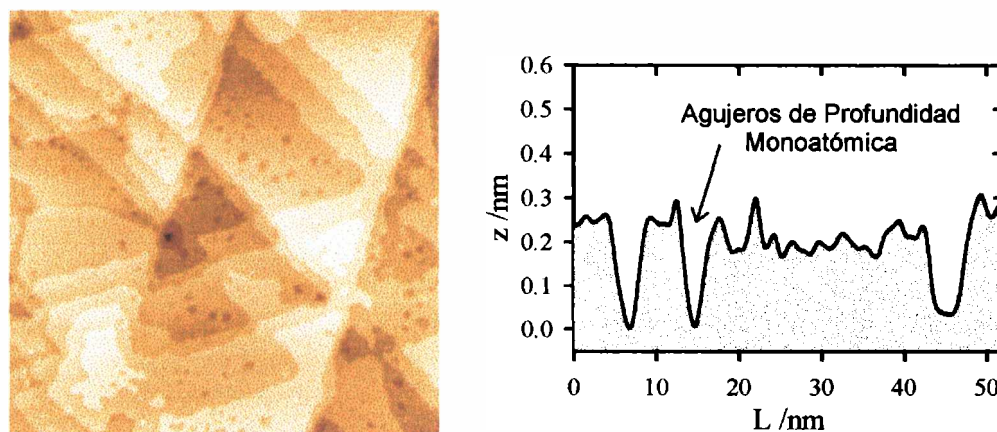


Figura 3.7. Imagen STM ( $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ) de una superficie de Au(111), con su sección transversal, luego de autoensamblar sobre ésta una monocapa de propanotiol.

En el transcurso de la presente Tesis se hará hincapié, básicamente, en las fases bidimensionales que presentan los alcanotioles a recubrimiento completo. Tal como era de esperarse, el cubrimiento completo corresponde a la fase con el más alto grado de empaquetamiento posible. Los estudios iniciales<sup>[3.28]</sup> acerca de la estructura de los alcanotioles sobre Au(111) elucidaron que dichas moléculas se encuentran formando una fase bidimensional  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (léase raíz de tres por raíz de tres rotada treinta grados) denominada de acuerdo a las reglas de la nomenclatura de cristalografía superficial. A su vez, se ha demostrado mediante difracción de átomos de baja energía (LEAD, del inglés “*low-energy atom diffraction*”) que esta fase superficial presenta un alto orden cristalino<sup>[3.90]</sup>. La



fase  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (fig.3.8a) corresponde a un espaciado molécula–molécula de 0,499 nm y a un área por molécula de  $21,6 \text{ \AA}^2$ . Sin embargo, en la proyección sobre un plano bidimensional se esperaría un área de  $18,4 \text{ \AA}^2$  para una cadena hidrocarbonada derecha. Bajo la suposición de que las moléculas se encuentran densamente empaquetadas, esta diferencia muestra que el eje de la molécula se encuentra inclinado con respecto a la normal ( $\beta$ ) aproximadamente  $32^\circ$ , siendo este dato consistente con la información extraída de experimentos realizados utilizando espectroscopía infrarroja.

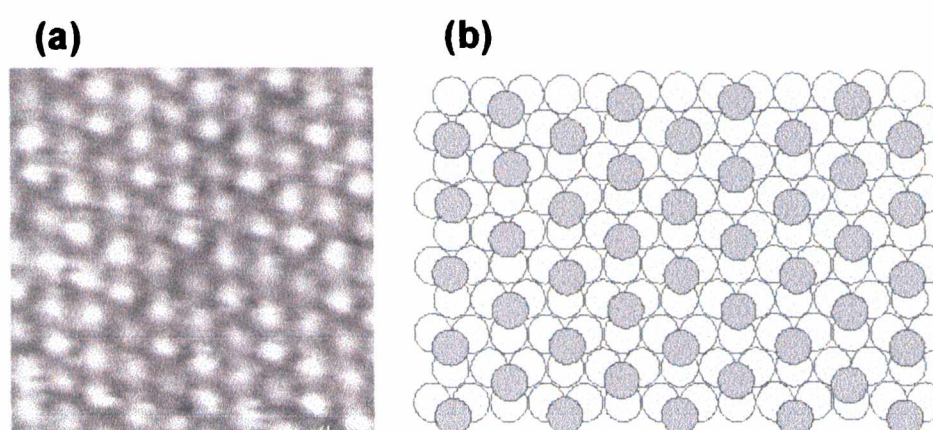


Figura 3.8. (a) Imagen STM ( $4 \times 4 \text{ nm}^2$ ) de la fase bidimensional  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  formada por una monocapa de hexanotiol autoensamblada sobre una superficie Au(111). (b) Esquema de la estructura  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Los círculos blancos representan los átomos de Au y los círculos grises representan el átomo de azufre de la molécula organoazufrada. La elección de los sitios de adsorción del alcanotiol ha sido arbitraria.

En la figura 3.8b se encuentra esquematizada una red representado la fase  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$  en donde los átomos de azufre se encuentran localizados sobre sitios “hueco” del sustrato de Au. Es necesario, destacar que esta red fue esquematizada con el fin de comparar el arreglo (y cubrimiento) formado por los átomos de azufre de la molécula del tiol sobre la superficie de Au(111), y no para representar la coordinación real que presentan los alcanotioles sobre la superficie de Au(111). De hecho, en la actualidad existe una considerable controversia acerca de la naturaleza de los sitios del Au(111) que se encuentran involucrados en la adsorción del alcanotiol. Diferentes autores<sup>[3,25,3,91,3,92]</sup> realizando experimentos con radiación sincrotrón han concluido que los sitios de coordinación son exclusivamente los sitios “tope”. Sin embargo, Hara *et al.*<sup>[3,22]</sup> utilizando espectroscopia de pérdida de energía electrónica

(HREELS, del inglés “*high-resolution electron energy loss spectroscopy*”) demostraron, para el autoensamblado de alcanotioles ( $n = 2-16$ ), la existencia de una considerable multiplicidad de sitios de adsorción. Los resultados referentes a la multiplicidad de sitios de adsorción, obtenidos por Hara *et al.*, fueron corroborados por Grunze *et al.*<sup>[3,19]</sup> empleando espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X de alta resolución (HR-XPS, del inglés “*high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy*”). Por lo tanto, la naturaleza de los sitios de adsorción en la estructura  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  permanecen bajo discusión. Por otra parte, mediante la implementación de diversas técnicas experimentales tales como LEAD ó STM se ha demostrado la existencia de una superred de la estructura  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Esta se encuentra representada por una celda unidad rectangular de dimensiones  $1\text{nm} \times 0,86\text{nm}$ , denominándosele comúnmente como la red  $c(4 \times 2)$ . En la figura 3.9 puede observarse una imagen STM de una red  $c(4 \times 2)$  correspondiente al autoensamblado de hexanotiol sobre Au(111).

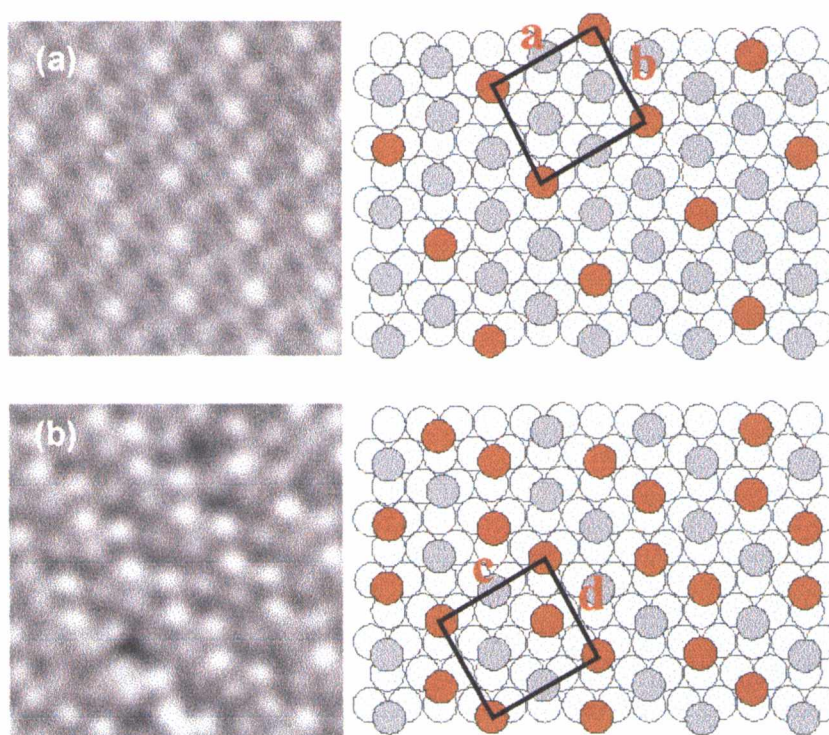


Figura 3.9. Imágenes STM ( $4 \times 4 \text{ nm}^2$ ) de monocapas de hexanotiol autoensambladas sobre Au(111) en donde se observan las diferentes fases bidimensionales denominadas  $c(4 \times 2)$  (a) rectangular y (b) zig-zag. Cada imagen se encuentra acompañada de su respectivo esquema descriptivo ( $a = c = 1,0 \text{ nm}$ ;  $b = d = 0,87 \text{ nm}$ ).

Debe notarse que, mientras la estructura  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  es fácilmente entendible en base a consideraciones de empaquetamiento, la formación de la superred no es tan obvia. Esta superred ha sido observada por diferentes autores para alcanotioles de diferente longitud de cadena<sup>[3.23, 3.93]</sup>. La interpretación, dada en base a los estudios llevadas a cabo mediante STM, sugiere una variación de altura debido a los puntos brillantes y menos brillantes presentes en las imágenes STM<sup>[3.23]</sup>. Una explicación para el origen de esta superred ha sido encontrada recientemente en base a información obtenida a través experimentos de espectroscopía IR. Los datos IR sugieren que existen al menos dos tipos diferentes de moléculas en la celda unidad, las cuales se encuentran en diferentes orientaciones, o sea con ángulos de rotación cercanos a los  $90^\circ$ <sup>[3.90]</sup>.

#### 3.4. Monocapas autoensambladas de alcanotiolatos sobre superficies de Ag(111).

Cuando uno se refiere a las monocapas de alcanotioles autoensambladas sobre Ag(111) es inevitable realizar una comparación con aquellas formadas sobre Au(111). Esto es como consecuencia de que la Ag y el Au además de ser isoelectrónicos poseen tamaños similares<sup>[3.35]</sup>. Sin embargo, a pesar de estas similitudes entre los sustratos, las monocapas de alcanotioles formadas sobre estos guardan significativas diferencias<sup>[3.40, 3.41]</sup>. Una de las diferencias más destacables se encuentra asociada al hecho de que el ángulo de inclinación de las moléculas organoazufradas sobre la Ag(111) es considerablemente menor que el hallado sobre Au(111)<sup>[3.35]</sup>. Un gran número de estudios espectroscópicos realizados por diversos autores ha mostrado que los alcanotioles autoensamblados sobre Ag(111) poseen un ángulo de inclinación de  $13^\circ$  en contraste con los  $30^\circ$  obtenidos para los mismos alcanotioles sobre Au(111)<sup>[3.88, 3.90]</sup> (fig. 3.10).

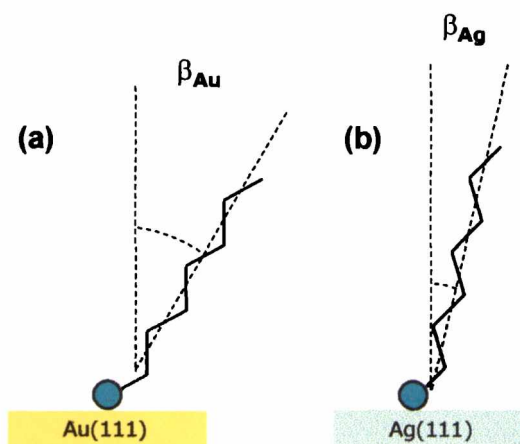


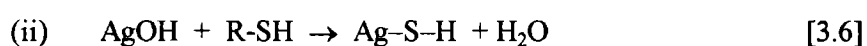
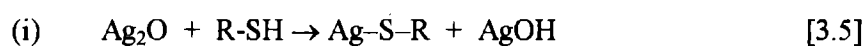
Figura 3.10. Esquema de la molécula de alcanotiol adsorbida sobre las superficies de (a) Au(111) y (b) Ag(111). En la figura se detallan los ángulos de inclinación ( $\beta$ ):  $\beta_{Au} \sim 30^\circ$ ,  $\beta_{Ag} \sim 13^\circ$ .

Estas diferencias en el ángulo de inclinación de la monocapa evidencian la diferente naturaleza del enlace S–Me para el caso de la Ag y el Au, en congruencia con información derivada de espectroscopia de fotoelectrones de rayos–X<sup>[3.31, 3.38]</sup>, donde claramente se ha demostrado que el enlace S–Ag posee un mayor carácter iónico que el correspondiente al enlace S–Au. Por otra parte, Pemberton *et al.*<sup>[3.33]</sup> argumentaron en base a los corrimientos de frecuencia Raman que la interacción S–Ag es de naturaleza más iónica que el enlace S–Au. Intuitivamente, es posible visualizar esta diferencia en los enlaces considerando las diferencias en las polarizabilidades del Au y la Ag. El átomo de Au se espera que sea más polarizable que la Ag, puesto que posee 32 electrones adicionales asociados con él. Por lo tanto, es probable que la unión S–Au posea un alto grado de carácter covalente la cual, sumada al enlace relativamente fuerte, esté además restringida direccionalmente debido a la simetría de los orbitales enlazantes como consecuencia de la hibridización del átomo de azufre<sup>[3.88]</sup>.

Los datos de NEXAFS<sup>[3.90]</sup> confirman que en el caso de Ag la cadena carbonada juega un rol importante en determinar el ángulo Ag–S–C, de modo consistente con la idea de que la unión S–Ag es menos covalente (más iónica). Extendiendo aún más este argumento, es posible pensar que la quimisorción de los alcanotioles sobre Cu resulte en una unión S–Cu aún más iónica que la correspondiente a la Ag, dado que el Cu es un átomo mucho más “duro” que la Ag. La diferencia en los valores de  $\alpha$  (fig 3.5) obtenidos para octanotiol sobre Ag y Cu confirman que un aumento en la ionicidad del enlace S–Cu reduce el costo

energético para distorsionar la dirección del enlace previamente impuesta por la hibridización  $sp^2$  del S<sup>[3.90]</sup>.

Si bien en muchos estudios el autoensamblado de los alcanotioles sobre Ag(111) se han llevado a cabo en condiciones de ultra–alto vacío, una vía alternativa sumamente sencilla que ha sido ampliamente utilizada es el autoensamblado en solución. Tal como en el caso del Au, se realiza el autoensamblado del alcanotiol mediante la inmersión del sustrato de Ag(111) en una solución diluida de las moléculas organoazufradas. No obstante, existe una potencial desventaja del autoensamblado de los alcanotioles sobre Ag mediante este método. La alta reactividad de los sustratos de Ag frente al oxígeno y a otros contaminantes, puede interferir sensiblemente en la formación de la monocapa autoensamblada<sup>[3.39]</sup>. Mediante experimentos de XPS y NEXAFS en función del tiempo de inmersión, Grunze *et al.*<sup>[3.39]</sup> obtuvieron un modelo para el autoensamblado de alcanotioles de cadena larga sobre superficies de Ag policristalinas que se encontraban levemente oxidadas y contaminadas. Según estos autores, la adsorción inicial conduce a un estado fisisorbido sobre la superficie oxidada. En una segunda etapa se produce la reducción del óxido superficial debido a una reacción del óxido con los alcanotioles la cual conduce a la creación de sitios activos para la formación del tiolato de plata. De acuerdo a los resultados obtenidos por estos investigadores<sup>[3.39]</sup>, un aumento en el cubrimiento de oxígeno en la superficie promueve un significativo aumento en la velocidad de formación del tiolato de plata, el cual podría ser explicado por un efecto autocatalítico. Estos resultados obtenidos por Grunze *et al.*<sup>[3.39]</sup> sugieren un rol activo del óxido superficial en la formación de la monocapa del alcanotiolato que puede ser representado por la secuencia de reacciones:



El mecanismo propuesto por Grunze *et al.* sugiere que la moléculas organoazufradas se van agregando a lo largo de los bordes de las islas ordenadas de alcanotiolatos previamente formadas. La razón para sugerir este mecanismo donde los perímetros poseen una alta probabilidad de reacción se debe a que por interacciones de van der Waals las moléculas fisisorbidas pueden ser atraídas hacia las islas ordenadas. Además la reacción de un

alcanotiol con la superficie de Ag oxidada en el perímetro de la isla produciría especies AgOH, las cuales pueden ser posteriormente reducidas en una etapa fuertemente exotérmica produciendo agua. Es así que es posible observar dominios de alcanotiolatos altamente ordenados desde los primeros estadios de la formación de la película molecular, en claro contraste con el autoensamblado de alcanotiolatos sobre el Au donde solo cerca del cubrimiento de saturación se observa un alto de orden en la monocapa<sup>[3, 28]</sup>.

#### 3.4.1. Preparación de la monocapa de alcanotiol sobre Ag(111).

El sustrato de Ag(111) utilizado fue preparado mediante evaporación de Ag sobre vidrio (AF Berliner Glass) previamente cubierto con una película de Cr de 1–3 nm de espesor de manera de promover la adhesión de la película de Ag depositada. El espesor de la película de Ag evaporada fue de aproximadamente 200nm. Una vez evaporada, la película de Ag fue recocida en atmósfera de hidrógeno durante 30 minutos a 300°C. En la figura 3.11 se puede observar una imagen de STM *ex-situ* de una película de Ag recién recocida, donde se pueden observar terrazas de altura monoatómica. Estas presentan, de acuerdo a la imagen STM de resolución atómica adquirida sobre una de las terrazas, índices de Miller (111). Cabe destacar que, si bien la Ag es un metal medianamente reactivo, existen pruebas experimentales de que una superficie “fresca” de Ag puede permanecer expuesta al aire durante al menos una hora sin formar óxidos superficiales. Este resultado ha sido corroborado por White *et al.*<sup>[3,94]</sup>, mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS), para el caso de películas evaporadas de Ag. En el caso de la imagen de resolución atómica de la figura 3.11, el tiempo de adquisición de la imagen STM fue inferior a los treinta minutos luego de retirada la muestra del horno de hidrógeno.



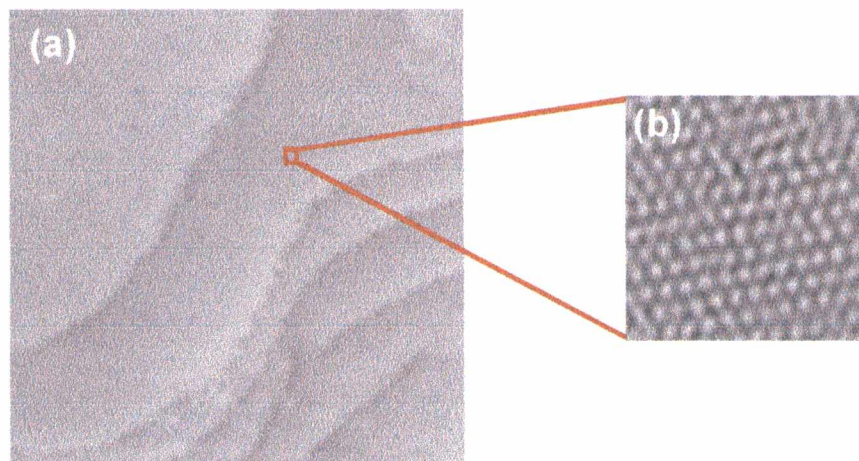


Figura 3.11. Imágenes STM, (a) 220 x 220 nm<sup>2</sup> (b) 3 x 3 nm<sup>2</sup>, de la superficie de Ag obtenida luego de recocer la película evaporada de Ag en atmósfera de hidrógeno.

Luego de ser recocidos, los sustratos de Ag fueron inmediatamente sumergidos durante 15–20 horas en soluciones metanólicas 5mM de los respectivos tioles. Una vez transcurrido el tiempo de incubación y autoensamblado, los sustratos fueron enjuagados copiosamente con metanol y luego sumergidos durante 1 hora en metanol puro para eliminar las multicapas que se pudieran haber formado en el prolongado período de autoensamblado.

#### 3.4.2. Caracterización de la monocapa autoensamblada sobre Ag(111)

Una vez formada la monocapa autoensamblada de alcanotioles, la misma fue caracterizada mediante microscopía de barrido de efecto túnel (STM) operando al aire. Debido a que la superficie de Ag se encontraba pasivada por la monocapa autoensamblada de dodecanotiol fue posible observarla mediante STM *ex-situ* sin riesgo de oxidación. Si bien Pemberton *et al.*<sup>[3.33]</sup> señalaron que las monocapas de alcanotioles sobre Ag pueden ser degradadas en pocos días si son expuestas al aire, nuestra caracterización mediante STM de las monocapas siempre se llevó a cabo utilizando muestras recién preparadas. Las imágenes STM *ex-situ* de las superficies de Ag(111) cubiertas con monocapas autoensambladas de dodecanotiol muestran, a baja resolución, arreglos ordenados de moléculas además de agujeros monoatómicos (fig.3.12a). Este rasgo característico, correspondiente a la formación de agujeros monoatómicos, ya ha sido detallado para el caso de los alcanotioles

autoensamblados sobre superficies de Au. A alta resolución, las imágenes de STM de los dominios ordenados (fig. 3.12b), muestran una red hexagonal inconmensurada con  $d = 0,46 \pm 0,01 \text{ nm}$ <sup>[3.36]</sup>. Este resultado puede ser interpretado en base a resultados obtenidos por diversos autores que han estudiado las fases superficiales del S<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y CH<sub>3</sub>SH quimisorbidos sobre Ag(111)<sup>[3.30, 3.32]</sup>. En estos casos, la red superficial obtenida es la comúnmente denominada  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$  de acuerdo a la nomenclatura de cristalografía superficial. El espaciado entre átomos de azufre es de 0,441 nm, la cual es una distancia 1% menor al espaciado de red del  $\gamma$ -Ag<sub>2</sub>S masivo (0,443nm)<sup>[3.30]</sup>.

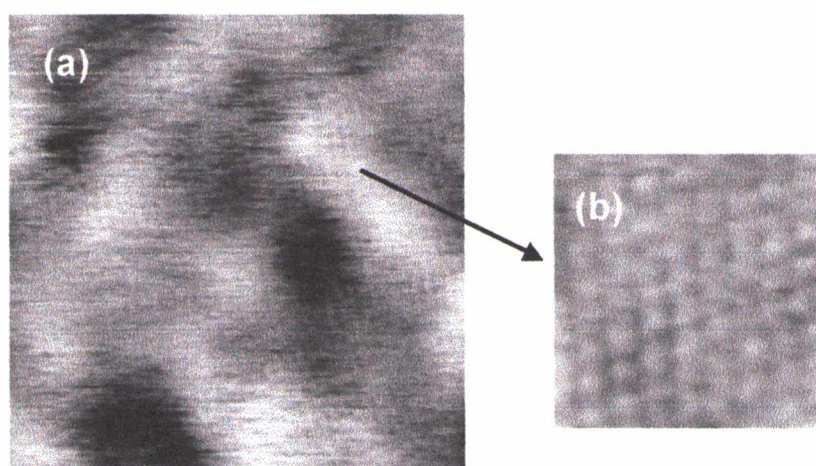


Figura 3.12. (a) Imagen STM (15 x 15 nm<sup>2</sup>) de una terraza de Ag(111) cubierta por dominios autoensamblados de dodecanotiol. Las regiones oscuras corresponden a agujeros de profundidad monoatómica. (b) Imagen STM (5 x 5 nm<sup>2</sup>) mostrando la red  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$  formada por las moléculas de dodecanotiol autoensambladas sobre la superficie de Ag(111).

Según datos de STM reportados por Rabe y Heinz<sup>[3.30]</sup> los alcanotioles de cadena corta se ensamblan sobre Ag(111) formando una estructura superficial cuya distancia entre vecinos más próximos es de 0,44 nm. Esta estructura se asemeja a la fase bidimensional conmensurada formada por el sulfuro quimisorbido sobre la Ag(111) y que comúnmente se denomina  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ .



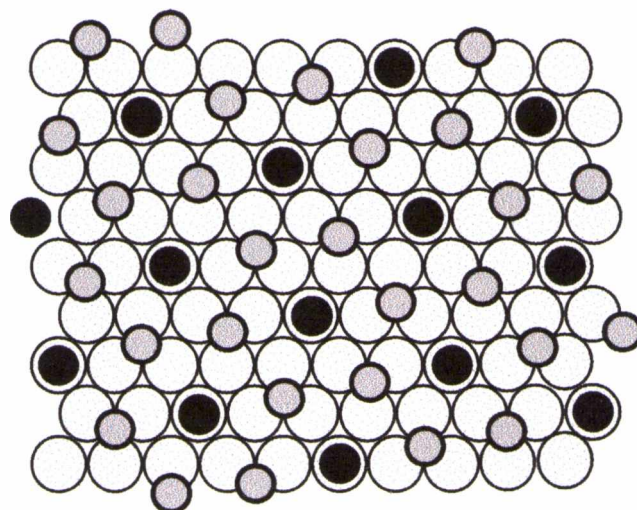


Figura 3.13. Esquema de la red  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$  formada por los alcanotioles autoensamblados sobre superficies de Ag(111). Los círculos blancos corresponden a los átomos de Ag. Los círculos grises y negros corresponden a los azufres de las moléculas organoazufradas en diferentes sitios de coordinación.

Por lo tanto, todo indica que para alcanotioles de cadena larga la estructura superficial es algo diferente de la estructura observada para alcanotioles de cadena corta. Esta diferencia podría provenir de las interacciones de van der Waals entre las cadenas hidrocarbonadas de los alcanotioles. Por otra parte, el pronunciado carácter iónico de la unión S–Ag puede debilitar significativamente las uniones Ag–Ag del sustrato subyacente. Bajo esta perspectiva, Dhirani *et al.*<sup>[3.32]</sup> propusieron que inicialmente tanto los tioles de cadena larga como de cadena corta se quimisorben inicialmente de acuerdo a la estructura  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$  (fig.3.13), considerando que en un primer instante la interacción sustrato–adsorbato predomina sobre la interacción adsorbato–adsorbato, aún para alcanotioles de cadena larga. Sin embargo, cuando la monocapa alcanza un determinado cubrimiento, las interacciones de van der Waals entre cadenas carbonadas fortalecen la interacción adsorbato–adsorbato. Esto promueve que para cadenas largas haya un mayor registro ente cadenas, introduciendo distorsiones en la red  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$  inicial. Este modelo de Dhirani *et al.* proponiendo para alcanotioles largos sobre Ag(111) una red  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$  distorsionada como consecuencia de la influencia de las fuerzas laterales cohesivas de las cadenas carbonadas adyacentes fue corroborado por Rieley *et al.*<sup>[3.34]</sup> utilizando técnicas de ondas estacionarias de rayos X de incidencia normal (NIXSW, del inglés “*normal incidente X-ray standing waves*”).

### 3.5. Monocapas de alcanotiolatos autoensambladas sobre superficies de Cu

El cobre, al igual que la plata, es isoelectrónico con el Au, pero el parámetro de red es significativamente menor que el de estos (0,361 nm vs 0,408 nm). Si se supone que la estructura superficial es ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ), esto conduciría a un área superficial de  $17A^2$  por sitio molecular, lo cual es un área muy pequeña para las dimensiones moleculares de los tioles<sup>[3.90]</sup>. Para el caso de los alcanotioles sobre Cu, los espectros IR que se han reportado recientemente son bastante similares a los de los alcanotioles sobre Ag<sup>[3.88]</sup>, sugiriendo un ángulo de inclinación similar entre el Cu y la Ag ( $\beta \approx 12^\circ$ ). Esto fue confirmado por estudios recientes realizados utilizando NEXAFS para varios largos de cadena ( $n = 6, 8$  y  $12$ ).

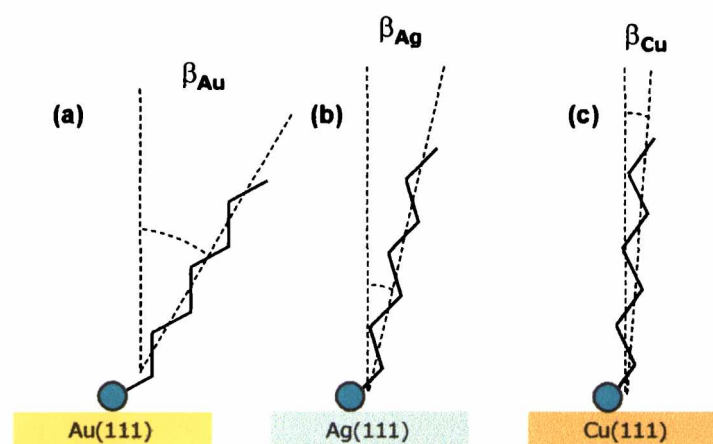


Figura 3.14. Esquema comparativo de las diferentes inclinaciones que presenta la molécula de alcanotioles sobre las superficies de : (a) Au(111), (b) Ag(111) y (c) Cu(111). Los ángulos de inclinación ( $\beta$ ) son indicados:  $\beta_{Au}$ : ~30°,  $\beta_{Ag}$ : ~15°,  $\beta_{Cu}$ : ~5°.

Sin embargo, mediante NEXAFS se ha podido comprobar que el ángulo de inclinación del octanotiol sobre el Cu(111) no es exactamente idéntico al de la Ag(111)<sup>[3.34, 3.50]</sup>, sino que

el ángulo polar ( $\alpha$ ) de la unión S–C con respecto a la normal a la superficie es diferente ( $23^\circ$ ). A su vez, Nemetz *et al.* han encontrado un ángulo de inclinación para los alcanotioles autoensamblados sobre Cu del orden de los  $5^\circ$ <sup>[3.95]</sup> (fig. 3.14).

Las monocapas autoensambladas de alcanotioles sobre Cu(111) han sido estudiadas mayormente en ultra–alto vacío debido a que el Cu se oxida fácilmente, cuando es expuesto al aire. Los experimentos de NIXSW llevado a cabo por Rieley *et al.*<sup>[3.50]</sup> demuestran que el autoensamblado de alcanotioles sobre superficies de Cu(111) promueven una pronunciada reconstrucción de la primer capa de átomos de la superficie de Cu(111). En el caso de la Ag(111) la predominancia de las interacciones cadena–cadena conducen de una red ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19.1° distorsionada, sin embargo la aplicación de conceptos similares no ha sido adecuada para explicar la quimisorción alcanotioles sobre Cu(111), puesto que debido al reducido tamaño de la red de Cu, con respecto a la Ag, las moléculas estarían mucho más cerca con una distancia de separación S–S de 0,391 nm. Puesto que en el polietileno cristalino el espaciado entre cadenas es de 0,445 nm, es muy que improbable la red ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19.1° sea la estructura adoptada por la monocapa del alcanotiol sobre el Cu(111). Así, como en el caso de los alcanotioles de cadena larga sobre Ag(111), las fuerzas entre cadenas son dominantes y determinan la estructura de la monocapa, en el caso del Cu las interacciones cadena–cadena promueven la reconstrucción del sustrato de Cu(111). Por otra parte, Driver y Woodruff<sup>[3.56, 3.59]</sup> llevaron a cabo un estudio detallado mediante STM de las estructuras superficiales del metanotiol sobre superficies de Cu(111). Ellos identificaron tres distintos tipos de fases superficiales ordenadas, una fase metaestable del tipo “*panal de abeja*”, una fase estable con simetría aproximadamente cuadrada, y una fase hexagonal que estaría asociada a altos cubrimientos. La fase del tipo “*panal de abeja*” corresponde a una estructura del metanotiolato que predomina a bajas temperaturas, donde la estructura local de adsorción deducida a través de las medidas de STM coincide con los resultados reportados de NIXSW. La fase estable de simetría “*cuasi-cuadrada*” es atribuida a una reconstrucción pseudo-(100) del Cu(111) en la cual los tiolatos ocupan sitios “hueco” tetracoordinados<sup>[3.59]</sup>. Esta estructura correspondiente a la reconstrucción pseudo-Cu(100) coincide con la información suministrada por NIXSW para las fases estables a temperatura ambiente. Este tipo de reconstrucción, en la cual la capa más externa del sustrato adopta esencialmente un geometría (100) con adsorbatos ocupando sitios “hueco” tetracoordinados de manera alternada para dar una periodicidad  $c(2 \times 2)$  con respecto a la capa reconstruida, ocurre

frecuentemente en las caras (111) de metales con estructura cristalina cúbica centrada en las caras. En estudios similares realizados posteriormente por los mismos autores utilizando octanotiol sobre Cu(111), se observaron fases similares a las encontradas en el sistema metanotiolato/Cu(111), con excepción de la fase hexagonal encontrada a altos cubrimientos<sup>[3,56]</sup>. El modelo de las estructuras encontradas por Driver y Woodruff para describir la estructura del tipo “*panal de abeja*” y “*pseudo-(100)*” se encuentra representado en la figura 3.15.

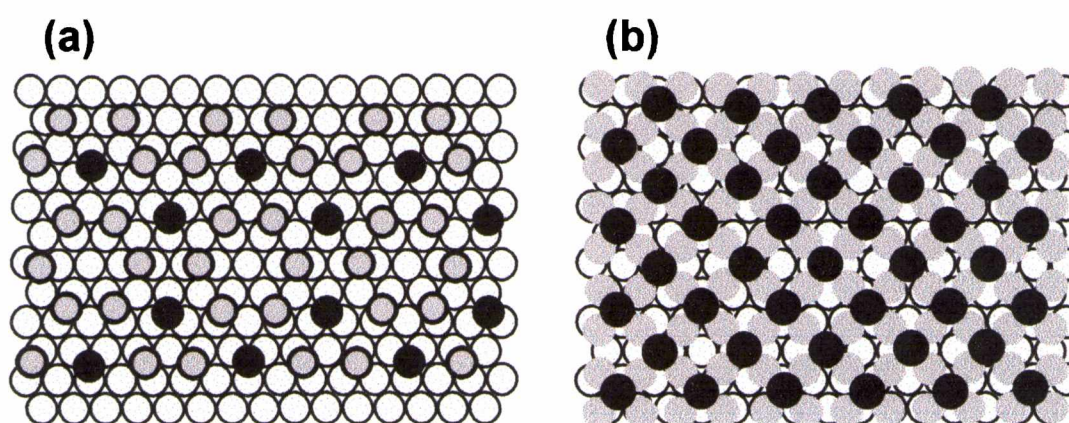
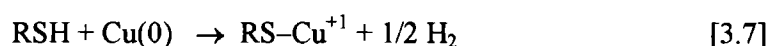


Figura 3.15. Esquemas de las fases bidimensionales propuestas para el autoensamblado de alcanotioles sobre superficies de Cu(111). (a) Red tipo “*panal de abeja*” en la cual se detallan, utilizando diferentes colores, los átomos de azufre de la molécula organoazufrada coordinada en sitios “hueco” inequivalentes. (b) Red pseudo-cuadrada del alcanotiol en donde la primera capa atómica del sustrato de Cu(111) se encuentra reconstruida.

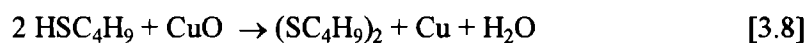
Uno de los problemas principales en la preparación de monocapas autoensambladas sobre superficies de Cu es la reactividad de la superficie, en particular su susceptibilidad a la oxidación al ser expuesto al aire. Como consecuencia la muestra puede ser oxidada rápidamente durante su preparación en soluciones etanólicas. La formación de la delgada capa de óxido introduce limitaciones importantes en la reproducibilidad de monocapas autoensambladas de calidad<sup>[3,41]</sup>. Esta problemática ha sido abordada en detalle por Sung *et al.*<sup>[3,46, 3,47]</sup> donde realizaron un estudio comparativo del autoensamblado de alcanotioles sobre superficies de Cu oxidadas y libres de óxido. Estos encontraron mediante XPS que al autoensamblar hexadecanotiol, desde soluciones etanólicas, durante 3 horas sobre Cu/CuO se producía una sensible disminución de la señal de O. Es así que, luego de un tiempo prolongado, la completa desaparición de la señal de Cu<sup>2+</sup>, implicó la completa remoción de la

capa de CuO, la formación de la especie superficial tiolato (R–S–Cu) de acuerdo a la señal S(2p) del espectro de XPS y la presencia de trazas de Cu<sub>2</sub>O.

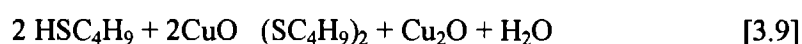
Los experimentos llevados a cabo por Sung *et al.*<sup>[3.46]</sup> han demostrado que las capas de CuO pueden ser removidas completamente durante la reacción superficial del autoensamblado de alcanotioles sobre superficies oxidadas. Los mismos autores intentaron repetir los resultados obtenidos con alcanotioles utilizando disulfuros orgánicos obteniendo resultados negativos como consecuencia de que el sulfuro orgánico no puede reducir el óxido superficial de Cu. La reacción de adsorción de alcanotioles sobre superficies de Cu libres de óxido es considerada formalmente como una adición oxidativa del enlace S–H a la superficie de Cu, seguida por la eliminación reductiva del H:



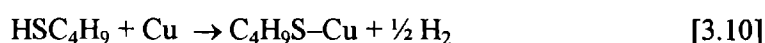
En el caso de la adsorción sobre la superficie oxidada, los alcanotioles no son adsorbidos directamente sobre la superficie de CuO, sino que se produce la reducción del CuO superficial con la formación del disulfuro mediante la reacción:



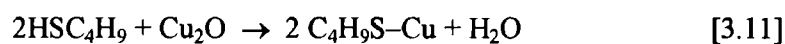
ó



De acuerdo al mecanismo propuesto por Sung *et al.*<sup>[3.46]</sup> esta reacción se lleva a cabo hasta reducir toda la capa de Cu, formándose la monocapa sobre la superficie reducida, de acuerdo a la reacción



ó



Otro factor relevante en el caso del autoensamblado de alcanotioles sobre Cu, es el solvente de autoensamblado. En el caso del Au se utiliza generalmente etanol como solvente de autoensamblado. Sin embargo, en el caso de superficies de Cu la utilización de etanol como

solvente de autoensamblado conduce a la formación de monocapas con un alto grado de irreproducibilidad. Esto implica que, en el caso del autoensamblado sobre Cu, la interacción solvente–sustrato es un factor que debe tenerse en cuenta. Es bien conocido que el Cu actúa como catalizador en la conversión de metanol y etanol en aldehídos. Utilizando espectroscopía de pérdida de energía electrónica, Sexton *et al.*<sup>[3.96]</sup> demostraron que el mecanismo para la conversión involucra especies superficiales intermediarias tales como metóxido ó etóxido, respectivamente. Debe considerarse además que la concentración de etanol en una solución etanólica 1mM de tiol es superior a cuatro órdenes de magnitud que la concentración del tiol. Por el contrario a lo que ocurre en metanol y etanol se pueden obtener buenas monocapas autoensambladas utilizando como solventes de autoensamblado alcanos ó compuestos aromáticos, tales como el tolueno. En efecto, mientras que el metanol y el etanol poseen la capacidad de quimisorberse, los alcanos ó el tolueno sólo se fisisorben. Rubinstein *et al.*<sup>[3.42]</sup> encontraron que el caso del autoensamblado de alcanotioles sobre Cu, los mejores y más reproducibles resultados eran obtenidos utilizando tolueno como solvente, aún cuando la superficie se encontrara levemente oxidada por la exposición al aire durante unos pocos minutos.

### 3.5.1. Preparación y caracterización de las monocapas autoensambladas de alcanotioles sobre Cu

Las superficies de Cu policristalino y Cu(111) fueron pulidas mecánicamente con pasta de alúmina de 50 nm. Una vez pulidas las muestras fueron inmediatamente sumergidas en la solución de autoensamblado. Tal como se comentó anteriormente el solvente elegido para el autoensamblado de los alcanotioles fue el tolueno, siendo las soluciones de autoensamblado disoluciones toluénicas 5mM en el tiol. El tiempo de autoensamblado fue de aproximadamente 14 horas y una vez transcurrido este tiempo las muestras fueron enjuagadas durante una hora en tolueno puro para eliminar la presencia de multicapas. Las monocapas autoensambladas de dodecanotiol fueron caracterizadas por Espectroscopía de Electrones Auger (AES). La ausencia de señales Auger (figura 3.16) en la región de 500–530eV indica

claramente que la superficie de Cu pasivada con la SAM de dodecanotiol no se encuentra oxidada (O, KLL, 508 eV).

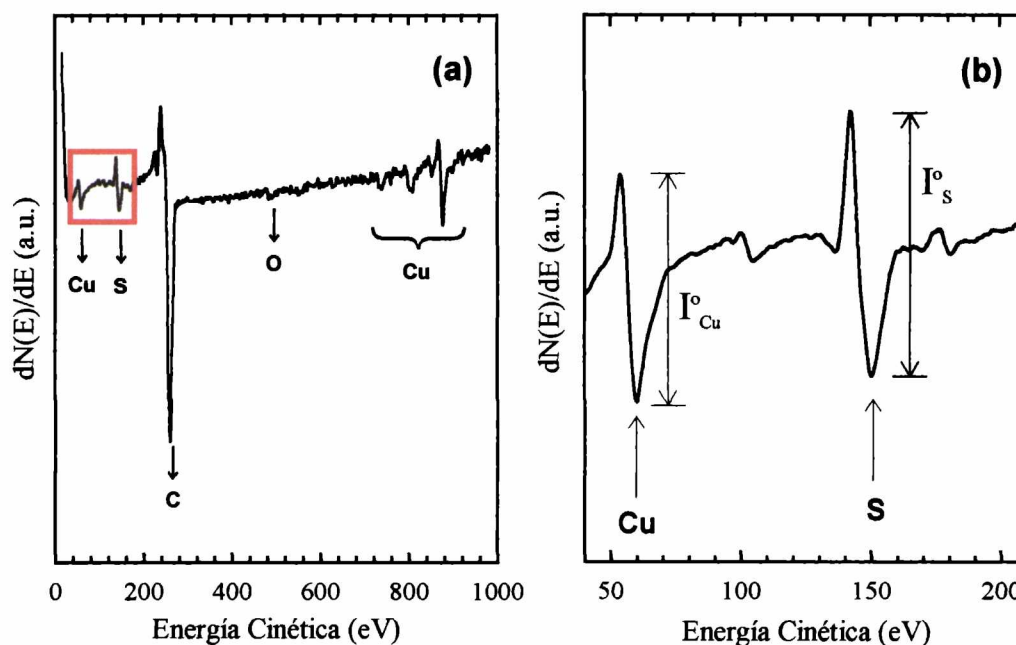


Figura 3.16. (a) Espectro de electrones Auger de la superficie de Cu modificada por una monocapa autoensamblada de dodecanotiol (b) Espectro de electrones Auger de la region de energías entre 50 y 200 eV (recuadro en trazo rojo) a partir del cual se obtuvo la relación de señales para determinar el cubrimiento ( $\theta$ ) del alcanotiol.

Mediante la utilización de la espectroscopía de electrones Auger se estimó el cubrimiento del alcanotiol sobre la superficie de Cu(111) a través de la relación de señales correspondientes a las transiciones Auger del Cu (MVV, 61 eV),  $I_{Cu}$ , y al S (LMM, 152 eV),  $I_S$ . El cubrimiento del alcanotiol se estimó como la relación entre los átomos de S ( $N_S$ ) del tiol y los átomos de Cu ( $N_{Cu}$ ) de la primera capa de átomos de un sustrato de Cu de naturaleza semiinfinita (fig. 3.17).

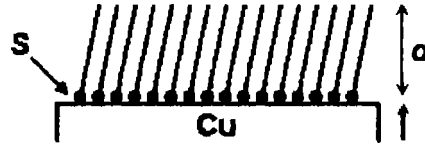


Figura 3.17. Esquema de la monocapa autoensamblada quimisorbida sobre la superficie de Cu(111). En esta se detalla el carácter semiinfinito del sustrato, desde donde son emitidos los electrones Auger del Cu, y la longitud de la cadena hidrocarbonada que contribuye a la atenuación de los electrones Auger del Cu y el S.

Es así que la relación de átomos anteriormente mencionada se puede expresar como:

$$\frac{N_s}{N_{Cu}} = \frac{I_s^o}{I_{Cu}^o} \times S_{relat} \quad [3.12]$$

siendo  $S_{relat}$  la sensibilidad relativa del azufre con respecto al Cu. La señal Auger del sustrato de Cu correspondiente a las sucesivas capas atómicas puede ser considerada como:

$$I_{Cu} = I_{Cu}^o e^{-\frac{d}{\lambda_{Cu}^{HC}}} + I_{Cu}^o e^{-\frac{d}{\lambda_{Cu}^{HC}}} e^{-\frac{1}{\lambda_{Cu}^{Cu}}} + I_{Cu}^o e^{-\frac{d}{\lambda_{Cu}^{HC}}} e^{-\frac{2}{\lambda_{Cu}^{Cu}}} + \dots + I_{Cu}^o e^{-\frac{d}{\lambda_{Cu}^{HC}}} e^{-\frac{n}{\lambda_{Cu}^{Cu}}} \quad [3.13]$$

donde  $I_{Cu}^o$  es la señal Auger que correspondería solamente a la emisión de los átomos de Cu de la primera capa atómica,  $d$  es la longitud (fig.3.17) de la cadena hidrocarbonada (HC),  $\lambda_{Cu}^{HC}$ , es la longitud de atenuación de los electrones Auger del Cu por efecto de la HC y  $\lambda_{Cu}^{Cu}$  es la longitud de atenuación de los electrones Auger del Cu por efecto de los átomos de Cu de las capas superiores. La ec. [3.13] es igual a:

$$I_{Cu} = I_{Cu}^o e^{-\frac{d}{\lambda_{Cu}^{HC}}} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\frac{i}{\lambda_{Cu}^{Cu}}} \quad [3.14]$$

ó

$$I_{Cu} = I_{Cu}^o e^{-\frac{d}{\lambda_{Cu}^{HC}}} \left[ \frac{e^{-\frac{1}{\lambda_{Cu}^{Cu}}}}{e^{-\frac{1}{\lambda_{Cu}^{Cu}}} - 1} \right] \quad [3.15]$$

De este modo la fracción de la señal Auger que correspondería a los átomos de Cu de la primera capa sería:



$$I_{\text{Cu}}^{\circ} = \frac{I_{\text{Cu}}}{e^{-d/\lambda_{\text{Cu}}^{\text{HC}}} \left[ \frac{e^{1/\lambda_{\text{Cu}}^{\text{Cu}}}}{e^{1/\lambda_{\text{Cu}}^{\text{Cu}}} - 1} \right]} \quad [3.16]$$

La señal Auger correspondiente a la única capa de átomos de S puede ser expresado como:

$$I_{\text{S}}^{\circ} = \frac{I_{\text{S}}}{e^{-d/\lambda_{\text{S}}^{\text{HC}}}} \quad [3.17]$$

Considerando que  $\lambda_{\text{Cu}}^{\text{HC}} = \lambda_{\text{S}}^{\text{HC}}$ , se obtiene:

$$\frac{I_{\text{S}}^{\circ}}{I_{\text{Cu}}^{\circ}} = \frac{I_{\text{S}}}{I_{\text{Cu}}} \left[ \frac{e^{1/\lambda_{\text{Cu}}^{\text{Cu}}}}{e^{1/\lambda_{\text{Cu}}^{\text{Cu}}} - 1} \right] \quad [3.18]$$

El valor de  $\lambda_{\text{Cu}}^{\text{Cu}}$  se estimó a partir de la longitud efectiva de atenuación ( $\lambda_{\text{eff}}$ ) de las monocapas de Cu. Para ello se utilizó la expresión<sup>[3.97]</sup>:

$$\lambda_{\text{eff}} = 0,160 \left[ \frac{E(\text{eV})}{Z^{0,45} \left[ \ln\left(\frac{E}{27}\right) + 3 \right] + 4} \right] \quad [3.19]$$

donde  $Z$  es el número atómico elemento considerado y  $E$  es la energía cinética de los electrones Auger emitidos. Para el caso del Cu, considerando la emisión de electrones de Auger de 60eV de energía,  $\lambda_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} = 1,2\text{ML}$ . Para la determinación de la sensibilidad relativa  $S_{\text{Cu}}^{\text{S}}$  se utilizaron los datos publicados por otros autores. En el caso de azufre, se determinó la sensibilidad de dicho elemento del espectro del CdS y en el caso del Cu a través del espectro del metal masivo, obteniéndose un valor  $S_{\text{Cu}}^{\text{S}} = 0,16$ .

Una vez estimadas la longitud de atenuación Cu y la sensibilidad relativa, utilizando la relación de señales del espectro Auger se estimó el cubrimiento del alcanotiolato,

$$\frac{N_s}{N_{Cu}} = \frac{0,34}{0,29} \times 0,16 \times 2,5 = 0,47 \quad [3.20]$$

Este valor de cubrimiento es congruente con los valores estimados de acuerdo al modelo de Woodruff y Driver<sup>[3.59]</sup>.

Tal como se comentó anteriormente, a mayores tiempos de autoensamblado se producen monocapas de mayor calidad disminuyendo sensiblemente el número de defectos. Sin embargo, se debe tener en cuenta que prolongados tiempos de incubación traen consigo la formación de multicapas que se fisisorben sobre la monocapa inicialmente quimisorbida. Particularmente, en el caso del Cu, Keller *et al.*<sup>[3.52]</sup> demostraron mediante XPS e IR que la presencia de pequeñas trazas de óxido sobre la superficie Cu promueven la formación de multicapas fisisorbidas. Este efecto es fácilmente detectado mediante AES donde se observa un considerable cambio que la relación de las intensidades de los electrones Auger provenientes de los componentes de la superficie. En el caso de la Figura 3.18 se observa claramente que las señales Auger del Cu localizadas en 65 eV poseen relativamente menor intensidad que las correspondientes al S (LMM, 152 eV) y al C(KLL, 272 eV) como consecuencia de la atenuación producida por la multicapa.

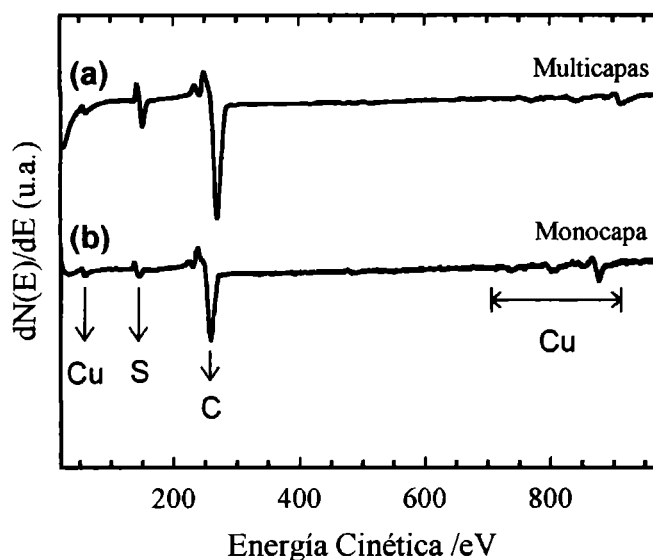


Figura 3.18. (a) Espectro de electrones Auger de una superficie de Cu modificada por una monocapa autoensamblada de dodecanotiol sobre la cual se encuentran fisisorbidas multicapas (b) Espectro de electrones Auger de la misma superficie luego de remover las multicapas fisisorbidas mediante sonicación en el solvente puro.

Un modo sencillo de estimar localmente el espesor de la multicapa depositada es utilizando la sonda de barrido de un microscopio túnel para remover las multicapas. Dicho procedimiento se encuentra descrito en la figura 3.29, siendo este muy similar a la metodología comúnmente aplicada por las técnicas nanolitográficas empleando microscopios de barrido de sonda (STM, AFM)<sup>[3,98]</sup>.

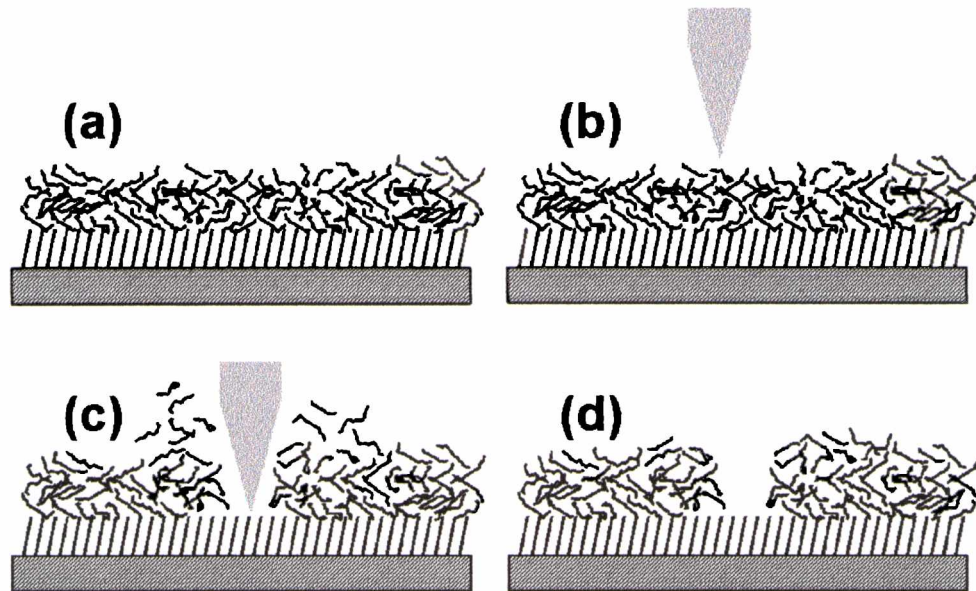


Figura 3.19. Esquema del proceso de "nanografting" utilizado para determinar de manera aproximada el espesor de las multicapas fisisorbidas (a). Inicialmente, la punta del STM se sitúa en una región de la superficie (b). Luego, se aplica un potencial túnel de  $\sim 1V$  mientras se barre a alta frecuencia (c). Finalmente, se vuelven a condiciones túnel de  $\sim 120mV$  alejando la punta de la superficie a baja frecuencia de barrido (d).

Inicialmente la muestra se caracteriza topográficamente utilizando condiciones túnel de baja interacción (potencial punta-muestra  $\sim 1V$ ) a una baja velocidad de barrido de la sonda, luego una vez elegida la zona de estudio se reduce el campo de barrido y se cambian las condiciones túnel, de manera de incrementar la interacción punta-muestra, y a su vez se barre a una mayor velocidad. Luego de unos segundos, se cambian las condiciones túnel a las utilizadas inicialmente y se abre el campo de barrido de manera de visualizar la zona sobre la cual se ha trabajado. Este procedimiento fue llevado a cabo sobre una muestra de Cu incubada en una solución de dodecanotiol 7mM durante. En la Figura 3.20 se observa una imagen STM donde se puede apreciar la remoción de las multicapas fisisorbidas mediante el proceso de "nanografting".

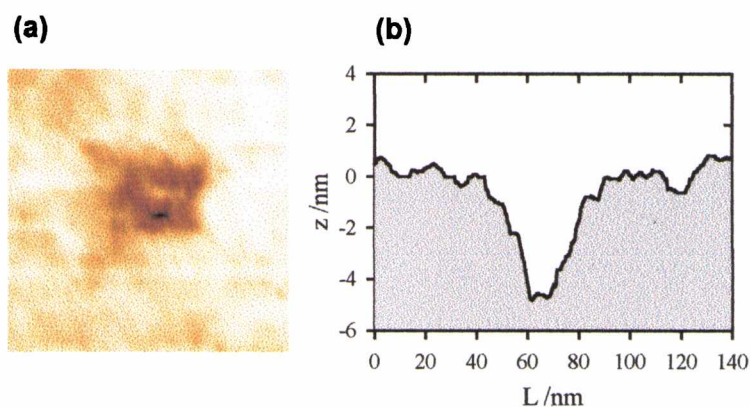


Figura 3.20. (a) Imagen STM ( $180 \times 180 \text{ nm}^2$ ) de la cavidad generada en la multicapa fisisorbida mediante nanografting. (b) Sección transversal de la imagen STM donde se puede observar el espesor aproximado de las multicapas.

Este hecho indeseado, la formación de multicapas, puede ser evitado sonicando en el solvente (de autoensamblado) puro durante unos pocos minutos.

### 3.6. Monocapas de alquilsilanos autoensambladas sobre superficies de $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

Los alquiltriclorosilanos se caracterizan por formar monocapas autoensambladas sobre vidrio<sup>[3.88]</sup>,  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ <sup>[3.83]</sup> y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ <sup>[3.71]</sup>. Es bien conocido que estos sistemas bidimensionales compuestos por alquilsilanos poseen una marcada estabilidad química<sup>[3.80]</sup>, mecánica<sup>[3.85]</sup> y térmica<sup>[3.86]</sup>. Las monocapas pueden ser preparadas fácilmente exponiendo las superficies a una solución conteniendo las moléculas del silano. Sin embargo, la calidad de las monocapas obtenidas depende sensiblemente del largo de la cadena del silano utilizado, la temperatura de reacción, el solvente y el sustrato.

El crecimiento de monocapas autoensambladas de triclorosilanos es único entre los diversos sistemas de monocapas autoensambladas puesto que involucra una etapa de entrecruzamiento covalente irreversible<sup>[3.88, 3.2]</sup>. La formación de la monocapa procede a través de dos reacciones químicas, la hidrólisis de los grupos terminales y la subsiguiente reacción de condensación entre los grupos silanoles y los grupos silanoles del sustrato (fig.

3.21). Una etapa crítica determinante para la estabilidad de la monocapa involucra la formación de enlaces hidrolíticos a grupos  $\text{OH}^-$  superficiales que inmovilizan las moléculas del adsorbato. La cinética de esta etapa puede tener implicaciones dramáticas en los mecanismos de crecimiento y en la estructura final de la monocapa, considerando además que la velocidad de hidrólisis es sensible al agua, al pH y a la temperatura. Es interesante que, puesto que el empaquetado molecular está determinado por la red covalente de siloxanos, las monocapas autoensambladas de silanos no presentan orden molecular de largo alcance como en el caso de los alcanotioles sobre  $\text{Au}(111)$ . Como se mencionó anteriormente, la competencia entre varias escalas de tiempo en el crecimiento de monocapas autoensambladas de silano hace el proceso muy sensible a variaciones en la condiciones de preparación. Tal es el caso de estudios realizados mediante espectroscopía infrarroja donde monocapas de OTS preparadas sobre sustratos de silica a una temperatura por debajo de los  $30^\circ\text{C}$  contenían cadenas carbonadas bien ordenadas, mientras que aquellas preparadas a temperaturas más elevadas contenían un desorden mucho mayor<sup>[3.78]</sup>. Esto conduce a un diagrama de cuasi-equilibrio similar al ilustrado en la figura 3.2. Los efectos de la temperatura, en el autoensamblado de alquilclorilanos sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , han sido estudiados en detalle por diversos autores<sup>[3.78, 3.99, 3.79]</sup>. Todos estos autores concluyeron en que un punto relevante dentro del autoensamblado de alquilsilanos es la existencia de una temperatura umbral,  $T_c$ . Claramente ha sido demostrado que cuando la silanización es llevada a cabo por debajo de una temperatura  $T_c$  se obtienen monocapas con un alto grado de orden y compactamiento, y por encima de  $T_c$  se obtienen monocapas con un alto grado de desorden. Evidencias de tales efectos fueron obtenidas mediante numerosos estudios de AFM publicados en la literatura<sup>[3.75, 3.76, 3.79]</sup>. A bajas temperaturas, la monocapa lleva a cabo dos transiciones sucesivas pasando de un estado gaseoso a un estado líquido expandido, y luego a un estado líquido condensado. En cambio, por encima de  $T_c$  solo se observa la transición del estado gaseoso al estado líquido expandido.

En el caso particular de las monocapas de octadeciltriclorosilano sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , Parikh *et al.*<sup>[3.99]</sup> determinaron el valor de  $T_c$  mediante diferentes técnicas experimentales, siendo el valor de ésta de  $28^\circ\text{C}$ .

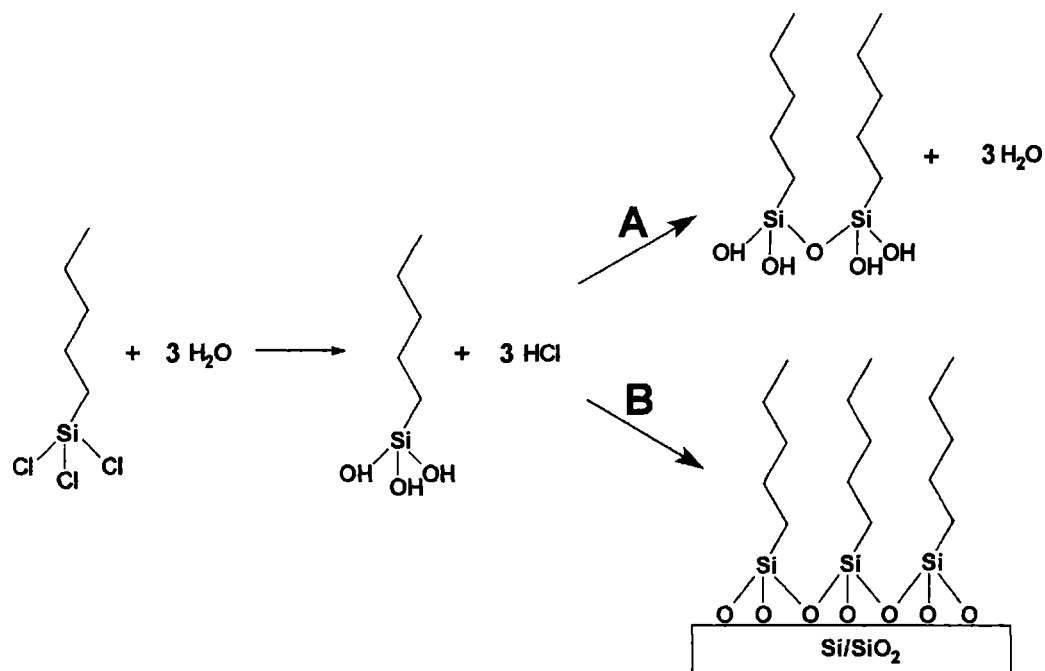


Figura 3.21. Reacción de hidrólisis del clorosilano que puede conducir a la formación de especies poliméricas en solución (A) o a la formación de la monocapa autoensamblada del alquilsilano (B).

Un punto clave en la preparación de estas monocapas está relacionado con el contenido de agua adsorbida sobre el sustrato sólido, la cual influye en forma determinante sobre la estructura de la monocapa. Silberzan *et al.*<sup>[3.100]</sup> han examinado la influencia de la concentración de agua en la solución sobre la reacción de silanización, y demostraron se obtenían monocapas autoensambladas de buena calidad cuando la cantidad de agua contenida en el solvente era muy pequeña. Por otra parte, Angts *et al.*<sup>[3.101]</sup> han encontrado que el estado de hidratación del óxido térmico influye sensiblemente el grado de cubrimiento superficial y el empaquetado de las moléculas. Un enfoque similar fue descrito por Hair y Tripp<sup>[3.77]</sup>, en el cual demostraron que la cantidad de especies alquiltriclorosilano adsorbidas sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  depende sensiblemente con el contenido de agua inicialmente presente en la superficie. Otro aspecto sumamente importante respecto de la presencia de agua en el proceso de autoensamblado de alquiltriclorosilanos es el contenido de agua en la solución de autoensamblado. A pesar de que ha sido extensivamente estudiado el impacto que tiene el grado de hidratación de la superficie de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  sobre la calidad del autoensamblado, poco se

ha estudiado acerca de la “hidratación” del solvente de autoensamblado. A este respecto, Carpick *et al.*<sup>[3.72]</sup> han hecho un estudio sumamente detallado haciendo hincapié en esta problemática vinculada al contenido de agua del solvente. Estos atribuyeron la irreproducibilidad en los resultados del autoensamblado de alquilclorosilanos a la formación de agregados en solución durante el intervalo de tiempo en el cual los sustrato se encuentran sumergidos en la solución (fig. 3.21). Los factores que determinan el tiempo de inducción para la formación de estos agregados son principalmente el solvente y el contenido de agua de éste. La ventana de tiempo en la cual se pueden producir monocapas de alta calidad puede ser extendida secando cuidadosamente el solvente con el cual se va a hacer la solución de autoensamblado. No obstante, ante la formación de agregados moleculares (tridimensionales) de los silanos sobre la superficie, una alternativa para evitarlos es tratamiento térmico de las superficies a 100–150°C de manera de reestructurar la película de silanos seguida de un tratamiento térmico corto a 250–300°C para promover la condensación y el entrecruzamiento de los silanoles.

En un procedimiento típico de autoensamblado, la superficie de Si es tratada con solución piraña durante 20 minutos de manera de remover la contaminación de la superficie y formar una película delgada y homogénea de SiO<sub>2</sub>. Si bien es cierto que los sustratos de Si al ser expuestos al aire son paulatinamente oxidados, el óxido nativo que se forma sobre la superficie a veces puede contener defectos o inhomogeneidades. Debido a esto, el sustrato es limpiado y vuelto a oxidar químicamente con la solución piraña. Una vez formado químicamente el SiO<sub>2</sub> sobre la superficie de Si, éste es sumergido en una solución 1–5mM de octadeciltriclorosilano (OTS) en hexano. Es aquí donde la elección del solvente desempeña un rol fundamental que influencia drásticamente la calidad del autoensamblado. Esto es debido a que el solvente desempeña la función de controlar la solubilidad y la reactividad del agua y del silano en solución. Los límites de solubilidad de agua en un solvente orgánico pueden variar considerablemente, tal es el caso del isooctano, el tetracloruro de carbono y el cloroformo, solventes que comúnmente son utilizados para disolver el precursor de la monocapa, el octadeciltriclorosilano. La solubilidad del agua en estos solventes es 2,5 mM, 8mM y 60mM para el isooctano, el tetracloruro de carbono y el cloroformo, respectivamente. Los mismos efectos de solvatación que aumentan la solubilidad del agua se espera que también aumenten la solubilidad de los grupos Si–OH del grupo terminal hidrolizado y que a su vez disminuyan la solubilidad de la cadena carbonada, influenciando así drásticamente los

regímenes de estabilidad de las fases silano-agua-solvente. Otro factor importante es que la distribución de agua entre la solución y el sustrato también es regulado por las características del solvente. En el caso de una molécula polar como el agua en un medio no polar como el de un alcano lineal saturado (por ej: hexano), la diferencia de polaridad actúa como fuerza impulsora para la generación de capas superficiales de agua sobre un sustrato hidrofílico como lo es el  $\text{SiO}_2$ . Considerando la reacción asociada a la formación de la monocapa autoensamblada de octadecilsilano sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  es lógico suponer que las mejores monocapas se forman cuando la máxima concentración de agua se encuentra en la superficie del sustrato y la mínima en el seno de la solución, de manera que la hidrólisis se lleve a cabo en la superficie y no en la solución. Por otra parte, los solventes polares como el cloroformo, promueven la cinética de hidrólisis y condensación puesto que estabilizan los intermediarios polares involucrados en el ataque nucleofílico a silano, tal como lo ha estudiado recientemente Bunker *et al.*<sup>[3.72]</sup>

El tiempo involucrado en la formación a temperatura ambiente (20–25°C) de la monocapa autoensamblada de octadeciltriclorosilano utilizando una solución 7 mM de octadeciltriclorosilano en hexano es cercano a los 30 minutos, tal como puede ser deducido monitoreando la relación de intensidades de las señales Auger del Si (LVV, 91 eV) y el C (KLL, 272 eV) (implícitamente asociadas al cambio de cubrimiento del silano sobre la superficie del  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ) (fig.3.22a). En la figura 3.22b se puede observar que para tiempos de inmersión inferiores a los 10 minutos existe una marcada dependencia del cubrimiento (C/Si) con el tiempo de incubación de la monocapa. A partir de los 10 minutos el cambio en cubrimiento se hace más gradual, tendiendo a un valor constante.

Esta información derivada del análisis de las superficies mediante espectroscopia de electrones Auger, coincide con resultados de espectroscopía infrarroja publicados recientemente por Nuzzo *et al.*<sup>[3.80]</sup>. Estos autores, trabajando bajo condiciones experimentales similares, encontraron que al aumentar el tiempo de inmersión se observaba un aumento en el cubrimiento y en la densificación del empaquetamiento de las cadenas. Además, éstos reportaron que el cubrimiento crece aceleradamente al comienzo pero luego de 15 minutos llega a saturación.



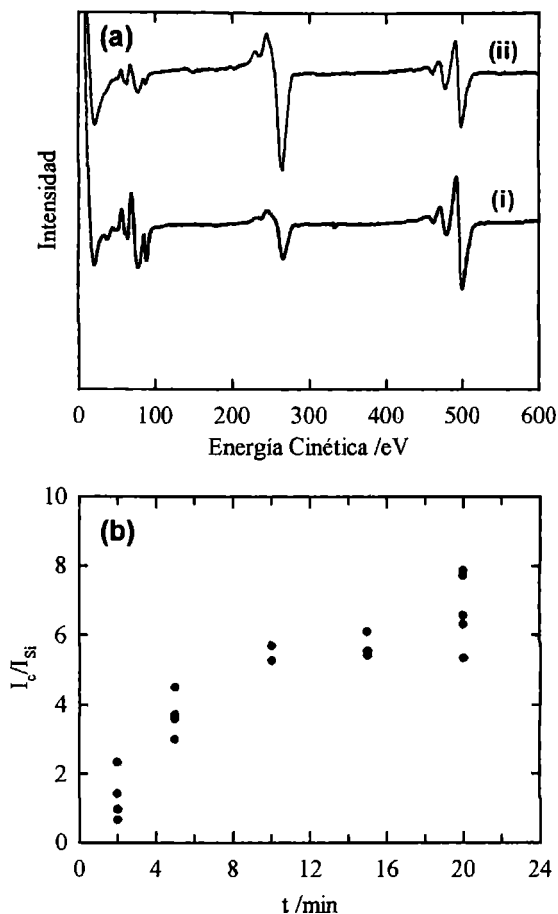


Figura 3.22. (a) Espectro de electrones Auger de una superficie de SiO<sub>2</sub>/Si luego de estar en contacto con una solución de 7mM en OTS durante (i) 5min y (ii) 20 min. (b) Representación de la relación de señales del C (272 eV) y del Si (91 eV) para diferentes tiempos de autoensamblado.

### 3.7. Influencia de la temperatura en la estructura de las monocapas autoensambladas.

Las monocapas de alcanotiolatos autoensambladas sobre Au(111) son estables a temperatura ambiente. Sin embargo, Nuzzo *et al.*<sup>[3.29]</sup> demostraron, utilizando técnicas espectroscópicas, que por encima de 298 K comienzan a generarse defectos *gauche* en la estructura autoensamblada (fig.3.23). Otros autores, utilizando técnicas de difracción, observaron que las SAMs de alcanotioles de cadena larga sufren transiciones de fase a temperaturas levemente superiores a la temperatura ambiente<sup>[3.102]</sup>.

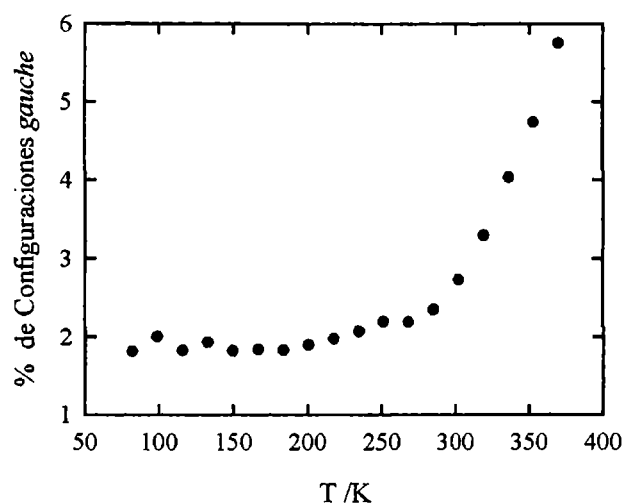


Figura 3.23. Representación del contenido de “defectos *gauche*” en función de la temperatura para una monocapa de hexadecanotiol autoensamblada sobre una superficie de Au(111). Extraída y adaptada de Ref. [3.29].

Lennox *et al.*<sup>[3.102]</sup> encontraron un comportamiento diferente para los alcanotioles de cadena corta y de cadena larga. Los alcanotioles de cadena corta generalmente forman fases quimisorbidas medianamente desordenadas que comienzan a ordenarse mediante recocido térmico. En el caso de los alcanotioles de cadena larga, el calentamiento promueve un cambio en el ángulo de inclinación de las cadenas seguido de un pronunciado desorden configuracional de las mismas. Sin bien el desorden provocado térmicamente es reversible, el límite para la reversibilidad es cercano a los 350–380K<sup>[3.102]</sup>. De esta manera, cuando la monocapa es recocida hasta 350 K se generan defectos *gauche* en los metilos más superficiales, que crecen marcadamente cuando la temperatura se eleva aún más. A temperaturas mayores que 350 K, la monocapa autoensamblada es desorbida de la superficie. Scoles *et al.*<sup>[3.16]</sup> han estudiado detenidamente la termodesorción de alcanotioles fisi- y quimisorbidos sobre superficies de Au(111). Estos observaron que los alcanotioles fisisorbidos se desorben completamente de la superficie de Au(111) a bajas temperaturas, cercanas a los 250 K (fig.3.24a–b).

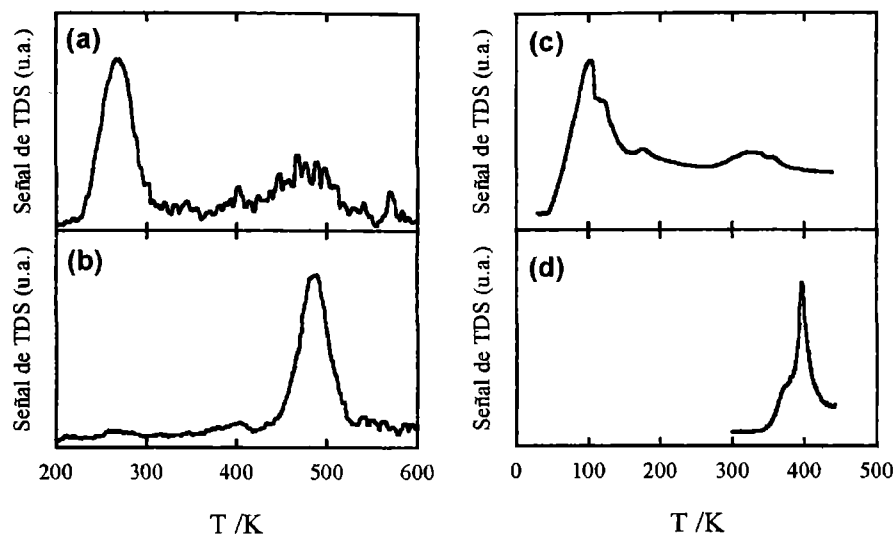


Figura 3.24. Espectros de desorción térmica (TDS) de: (a) monocapas de butanotiol fisisorbidas sobre Au(111). (b) monocapas de butanotiol autoensambladas sobre Au(111). (c) monocapas de heptanotiol fisisorbidas sobre Cu(100). (d) monocapas de heptanotiol autoensambladas sobre Cu(100). Extraídas y adaptadas de Refs. [3.16] y [3.103].

En el caso de los alcanotioles quimisorbidos sobre la superficie de Au(111), la estabilidad es completamente diferente. Estos son desorbidos completamente de la superficie de Au(111) a través de la ruptura del enlace Au-S en el rango de 450–500 K. Por otra parte, Wöll *et al.*<sup>[3.103]</sup> estudiaron el comportamiento térmico de alcanotioles sobre superficies de Cu(100). Al igual que en el caso del Au(111), las fases fisisorbidas son desorbidas de la superficie de Cu(100) a una baja temperatura (100K). Sin embargo, el comportamiento de los alcanotioles quimisorbidos sobre el Cu(100) con la temperatura difiere considerablemente de su análogo quimisorbido sobre la superficie de Au(111). En efecto, la termodesorción de las SAMs de alcanotioles quimisorbidos sobre Cu(100) (fig.3.24c–d) indica que a temperaturas cercanas a 400K se produce la ruptura de las moléculas de alcanotiol a través del enlace S-C. Por lo tanto, en estas condiciones la superficie de Cu(100) presenta un alto cubrimiento de S mientras que la cadena hidrocarbonada está ausente completamente.

### 3.8. Referencias:

- [3.1] J.N. Israelachvili, *"Intermolecular and Surface Forces"* (Academic Press, San Diego, 1994)
- [3.2] A. Ulman, *"A Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly"* (Academic Press, San Diego, 1991)
- [3.3] H.O. Finklea, S. Avery, M. Lynch, T. Furtch, *Langmuir*, **3** (1987) 409
- [3.4] S. Xu, S.J.N. Cruchon-Dupeyrat, J.C. Garno, G.-Y. Liu, G.K. Jennings, T.-H. Yong, P.E. Laibinis, *J.Chem.Phys.* **108** (1998) 5002
- [3.5] S.E. Creager, L. Hockett, G.K. Rowe, *Langmuir*, **8** (1992) 854
- [3.6] H.-J. Himmel, Ch. Wöll, R. Gerlach, G. Polanski, H.-G. Rubahn *Langmuir* **13** (1997) 602
- [3.7] L.-H. Guo, J.S. Facci, G. McLendon, R. Mosher, *Langmuir* **10** (1994) 4588
- [3.8] L. A. Bumm, J.J. Arnold, L.F. Charles, T.D. Dunbar, D.L. Allara, P.S. Weiss, *J.Am.Chem.Soc.* **121** (1999) 8017
- [3.9] D. Yan, J.A. Saunders, G.K. Jennings, *Langmuir* **16** (2000) 7562
- [3.10] O. Cavalleri, A. Hirstein, J.-P. Bucher, K. Kern, *Thin Solid Films* **284-285** (1996) 392
- [3.11] C. Fruböse, K. Doblhofer, *J.Chem.Soc.Faraday.Trans.* **91** (1995) 1949
- [3.12] E. Boubour, R.B. Lennox, *Langmuir* **16** (2000) 4222
- [3.13] F. Ma, R.B. Lennox, *Langmuir* **16** (2000) 6188
- [3.14] M. Maroncelli, H.L. Strauss, R.G. Snyder, *J.Chem.Phys.* **82** (1985) 2811
- [3.15] J.E. Houston, H.I. Kim, *Acc.Chem.Res.* **35** (2002) 547
- [3.16] D.J. Lavrich, S.M. Wetterer, S.L. Bernasek, G. Scoles, *J.Phys.Chem.B* **102** (1998) 3456
- [3.17] O. C. Schönenberger, J. Jorritsma, J.A.M. Sondag-Huethorst, L.G.J. Fokkink, *J.Phys.Chem.* **99** (1995) 3259
- [3.18] E. Barrena, E. Palacios-Lidón, C. Munuera, X. Torrelles, S. Ferrer, U. Jonas, M. Salmeron, C. Ocal. *J.Am.Chem.Soc.* **126** (2004) 385
- [3.19] K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, L.S.O. Johansson, *J.Phys.Chem.B* **105** (1998) 4058
- [3.20] J.-P. Bucher, L. Santesson, K. Kern *Langmuir* **10** (1994) 979

- [3.21] E. Delamarche, B. Michel, H.A. Biebuyck, Ch. Geber, *Adv.Mater.* **8** (1996) 719
- [3.22] H.S. Kato, J. Noh, M. Hara, M. Hawaii, *J.Phys.Chem.B* **106** (2002) 9655
- [3.23] D. Anselmetti, A. Baratoff, H.-J. Güntherodt, E. Delamarche, B. Michel, Ch. Gerber, H. Kang, H. Wolf, H. Ringsdorf, *Europhys.Lett.* **27** (1994) 365
- [3.24] J.A.M. Sondag-Huethorst, C. Schönenberger, L.G.J. Fokkink, *J.Phys.Chem.* **98** (1994) 6826
- [3.25] H. Kondoh, M. Iwasaki, T. Shimada, K. Amemiya, T. Yokohama, T. Ohta, M. Shimomura, S. Kono, *Phys.Rev.Lett.* **90** (2003) 066102
- [3.26] D. Yan, G.K. Jennings, R.D. Weinstein, *Ind.Chem.Chem.Res.* **41** (2002) 4528
- [3.27] O. Chailapakul, L. Sun, C. Xu, R.M. Crooks *J.Am.Chem.Soc.* **115** (1993) 12459
- [3.28] G.E. Poirier, *Langmuir* **13** (1997) 2019
- [3.29] L.H. Dubois, R.G. Nuzzo, *Ann.Rev.Phys.Chem.* **43** (1992) 437
- [3.30] R. Heinz, J.P. Rabe, *Langmuir* **11** (1995) 506
- [3.31] F. Bensebaa, Y. Zhou, Y. deslandes, E. Kruus, T.H. Ellis, *Surf.Sci.* **405** (1998) L472
- [3.32] A. Dirhani, M.A. Hines, A.J. Fisher, O. Ismail, P. Guyot-Sionnest, *Langmuir* **11** (1995) 2609
- [3.33] M.H. Schoenfish, J.E. Pemberton, *J.Am.Chem.Soc.* **120** (1998) 4502
- [3.34] H. Rieley, G.K. Kendall, *Langmuir* **15** (1999) 8867
- [3.35] M.M. Walczak, C. Chung, S.M. Stole, C. Widrig, M. Porter *J.Am.Chem.Soc.* **113** (2001) 2370
- [3.36] P. Fenter, P. Eisenberger, J. Li, N. Camillone III, S. Bernasek, G. Scoles, T.A. Ramanarayanan, K.S. Liang *Langmuir* **7** (1991) 2013
- [3.37] M.A. Hines, J.A. Todd, P. Guyot-Sionnest, *Langmuir* **11** (1995) 493
- [3.38] A. Majid, F. Bensebaa, P. L'Ecuyer, G. Pleizer, Y. Deslandes, *Rev.Adv.Mater.Sci.* **4** (2003) 25
- [3.39] M. Himmelhus, I. Gauss, M. Buck, F. Eisert, Ch. Wöll, M. Grunze, *J.Electron.Spectr.Relat.Phenom.* **92** (1998) 139

- [3.40] P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, *J.Am.Chem.Soc.* **114** (2002) 1990
- [3.41] P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, D.L. Allara, Y.-T. Tao, A.N. Parikh, R.G. Nuzzo, *J.Am.Chem.Soc.* **113** (1991) 7152
- [3.42] H. Ron, H. Cohen, S. Matlis, M. Rappaport, I. Rubinstein, *J.Phys.Chem.B* **102** (1998) 9861
- [3.43] H. Rieley, G.K. Kendall, *Langmuir* **15** (1999) 8867
- [3.44] G.J. Jackson, D.P. Woodruff, R.G. Jones, N.K. Singh, A.S.Y. chan, B.C.C. Cowie, V. Formoso, *Phys.Rev.Lett.* **84** (2000) 119
- [3.45] M. Ishibashi, M. Itoh, H. Nishihara, K. Aramaki, *Electrochim.Acta* **41** (1996) 241
- [3.6] M.M. Sung, K. Sung, C.G. Kim, S.S. Lee, Y. Kim, *J.Phys.Chem.B* **104** (2000) 2273
- [3.47] M.M. Sung, Y. Kim, *Bull.Korean.Chem.Soc.* **22** (2001) 748
- [3.48] F. Li, Y.Lu, G. Xie, Q. Cao, *Chem.Phys.Lett.* **264** (1997) 376
- [3.49] P.E. Laibinis, G.M. Whitesides *J.Am.Chem.Soc* **114** (1992) 9022
- [3.50] H. Rieley, G.K. Kendall, R.G. Jones, D.P. Woodruff, *Langmuir* **15** (1999) 8856
- [3.51] A. Imanishi, K. Isawa, F. Matsui, T. Tsuduki, T. Yokoyama, H. Kondoh, Y. Kitajima, T. Ohta *Surf.Sci.* **407** (1998) 282
- [3.52] H. Keller, P. Simak, W. Schrepp, J. Dembowski, *Thin Solid Films* **244** (1994) 799
- [3.53] R.L. Toomes, M. Polcik, M. Kittel, J.-T. Hoeff, D.I. Sayago, M. Pascal, C.L.A. Lamont, J. Robinson, D.P. Woodruff, *Surf.Sci.* **513** (2002) 437
- [3.54] S.A. Sardar, J.A. Syed, E. Ikenaga, S. Yagi, T. Sekitani, S. Wada, M. Taniguchi, K. Tanaka, *Nucl.Instr.Meth.Phys.Res. B* **199** (2003) 240
- [3.55] A.Kühnle, S. Vollmer, T.R. Linderoth, G. Witte, C. Wöll, F. Besenbacher, *Langmuir* **18** (2002) 5558
- [3.56] S.M. Driver, D.P. Woodruff, *Langmuir* **16** (2000) 6693
- [3.57] M.S. Kariapper, G.F. Grom, G.J. Jackson, C.F. McConville, D.P. Woodruff, *J.Phys.:Condens.Matter* **10** (1998) 8661
- [3.58] M.S. Kariapper, C. Fisher, D.P. Woodruff, B.C.C. Cowie, R.G. Jones, *J.Phys.:Condens.Matter.* **12** (2000) 2153

- [3.59] S.M. Driver, D.P. Woodruff, *Surf.Sci.* **457** (2000) 11
- [3.60] H. Rieley, G.K. Kendall, A. Chan, R.G. Jones, L. Lüdecke, D.P. Woodruff, B.C.C. Cowie, *Surf.Sci.* **392** (1997) 143
- [3.61] L. Dreseen, C. Humbert, M. Celebi, , J.J. Lemaire, A.A. Mani, , P.A. Thiry, A. Peremans, *Appl.Phys.B* **74** (2002) 621
- [3.62] A. Carvalho, M. Geissler, H. Schmid, B. Michel, E. Delamarche, *Langmuir* **18** (2002) 2406
- [3.63] J.C. Love, D.B. Wolfe, M.L. Chabinyc, K.E. Paul, G.M. Whitesides *J.Am.Chem.Soc.* **124** (2002) 1576
- [3.64] Z. Mekhalif, J. Delhalle, J.J. Pireaux, S. Noël, F. Houzé, L. Boyer, *Surf.Coat.Technol.* **100–101** (1998) 463
- [3.65] M. Volmer, B. Czodrowski, M. Stratmann, *Ber.Bunsen.–Ges.Phys.Chem.* **92** (1988) 1335
- [3.66] M. Volmer-Uebing, M. Stratmann, *Appl.Surf.Sci.* **55** (1992) 19
- [3.67] T.A. Tanzer, P.W. Bohn, I.V. Roshchin, L.H. Greene, J.F. Klem, *Appl.Phys.Lett.* **75** (1999) 2794
- [3.68] Y. Gu, Z. Lin, R.A. Butera, V.S. Smentkowski, D.H. Waldek *Langmuir* **11** (1995) 1849
- [3.69] C. PirLOT, J. Delhalle, J.-J. Pireaux, Z. Mekhalif, *Surf.Coat.Technol.* **138** (2001) 166
- [3.70] Z. Mekhalif, A. Lazarescu, L. Hevesi, J.-J. Pireaux, J. Delhalle, *J.Mater.Chem.* **8** (1998) 545
- [3.71] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F.G. Morin, L. Reven *Langmuir*, **12** (1996) 6429
- [3.72] B.C. Bunker, R.W. Carpick, R.A. Assink, M.L. Thomas, M.G. Hankins, J.A. Voight, D. Sipola, M.P. de Boer, G.L. Gulley, *Langmuir*, **16** (2000) 7742
- [3.73] A. Abdelghani, S. Hleli, K. Cherif, *Mater.Lett.* **56** (2002) 1064
- [3.74] I. Markovich, D. Mandler, *J.Electroanal.Chem.* **500** (2001) 453
- [3.75] B. Basnar, J. Schnöller, K. Föttinger, G. Friedbacher, U. Mayer, H. Hoffman, L. Fabry, *Fresenius J. Anal. Chem* **268** (2000) 434
- [3.76] R. Boukherroub, S. Morin, P. Sharpe, D.D.M. Wayner, P. Allongue *Langmuir* **16** (2000) 7429

- [3.77] M.L. Hair, C.P. Tripp *Colloids.Surf.A* **105** (1995) 95
- [3.78] K. Iimura, Y. Nakajima, T. Kato *Thin Solid Films* **379** (2000) 230
- [3.79] D.K. Schwartz *Annu.Rev.Phys.Chem.* **52** (2001) 107
- [3.80] N.L. Jeon, K. Finnie, K. Branshaw, R.G. Nuzzo *Langmuir* **13** (1997) 3382
- [3.81] T.M. Mayer, M.P. de Boer, N.D. Shinn, P.J. Clews, T.A. Michalske, *J. Vac.Sci.Technol. B* **18** (2000) 2433
- [3.82] H. Brunner, T. Vallant, U. Mayer, H. Hoffman, B. Basnar, M. Vallant, G. Friedbacher, *Langmuir* **15** (1999) 1899
- [3.83] Y. Wang, M. Lieberman, *Langmuir* **19** (2003) 1159
- [3.84] T. Ye, D. Wynn, R. Dudek, E. Borguet, *Langmuir*, en prensa
- [3.85] M. García-Parajo, C. Longo, J. Sevat, P. Gorostiza, F. Sanz *Langmuir* **13** (1997) 2333
- [3.86] G.J. Kluth, M. Sander, M.M. Sung, R. Maboudian, *J.Vac.Sci.Technol A* **16** (1998) 932
- [3.87] L.C. Giancarlo, G. Flynn, *Ann.Rev.Phys.Chem.* **49** (1998) 297
- [3.88] A. Ulman, *Chem.Rev.* **96** (1996) 1533
- [3.89] O. Dannenberg, M. Buck, M. Grunze, *J.Phys.Chem.B* **103** (1999) 1719
- [3.90] F. Schreiber, *Prog.Surf.Sci.* **65** (2000) 151
- [3.91] J.A. Martín-Gago, *comunicación personal*.
- [3.92] D.P. Woodruff, *comunicación personal*.
- [3.93] F. Terán Arce, M.E. Vela, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *J.Chem.Phys.* **109** (1998) 5703
- [3.94] K.J. Stevenson, D.W. Hatchett, H.S. White, *Langmuir* **12** (1996) 494
- [3.95] A. Nemetz, T. Fisher, A. Ulman, W. Knoll, *J.Chem.Phys.* **98** (1993) 5912
- [3.96] B.A. Sexton, A.E. Highes, *Surf.Sci.* **140** (1987) 133
- [3.97] A. Jablonsky, *Surf.Sci.Rep.* **47** (2001) 33
- [3.98] G.-Y. Liu, S. Xu, Y. Qian, *Acc.Chem.Res.* **33** (2000) 457
- [3.99] A.N. Parikh, D.L. Allara, I.B. Azouz, DF. Rondelez, *J.Phys.Chem.* **98** (1994) 7577



[3.100] P. Silberzan, L. Léger, D. Ausserè, J.J. Benatar, *Langmuir* **7** (1991) 1647

[3.101] D.L. Angts, G.W. Simmons *Langmuir* **7** (1991) 2236

[3.102] F. Bensebaa, T.H. Ellis, A. Badia, R.B. Lennox, *Langmuir* **14** (1998) 2361

[3.103] G. Loepp, S. Vollmer, G. Witte, Ch. Wöll, *Langmuir* **15** (1999) 3767

## Capítulo 4

# MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS DE ALCANOTIOLES EN INTERFACES ELECTROQUÍMICAS

### 4.1. Introducción

Existe un gran número de desarrollos en nanociencia y nanotecnología que están basados en el uso de monocapas autoensambladas, tal es el caso de los biosensores, las interfaces nanoestructuradas (“*patterning*”) ó las películas anticorrosivas. Estos sistemas bidimensionales han sido ampliamente estudiados en diferentes entornos tales como ultra-alto vacío, medios acuosos y no acuosos.

Como se ha descrito en el capítulo anterior, las monocapas autoensambladas son capaces de modificar a nivel molecular un número considerable de superficies. En el presente capítulo se estudiarán los fenómenos que ocurren cuando superficies cubiertas con SAMs actúan como electrodos en medios acuosos<sup>[4.1]</sup>.

Es conocido en la literatura que las monocapas de alcanotiolatos actúan como aislantes al ser autoensambladas sobre electrodos metálicos. La capa hidrocarbonada compacta actúa impidiendo el acceso de especies en solución a la superficie del electrodo<sup>[4.2]</sup>,

siendo el electrodo así impermeable tanto al solvente como al electrolito. En ciertos casos, cuando se encuentra interpuesta una monocapa autoensamblada entre el electrodo y una especie redox, se puede llevar a cabo la transferencia electrónica mediante efecto túnel<sup>[4.3]</sup>. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que esta capacidad de transferir la carga por efecto túnel varía sensiblemente con el largo de la cadena hidrocarbonada, siendo muy baja la probabilidad de transferencia de carga a través de alcanotioles de cadena larga ( $n > 10$ )<sup>[4.4]</sup>. Como un ejemplo de la capacidad de una SAM de aislar un electrodo en un medio electroquímico, en la figura 4.1 se observa la respuesta voltamperométrica de un electrodo de Au en un electrolito ácido. Tal como puede apreciarse en la figura 4.1a el comportamiento electroquímico en la ventana de potencial estudiada muestra la presencia de una señal anódica en la región de 1,20 – 1,45 V (vs ECS) asociada a dos máximos de corriente, correspondientes a la formación de una monocapa de óxido de Au. El barrido catódico muestra inicialmente en un potencial cercano a los 0,9 V la reducción de la monocapa de óxido de Au y en un potencial cercano a los -0,35V un considerable aumento de corriente catódica debido al desprendimiento de hidrógeno como consecuencia de la reducción de la especies  $H_3O^+$  en el electrolito ácido. En el caso del electrodo de Au cubierto por una SAM de hexadecanotiol (fig. 4.1b), el comportamiento observado es radicalmente diferente al previamente descrito. La voltamperometría cíclica realizada sobre el electrodo modificado con la SAM muestra claramente que todos los procesos llevados a cabo en la ventana de potencial correspondiente a la formación del óxido de Au y a la evolución de  $H_2$  se encuentran considerablemente inhibidos. Nótese que en el caso de la figura 4.1 las escalas de corriente de ambos voltamperogramas difieren en un factor 220, siendo así que la señal correspondiente a la reducción del óxido de Au (generalmente asociada a un pico bien definido) es prácticamente despreciable. Este resultado implica que dentro de la ventana de potencial y en el electrolito de trabajo la monocapa permanece estable mostrando además una gran capacidad para inhibir el transporte de agua hacia la superficie del Au<sup>[4.2]</sup>.

El efecto inhibitor de la SAM con respecto al transporte de agua ha sido ampliamente utilizado en diversas aplicaciones como recubrimientos moleculares anticorrosivos de diversos metales y aleaciones (Fe, Cu, Ni, acero inoxidable)<sup>[4.5-4.8]</sup>. Sin embargo, antes de explotar las diferentes propiedades que una monocapa adsorbida le puede conferir a un electrodo, se deben tener en cuenta aquellos factores que afectan la estabilidad de la SAM en un entorno electroquímico.

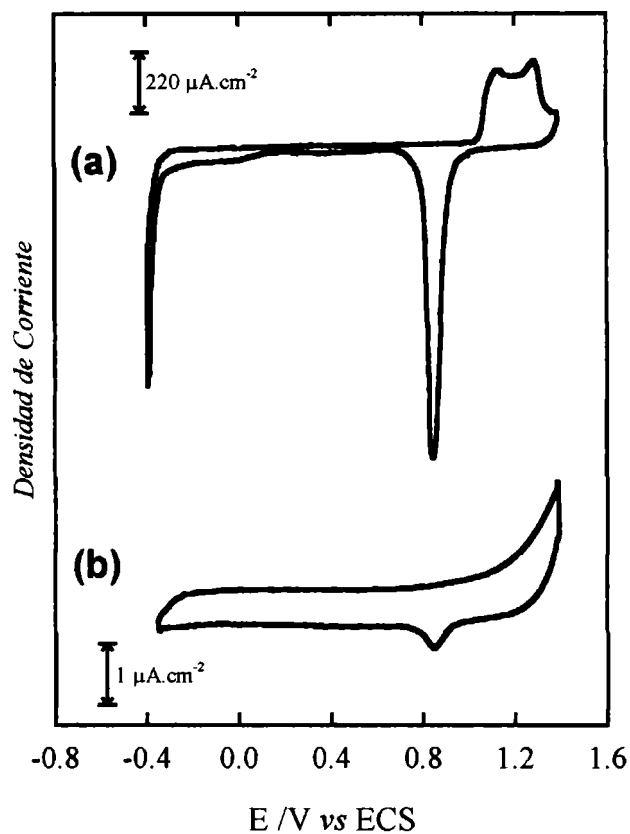


Figura 4.1. Voltamperograma de un electrodo de (a) Au evaporado (b) Au modificado con una SAM de dodecanotiol. Electrolito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1M.  $\nu = 100$  mV/s

Uno de los factores fundamentales que influyen sensiblemente sobre la estabilidad de la SAM en un entorno electroquímico es indudablemente el potencial eléctrico aplicado a la interface metal/SAM. Bajo este concepto en la figura 4.2 se encuentra representado un diagrama donde se detallan cualitativamente las diferentes regiones de potencial en las cuales las SAMs pueden sufrir procesos que afecten su estabilidad para el caso de un electrodo de Au en un medio electrolítico acuoso alcalino. Todas las monocapas autoensambladas sobre electrodos metálicos poseen una región de potencial en donde permanecen quimisorbidas a la superficie metálica.

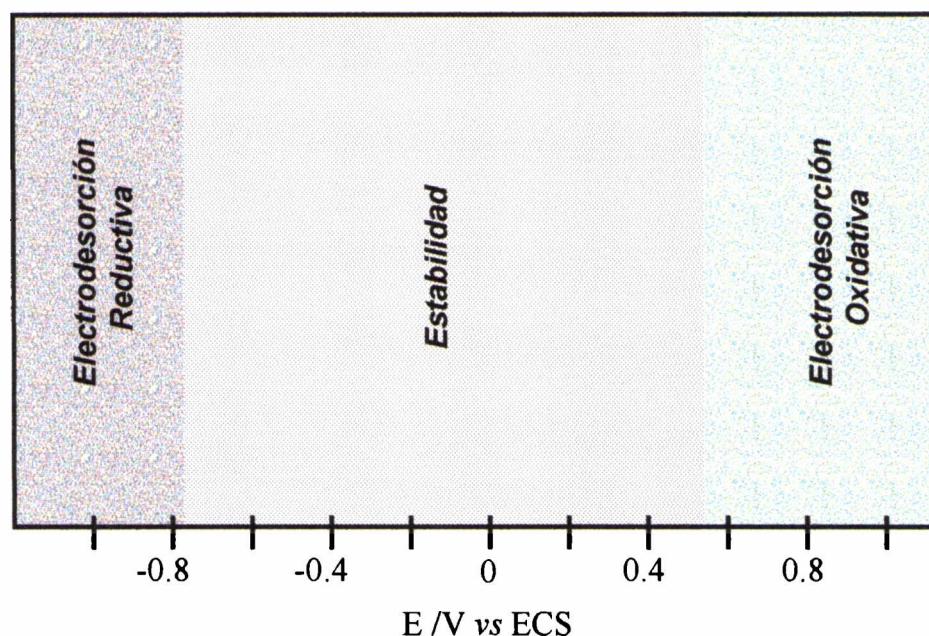
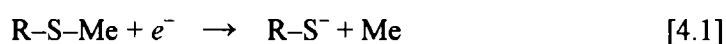


Figura 4.2. Esquema cualitativo donde se delimitan las diferentes regiones en donde las SAMs pueden sufrir transformaciones electroquímicas por efecto del potencial aplicado. Los valores de potencial asociados a los límites de estas regiones son similares a los hallados en alcanotioles de cadena corta autoensamblados sobre electrodos de Au.

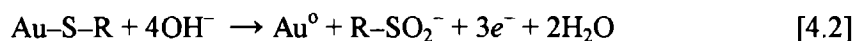
No obstante, a pesar de permanecer quimisorbidas, las monocapas pueden sufrir transformaciones de fase en esta región de potencial. Dependiendo del alcanotiol, la naturaleza del sustrato y el medio electrolítico, esta región de potencial se puede ver aumentada o disminuida. Sin embargo, la fenomenología que impera en todos los sistemas, independientemente del valor del potencial que delimita una determinada región, esta dada por el diagrama de la figura 4.2. La disminución del potencial de electrodo en el caso de electrodos de Au modificados con SAMs de alcanotioles conduce a la pérdida de su capacidad para inhibir el transporte de especies electroactivas hacia la superficie del electrodo debido a la generación de desorden en la monocapa. Este efecto ha sido estudiado detalladamente por Bourbour y Lennox<sup>[4.9]</sup> mediante la utilización de espectroscopía de impedancia electroquímica, encontrando cambios en las propiedades aislantes pero sin evidencia de desorción de la monocapa. Este efecto es comparativamente pequeño y reversible, no habiendo un mecanismo claro para describir este fenómeno asociado a un cambio estructural de la monocapas dependiente del potencial. Por otra parte, Kolb *et al.*<sup>[4.10]</sup> han estudiado el comportamiento electroquímico de SAMs de etanotiolatos sobre electrodos

de Au(100) en medios electrolíticos ácidos mediante EC–STM *in-situ*, observando claramente que la monocapa evidenciaba transiciones estructurales, por efecto del potencial. Estos encontraron que en la región de potencial de +0,3V a +0,8V (*vs* ECS) predominaba una fase representada por filas incompletas de moléculas (“*striped phases*”) mientras que en la región de potencial de +0,2 a –0,3V (*vs* ECS) sobre el electrodo una fase caracterizada por una geometría cuadrada.

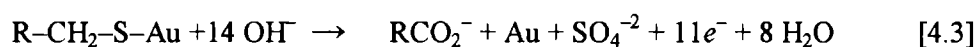
A potenciales aún más negativos ocurre la electrodesorción reductiva. Este fenómeno ha sido estudiado ampliamente mediante diferentes técnicas, tales como XPS<sup>[4.11,4.12]</sup> ó IR<sup>[4.12,4.13]</sup>. El mecanismo postulado para este proceso es:



El potencial del electrodo donde se produce la electrodesorción reductiva depende de la naturaleza del tiol (longitud de la cadena hidrocarbonada, grupos terminales, etc) y de las propiedades de la superficie metálica. Esto implica, en primera instancia, que en el proceso de electrodesorción reductiva se ponen en juego un número determinado de factores que involucran la naturaleza de la unión tiol–metal y tiol–tiol. Como ejemplos puede mencionarse que, que el ácido mercaptopropiónico se electroreduce a un potencial 500 mV más positivo que hexadecanotiol, y que una monocapa autoensamblada sobre Ag se desorbe a un potencial más negativo que la misma monocapa autoensamblada sobre Au. Por otra parte, diversos autores sostienen que los tioles de cadena corta se caracterizan por presentar un sólo pico en la electrodesorción reductiva y, en cambio, los tioles de cadena larga pueden presentar múltiples picos en la electrodesorción reductiva dependiendo de la temperatura y el número de defectos superficiales del electrodo de Au<sup>[4.14]</sup>. No obstante, es necesario destacar que con respecto a este tema existe cierta controversia en la literatura, puesto que otros autores han encontrado una correlación diferente entre la multiplicidad del pico de electrodesorción y la longitud de la cadena hidrocarbonada<sup>[4.15]</sup>. A potenciales anódicos, se produce la desorción oxidativa de los tioles. Este fenómeno ha sido menos estudiado que la electrodesorción reductiva. En efecto, los alcanotioles autoensamblados sobre Au pueden ser desorbidos oxidativamente en electrolitos alcalinos barriendo el potencial del electrodo entre +0,5 y +1V *vs* SCE. Inicialmente diversos autores sugirieron la formación de especies organoazufradas oxidadas mediante la transferencia de tres electrones



Sin embargo, recientemente se ha informado<sup>[4.16]</sup> que las cargas involucradas en la electrooxidación son de 11–12 electrones por molécula, lo cual implica que la oxidación del tiol no sólo involucra a la cabeza azufrada sino también al resto de la cadena carbonada. Uno de los posibles mecanismos propuestos<sup>[4.17]</sup> para la electrooxidación de los tioles incluye la ruptura del enlace C–S, la oxidación del azufre a  $\text{SO}_4^{-2}$  y la formación de  $\text{RCO}_2^-$  de acuerdo a la siguiente reacción



Al describir una monocapa autoensamblada siempre subyace la idea de un arreglo molecular altamente ordenado que se propaga en toda la extensión de la superficie modificada. Sin embargo, esto no es cierto, puesto que muchas veces las monocapas autoensambladas poseen defectos que pueden afectar el comportamiento del sistema SAM/sustrato. Estos defectos comúnmente denominados en la literatura como *pinholes* difieren de los ya mencionados defectos configuracionales (por ej: defecto *gauche*). En algunos casos, un defecto es un sitio en el cual la superficie del electrodo está expuesta al electrolito de manera tal que las moléculas o iones del mismo pueden aproximarse al electrodo a una distancia menor que el espesor de la monocapa autoensamblada<sup>[4.18]</sup>. En particular, la influencia de la cantidad de defectos se ve reflejada sensiblemente en el comportamiento electroquímico de la superficie modificada. Debido a la presencia de zonas donde el sustrato puede estar expuesto la respuesta electroquímica observada en un electrodo modificado por una SAM es similar a la de un electrodo no modificado pero en este caso las magnitudes de las cargas voltamperométricas son mucho menores como consecuencia de que el área descubierta total (área total ocupada por defectos) es mucho menor que la de un electrodo no modificado<sup>[4.19]</sup>. En la figura 4.3a. puede observarse el voltamperograma de un electrodo de Ag en medio alcalino. En el barrido anódico, se observan los picos  $A_1$  y  $A_2$  que se encuentran relacionados a la electroformación de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , y un tercer pico,  $A_3$ , que se encuentra asociado a la electroformación de AgO. En el barrido catódico, encuentran los picos  $C_2$  y  $C_2'$  relacionados a

la electroreducción de  $\text{AgO}$  a  $\text{Ag}_2\text{O}$  y  $\text{Ag}_2\text{O}$  a  $\text{Ag}$ , respectivamente<sup>[4.20]</sup>. Cuando el electrodo de  $\text{Ag}$  es modificado por una SAM de dodecanotiol las cargas voltamperométricas son mucho menores (fig.4.3b) debido a la presencia de una menor área metálica expuesta.

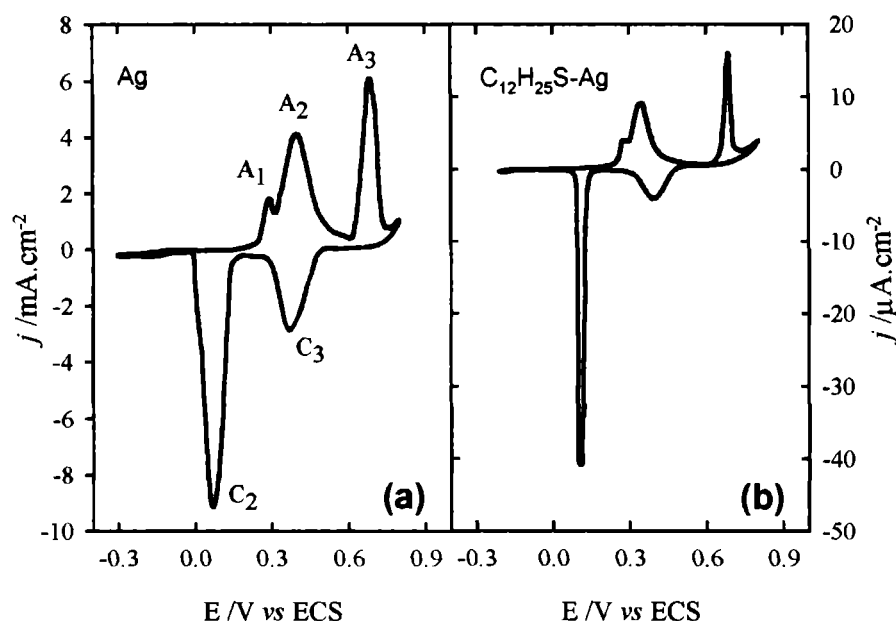


Figura 4.3. Voltamperogramas correspondientes a (a) electrodo de  $\text{Ag}$  (b) Electrodo de  $\text{Ag}$  modificada con una SAM de dodecanotiol. Electrolito:  $\text{NaOH}$  0,1M.  $\nu = 50\text{mV/s}$ .

En este caso, de acuerdo a las cargas de oxidación y de reducción de ambos voltamperogramas, se desprende que aproximadamente un 0,26 % del área total del electrodo se encuentra en contacto con el electrolito, es decir corresponden a áreas descubiertas. Mosher *et al.*<sup>[4.21]</sup> han demostrado que existe una correlación entre la densidad de defectos y la topografía del sustrato, encontrando que para sustratos con menor rugosidad superficial los efectos bloqueantes de la monocapa se encontraban exhaltados. Esto implica que cuanto menor es la rugosidad del sustrato menor es la densidad de defectos. En la figura 4.4 se encuentran esquematizadas algunas de las diferentes fuentes de defectos presentes en la superficie del electrodo. Puesto que generalmente en muchas de las aplicaciones de las monocapas autoensambladas se trabaja con superficies policristalinas, los bordes de grano, debido a la heterogeneidad cristalográfica del sustrato, son sectores de la superficie donde el autoensamblado es deficiente (fig.4.4a). En muchos casos también es posible que se



encuentren defectos debido a vacancias en zonas de la monocapa donde se encuentra completamente autoensamblada (fig.4.4b), o zonas donde, debido al corto tiempo de autoensamblado, se encuentran presentes fases diluidas no completamente organizadas (fig4.4.c).

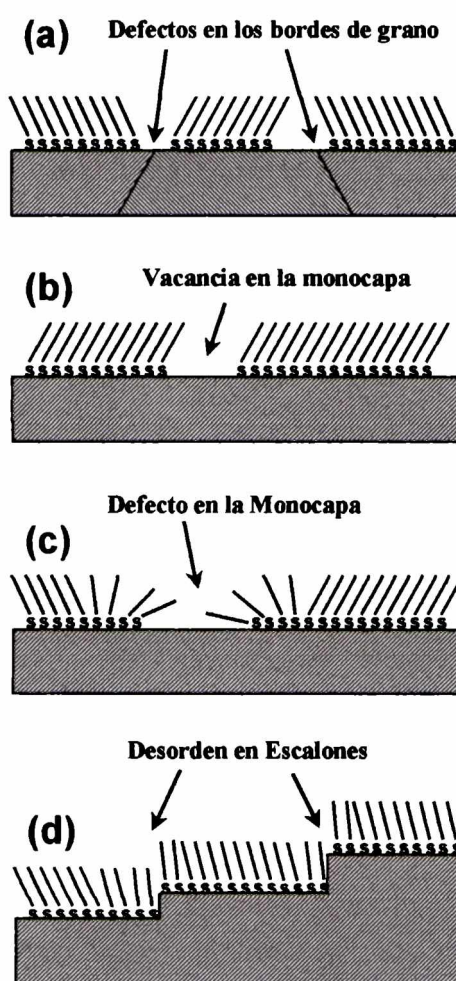


Figura 4.4. Representación esquemática de los diferentes tipos de defectos presentes en las SAMs: (a) defectos en bordes de grano (b) vacancias en la monocapa (c) zonas con moléculas recostadas (d) desorden en los bordes de los escalones.

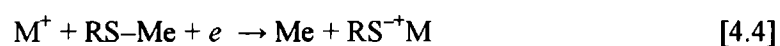
Finalmente, otra fuente de defectos aún en sustratos con orientación preferencial son los límites de dominio y los bordes de los escalones, donde nuevamente debido a la heterogeneidad superficial la monocapa es defectuosa (fig. 4.4d).

A pesar del hecho inevitable de que las monocapas autoensambladas posean defectos aunque más no sea a nivel molecular, se han hecho innumerables esfuerzos para reducir el número de defectos en las mismas. Bajo esta premisa, Weiss *et al.*<sup>[4.22]</sup> desarrollaron un

método basado en el recocido en fase líquida del sustrato modificado. El sustrato es calentado durante 1 hora a 78°C en una solución etanólica 1mM del alcanotiol. Como resultado de este tratamiento, se produce un dramático cambio en la densidad de vacancias en el sustrato y en los bordes de dominio en la monocapa autoensamblada. Aunque anteriormente se desarrollaron técnicas de recocido térmico para mejorar la estructura de las monocapas autoensambladas<sup>[4.23]</sup>, ninguna ha podido mejorar los resultados obtenidos mediante la técnica de recocido en fase líquida desarrollada por el grupo de Paul Weiss de la Universidad de Pensilvania. Mediante el recocido en vacío se ha podido aumentar la densidad de dominios compactos de la SAM pero este procedimiento promueve consigo la desorción de parte del alcanotiol generando defectos puntuales dentro de los dominios ordenados. Utilizando el recocido en fase líquida en presencia del tiol esta deficiencia es superada, promoviendo dominios ordenados limitados solamente por el tamaño de las terrazas ordenadas del sustrato. Otra técnica desarrollada para mejorar la calidad del autoensamblado de la monocapa y minimizar la cantidad de defectos es utilizando como solvente de autoensamblado una solución acuosa de un tensioactivo. Jennings *et al.*<sup>[4.24]</sup> observaron recientemente que las monocapas de alcanotiolatos autoensambladas desde soluciones acuosas de hexaetilenglicol-dodecil éter (tensioactivo denominado comúnmente como C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>) presentan una mayor densidad de cadenas autoensambladas y una mayor capacidad aislante desde el punto de vista electroquímico. Estas marcadas características aislantes encontradas para las monocapas autoensambladas desde una fase acuosa son atribuidas a las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas carbonadas durante el autoensamblado. Otro enfoque, desarrollado con éxito, para obtener monocapas con un bajo nivel de defectos ha sido el del autoensamblado asistido por vía electroquímica<sup>[4.25]</sup>. El control del potencial del electrodo durante la deposición de las monocapas permite obtener monocapas con mejores propiedades aislantes (mejor ordenadas ó bien con un menor número de defectos) y en un tiempo menor (alrededor de 15 minutos en vez de varias horas).

#### 4.2. Electrodesorción reductiva de la monocapa autoensamblada

Las monocapas de alcanotioles autoensambladas sobre electrodos de Au(111) son estables en un amplio rango de potencial. Sin embargo, cuando el potencial del electrodo se hace negativo, o sea, la densidad de carga negativa sobre la superficie se incrementa considerablemente se produce lo que se denomina electrodesorción reductiva del tiolato. Este proceso está asociado a la reacción:



La reacción [4.4], difiere de la reacción [4.1], en que en este caso se ha contemplado el rol que desempeñan los cationes del electrolito en conservar la electroneutralidad en las inmediaciones del electrodo una vez desorbido el alcanotiolato<sup>[4.26]</sup>. En la figura 4.5 puede observarse un voltamperograma cíclico realizado sobre un electrodo de Au(111) modificado con una monocapa autoensamblada de dodecanotiol entre los límites de potencial de -0,2 V y -1,4 V (vs ECS).

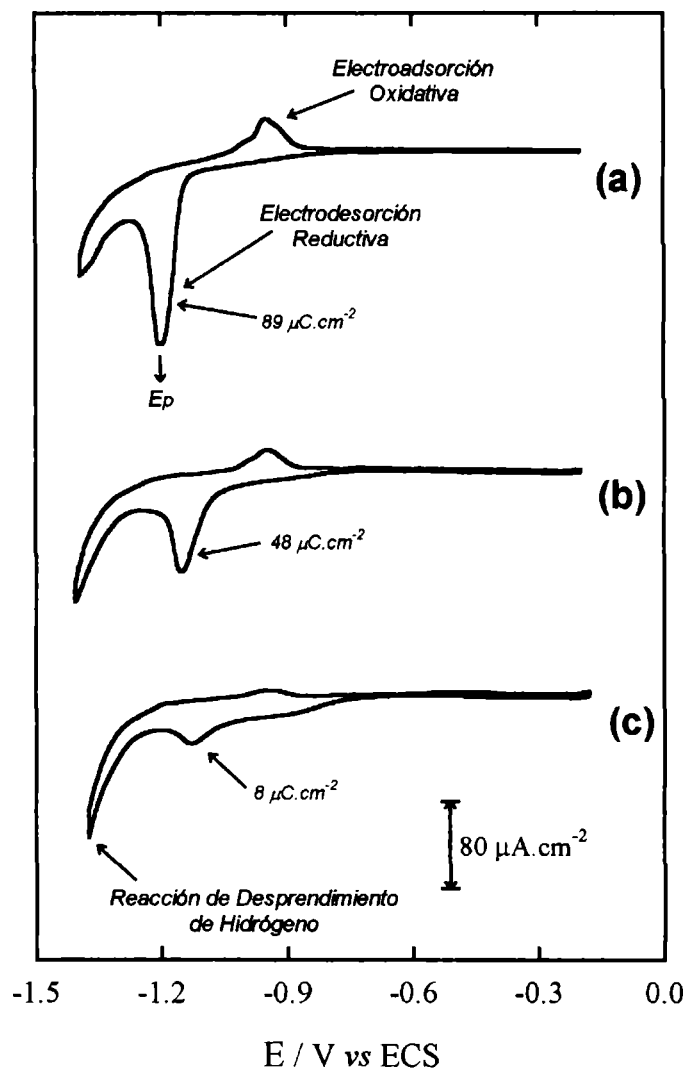
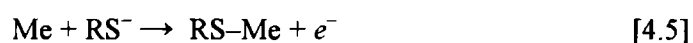


Figura 4.5. Voltamperogramas correspondientes al (a) 1° barrido, (b) 3° barrido (c) 5° barrido de un electrodo de Au modificado con una SAM de dodecanotiol. Electrolito: NaOH 0,1M.  $v = 50\text{mV/s}$ .

Cuando el potencial, que es barrido en dirección catódica (aumenta la densidad de carga negativa sobre el electrodo), alcanza un valor cercano de los  $-1,2\text{ V}$  comienza a generarse un pico catódico cuyo máximo se encuentra situado en  $-1,2\text{ V}$ . Esta señal catódica es proveniente del proceso de transferencia de carga entre la superficie del Au(111) y la monocapa autoensamblada en la interface Au(111)/SAM dando origen a la electrodesorción reductiva (catódica)[4.1]. El valor del potencial correspondiente al máximo del pico de densidad de corriente de electrodesorción es una magnitud utilizada comúnmente como

criterio para establecer la estabilidad electroquímica de la SAM bajo condiciones catódicas, denominándosele  $E_p$ .

En la figura 4.5 puede observarse que luego de la señal proveniente de la electrodesorción se encuentra el comienzo de la señal voltamperométrica correspondiente al desprendimiento de hidrógeno. Esta señal delimita la región de potencial en la cual se puede estudiar por voltamperometría cíclica la electrodesorción reductiva de los alcanotioles quimisorbidos sobre el electrodo. El desprendimiento de hidrógeno sobre la superficie de Au proviene de la descomposición del  $H_2O$ . Una vez que el barrido de potencial alcanza  $-1.4V$  el sentido del barrido de potencial es invertido, es decir se barre el potencial en dirección positiva. Cuando el potencial alcanza un valor cercano a  $-1,0 V$  puede observarse (fig. 4.5) un pequeño máximo de corriente anódica correspondiente a la readsorción del alcanotiolato proveniente de las micelas que se encuentran en las inmediaciones del electrodo. Las micelas se originan como consecuencia de que, una vez electrodesorbidas, las moléculas (hidrofóbicas) alcanzan la concentración micelar crítica<sup>[4,26]</sup> en las inmediaciones del electrodo<sup>[4,27]</sup>. La readsorción del alcanotiolato se denomina electroadsorción oxidativa y procede de acuerdo a la reacción:



La magnitud de la carga anódica correspondiente a la transferencia de carga entre el tiolato y el electrodo de Au(111) en el proceso de readsorción, depende de la longitud de la cadena hidrocarbonada del alcanotiol. Esto se debe a que la cantidad de moléculas capaces de readsorberse es proporcional al número de micelas del alcanotiolato que se encuentran en las inmediaciones del electrodo o que están fisisorbidas sobre el mismo. Debido al carácter hidrofóbico de la cadena hidrocarbonada del alcanotiol, cuanto mayor sea el largo de la cadena del alcanotiol menor será la solubilidad en el medio acuoso y por lo tanto mayor será el número de micelas que se formen sobre el electrodo. Por lo tanto, también será mayor el número de tiolatos que podrán reabsorberse electroquímicamente.

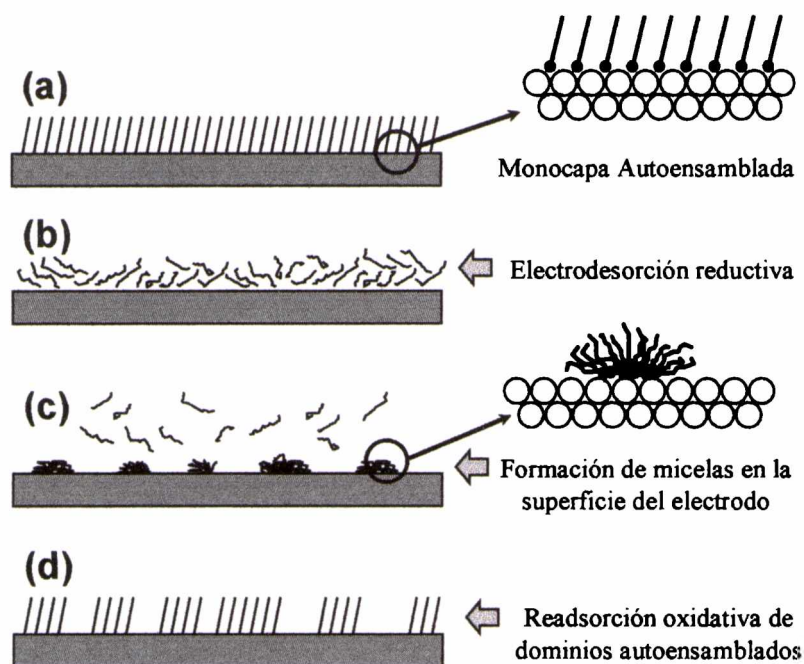


Figura 4.6. Representación esquemática del proceso de electrodesorción. La SAM (a) es desorbida electroreductivamente (b) formándose micelas (c) en torno a la superficie del electrodo. Luego al revertir el sentido del barrido de potencial una parte de la monocapa, previamente desorbida, se reabsorbe (d).

No obstante, en los tioles con  $n < 16$ , la señal correspondiente a la electrodesorción se va atenuando con los sucesivos barridos como consecuencia de que en cada barrido voltamperométrico una fracción de las moléculas que conforman la monocapa difunden hacia el electrolito. Por lo tanto, todo lo desorbido no es eficientemente reabsorbido electroquímicamente y de esta manera el cubrimiento de la monocapa disminuye en cada barrido (fig 4.6). El cambio sucesivo en el cubrimiento de la monocapa también puede evidenciarse por el paulatino aumento de la densidad de corriente proveniente de la reacción de desprendimiento de hidrógeno llevada a cabo en las zonas descubiertas del electrodo. En el caso de los tres voltamperogramas sucesivos representados de la figura 4.5a–c puede observarse como la carga desorbida en los sucesivos barridos disminuye de  $90 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  (correspondiente a la monocapa completa) a 48 y  $8 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , para el primer, segundo y tercer barrido, respectivamente.

#### 4.2.1. Potencial de electrodesorción

Un parámetro importante, asociado a la estabilidad electroquímica de las SAMs de los alcanotiolatos, es el potencial de electrodesorción ( $E_p$ ). La dependencia de  $E_p$  con el largo de la cadena hidrocarbonada ( $n$ ), en medios acuosos alcalinos, fue estudiada inicialmente por Porter *et al* hace más de una década. Estos autores observaron que a medida que  $n$  aumenta el  $E_p$  se desplaza hacia valores más negativos. Esto implica que a medida que la cadena es más larga, la estabilidad electroquímica de la SAM es mayor. Este cambio de  $E_p$  con  $n$  fue adjudicado al transporte de iones a través de la cadena hidrocarbonada sin hacer mayor hincapié en las interacciones intermoleculares entre éstas. Según estos autores el desplazamiento en  $E_p$  es una consecuencia de la dificultad que se le presenta a los contraiones (necesarios para equilibrar las cargas negativas de los tiolatos producidos en la interface) para penetrar en las SAMs a medida de aumenta  $n$ <sup>[4.26]</sup>. Sin embargo, años más tarde, bajo otro enfoque, Kakiuchi *et al.*<sup>[4.29]</sup> concluyeron que la dependencia de  $E_p$  con  $n$  era debida solamente a las fuerzas intermoleculares laterales sin considerar el efecto de las fuerzas hidrofóbicas. Finalmente, White *et al.* demostraron la importancia de las fuerzas hidrofóbicas en la estabilidad electroquímica de las SAMs sobre sustratos de Ag. En la actualidad, existe una concordancia en la literatura donde la explicación de esta dependencia está asociada fundamentalmente a dos efectos: *las fuerzas hidrofóbicas* y *las interacciones de van der Waals*. A medida que se extiende el largo de la cadena aumentan las fuerzas hidrofóbicas, que tienden a mantener las moléculas en la monocapa, como consecuencia de las interacciones repulsivas que sufrirían las cadenas hidrocarbonadas en el medio acuoso. Por otra parte, las interacciones de van der Waals (interacciones cadena-cadena) lógicamente aumentan a medida que se extiende la cadena hidrocarbonada del alcanotiol. En el presente capítulo se hará hincapié en la magnitud y en los diversos factores (largo de la cadena hidrocarbonada, pH, solvente, superficie metálica) que influyen sobre  $E_p$ .

### 4.3. Efecto del solvente en la estabilidad de las SAMs.

Es claro que la fuerza del enlace metal-tiolo, las interacciones de van der Waals y las fuerzas hidrofóbicas contribuyen significativamente a la estabilidad de las monocapas y esto influirá en el comportamiento electroquímico del sistema autoensamblado. El efecto de las

fuerzas hidrofóbicas en la estabilidad electroquímica debería evidenciarse cambiando las propiedades del solvente. Por lo tanto, se realizaron de las electrodesorciones de alcanotiolatos de diferente longitud de cadena autoensamblados sobre un electrodo de Au(111) en medios acuosos y en medios metanólicos.

En medios acuosos, la representación de  $E_p$  vs  $n$  (fig. 4.7) muestra una pendiente de 31 mV por unidad metilénica. Esto significa que cada grupo metilénico que se incorpora a la cadena hidrocarbonada implica un incremento en la energía de electrodesorción de aproximadamente 3 kJ. Como ya se ha mencionado, este valor está asociado a las contribuciones de las fuerzas y las fuerzas de van der Waals. Esto no implica que ambas interacciones contribuyan en la misma medida, sino que el desplazamiento del pico de electrodesorción con la longitud de la cadena del alcanotiol refleja ambas contribuciones simultáneamente.

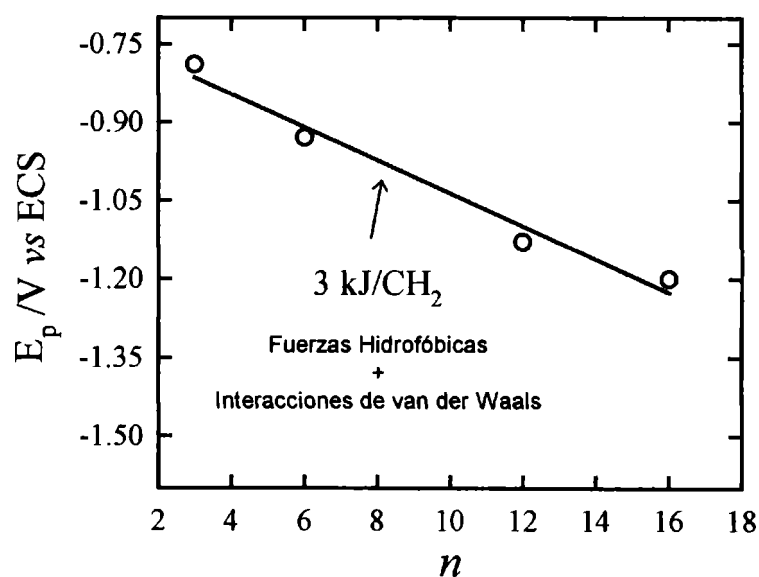


Figura 4.7. Representación del potencial de electrodesorción ( $E_p$ ) de diferentes alcanotioles sobre Au(111) versus la longitud de la cadena hidrocarbonada ( $n$ ). En el gráfico se detalla el valor correspondiente a la pendiente de  $E_p$  vs  $n$ . Electrolito: NaOH 0,1M.

Sólo con fines comparativos, la energía libre de la transferencia de hidrocarburos en agua es 3.68 kJ/mol de CH<sub>2</sub><sup>[4,28]</sup>. Si el valor de 3 kJ/CH<sub>2</sub> refleja la energía asociada a las fuerzas hidrofóbicas, este valor debe modificarse cuando se utiliza un solvente orgánico, en donde el



alcanotiolato posee mayor solubilidad, en lugar de agua. Si las fuerzas intermoleculares son más importantes que las hidrofóbicas en determinar la estabilidad de las monocapas, entonces la naturaleza del solvente tendría poco efecto en el valor del potencial de electrodesorción. La resolución de estos planteamientos fue abordada por White *et al.*<sup>[4.30]</sup> estudiando la electrodesorción de SAMs de alcanotiolatos sobre electrodos de Ag(111) en diferentes medios solventes. Estos encontraron que las fuerzas hidrofóbicas desempeñan un rol determinante en la estabilidad de las SAMs. Con el fin de verificar esta interpretación, en la presente Tesis se realizaron experimentos de electrodesorción reductiva de SAMs de alcanotioles sobre electrodos de Au(111) en una solución metanólica 0,1M en NaOH. El solvente de la solución metanólica (CH<sub>3</sub>OH) estaba constituido por una mezcla 95% CH<sub>3</sub>OH + 5% H<sub>2</sub>O. El agregado de un 5% de agua al metanol puro fue llevado a cabo con la finalidad de promover la disolución del NaOH en el metanol, sin cambiar significativamente las características del solvente alcohólico<sup>[4.30]</sup>. Las respuestas voltamperométricas correspondientes a las curvas de electrodesorción de las monocapas de alcanotiolatos autoensambladas sobre los electrodos de Au(111) muestran dos rasgos distintivos al comparar la electrodesorción en un electrolito acuoso y en otro metanólico (fig. 4.8). En el caso del electrolito metanólico se observa la presencia de una carga extremadamente pequeña, prácticamente despreciable, del pico de readsorción oxidativa. Esto es como consecuencia de que, una vez electrodesorbido, debido a la alta solubilidad del tiol en el electrolito metanólico este es incorporado inmediatamente a la solución, disminuyendo así la cantidad de moléculas organoazufradas en las inmediaciones del electrodo para ser readsorbidas oxidativamente. El otro rasgo importante está asociado al hecho de que un cambio del solvente del medio electrolítico se ve traducido en un cambio en el potencial de electrodesorción ( $\Delta E_p$ ) de la monocapa. En el caso de la figura 3.8 se puede observar que la monocapa de dodecanotiol autoensamblada sobre el electrodo de Au es electrodesorbida en el medio metanólico a un potencial 130 mV más positivo que en el medio acuoso. Esto implica que frente a la electrodesorción reductiva la monocapa autoensamblada es aproximadamente 12,5 kJ/mol más estable en medio acuoso que en medio metanólico.

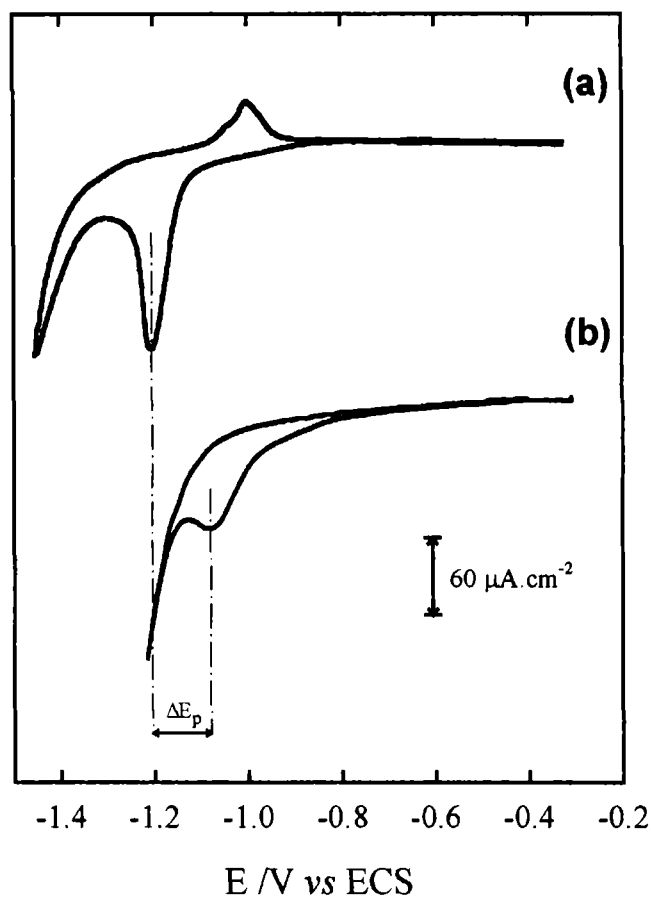


Figura 4.8. Voltamperogramas cíclicos realizados sobre electrodos de Au(111) modificados con SAMs de dodecanotiol, en diferentes medios electrolíticos. (a) NaOH 0,1M en H<sub>2</sub>O (b) NaOH 0,1M en (95% CH<sub>3</sub>OH + 5% H<sub>2</sub>O).  $\nu = 50$  mV/s.

Sin embargo, al efectuar las comparaciones de las electrodesorciones reductivas realizadas para monocapas autoensambladas de cadenas hidrocarbonadas de diferente longitudes se encontró que no todas las monocapas autoensambladas son más inestables en medio metanólico. En la figura 4.9 se encuentran representadas las curvas de polarización obtenidas al llevar a cabo la electrodesorción reductiva de las monocapas autoensambladas de propanotiol, hexanotiol y dodecanotiol sobre el electrodo de Au.

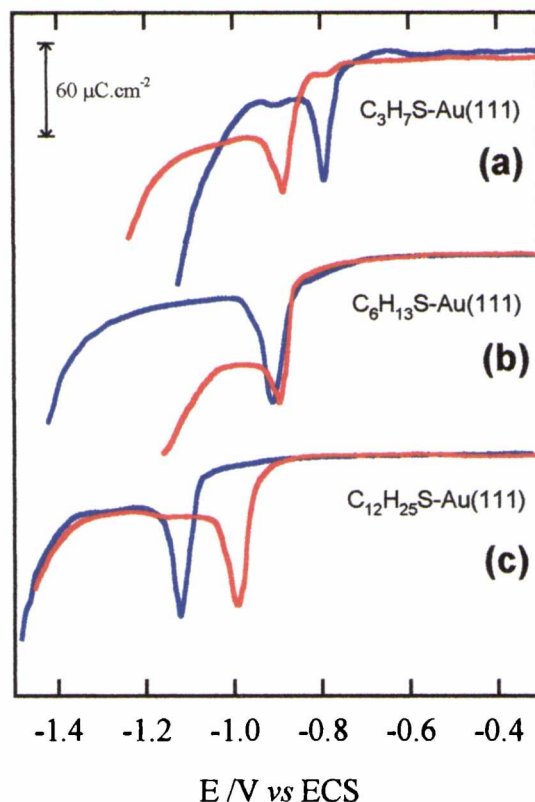


Figura 4.9. Curvas de electrodesorción reductiva realizadas en NaOH 0,1M acuoso (trazo azul) y metanólico (trazo rojo). Los electrodos de Au(111) fueron modificados con diferentes SAMs: (a) propanotiol (b) hexanotiol (c) dodecanotiol. Todas las densidades las corriente corresponden procesos electroquímicos catódicos.

Puede observarse claramente, que en el caso del propanotiol (fig 4.9a) se evidencia una mayor estabilidad en el medio metanólico que la observada en medio acuoso, siendo prácticamente idéntico el  $E_p$  para el caso de la monocapa autoensamblada de hexanotiol (fig.3.9b). Al aumentar la cadena hidrocarbonada se observa la tendencia anteriormente mencionada, donde la monocapa autoensamblada es menos estable en el medio metabólico (fig.3.9c). Esto refleja claramente el rol preponderante que desempeña el solvente dentro de las interacciones responsables de promover la estabilidad de las monocapas autoensambladas. La representación de  $E_p$  vs  $n$  (fig. 4.10) para las electrodesorciones de las SAM llevadas a cabo en el medio metanólico evidencia un cambio sustancial en la pendiente con respecto a las llevadas a cabo en el medio acuoso. Para mayor claridad en la comparación, en la figura 4.10 se han incluido los valores correspondientes a las electrodesorciones en el medio acuoso.

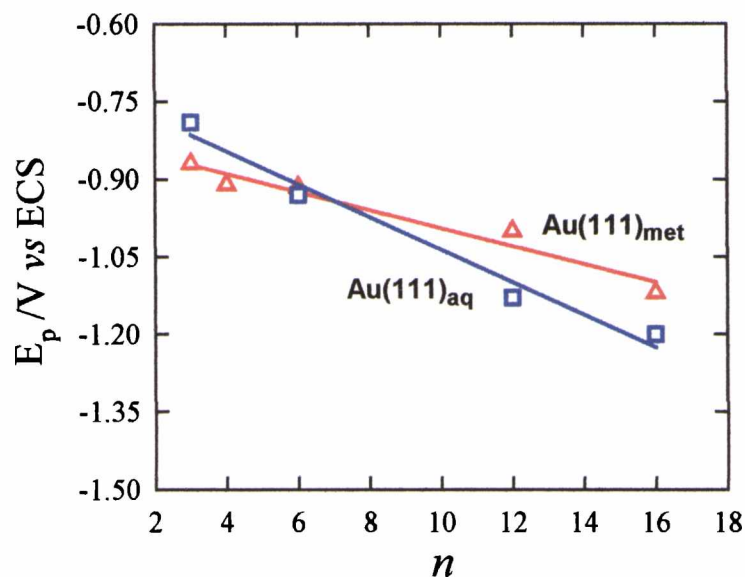


Figura 4.10. Representación del potencial de electrodesorción ( $E_p$ ) versus la longitud de la cadena hidrocarbonada ( $n$ ). Los detalles en color rojo y en color azul implican experimentos realizados en medios metanólicos y acuosos, respectivamente.

La pendiente de la representación  $E_p$  vs  $n$  para las electrodesorciones realizadas en medio metanólico posee un valor de 17 mV por unidad metilénica. Esto implica que en el caso de un medio metanólico, aumentar en una unidad metilénica ( $-\text{CH}_2-$ ) el largo de la cadena hidrocarbonada solamente contribuye en aumentar 1,6 kJ la estabilidad de la monocapa autoensamblada. Un valor que representa casi la mitad que lo observado en un medio acuoso donde, como se detalló anteriormente, la monocapa aumentaba su estabilidad 3 kJ por cada unidad metilénica que se incorporaba a la cadena hidrocarbonada. Esto indica que la estabilidad de la monocapa depende sensiblemente de la solubilidad de la molécula en el electrolito. En este caso el agua es un solvente mucho más pobre que el metanol para disolver al alcanotiolato. Sin embargo, el valor medido por unidad metilénica es 2 ó 3 veces mayor que los valores publicados para la transferencia de hidrocarburos en metanol<sup>[4,30]</sup>. Esto sugiere que las fuerzas intermoleculares entre las cadenas hidrocarbonadas (interacciones de van der Waals) contribuyen también significativamente a la estabilidad total de la monocapa, aunque en grado menor que las interacciones hidrofóbicas.

Como se comentó anteriormente, el valor de la pendiente está asociado a la suma de las contribuciones correspondientes a las interacciones de van der Waals y las fuerzas hidrofóbicas. A su vez, las interacciones de van der Waals se encuentran vinculadas casi exclusivamente a las interacciones entre cadenas hidrocarbonadas. Considerando que las interacciones entre cadenas hidrocarbonadas (interacciones de van der Waals) son de la misma magnitud en los diferentes medios, entonces la diferencia de las pendientes cuantificaría inequívocamente las diferencias energéticas en las fuerzas hidrofóbicas que actúan en los medios metanólico y acuoso.

Curiosamente, en la figura 4.10 puede observarse que las monocapas de alcanotiolatos son menos estables en soluciones acuosas que en metanol para  $n < 6$ , pero a su vez más estables para  $n > 6$ . La menor estabilidad para las monocapas de cadena corta en el medio acuoso puede ser explicada en base al costo energético asociado a la solvatación de la superficie del Au(111), de carácter hidrofílico, por parte de las moléculas de agua y metanol luego de que la SAM es electrodesorbida. Esto demuestra que la solvatación del metal es otro factor importante que participa en las contribuciones energéticas presentes en la electrodesorción de la SAM. De otro modo, el efecto hidrofóbico hace una contribución más significativa para  $n$  mayores, haciendo que para  $n > 6$  la monocapa de alcanotiolato sea más estable en agua que en metanol.

#### 4.4. Monocapas de alcanotioles autoensambladas sobre electrodos de Ag

El comportamiento electroquímico de los alcanotioles autoensamblados sobre electrodos de Ag(111) muestra similitudes y diferencias con respecto al comportamiento observado en los alcanotioles autoensamblados sobre electrodos de Au(111). La similitud con el Au(111) radica en que ambos sistemas poseen una región de estabilidad donde el potencial aplicado no produce cambios considerables a la interface SAM/metal. Sin embargo, en el caso de los alcanotioles quimisorbidos sobre las superficies de Ag(111) éstos presentan mayor estabilidad catódica, a  $n = \text{cte}$ . En la figura 4.11 se encuentran representados los voltamperogramas correspondientes a la electrodesorción reductiva en medio alcalino acuoso

de una monocapa de hexanotiol autoensamblada sobre un electrodo de Ag(111) (fig. 3.11a) y un electrodo de Au(111) (fig(3.11b).

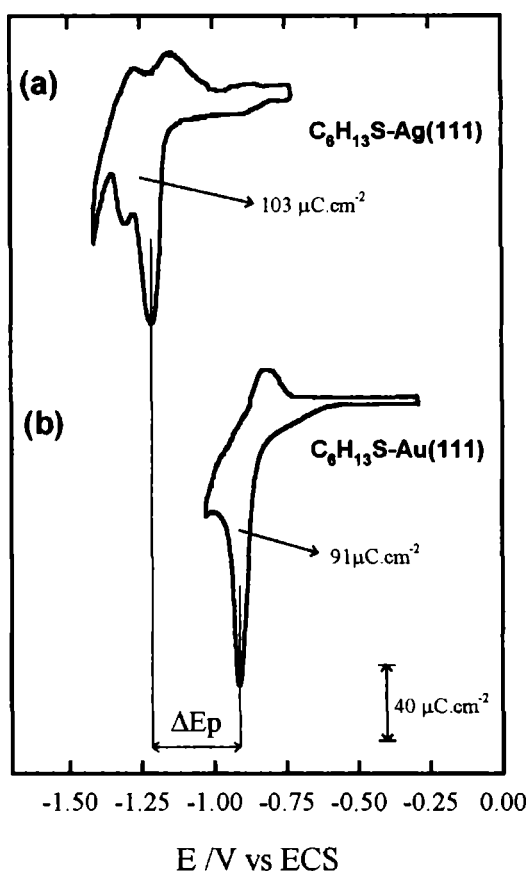


Figura 4.11. Voltamperogramas correspondientes a: (a) un electrodo de Ag(111) y (b) un electrodo de Au(111) modificados con una SAM de hexanotiol. En ambos voltamperogramas el barrido se comenzó desde el potencial anódico. Electrolito NaOH 0,1M.  $\nu = 50 \text{ mV/s}$ .

Puede apreciarse que, con respecto al proceso de electrodesorción reductiva, la monocapa autoensamblada sobre el electrodo de Ag presenta una estabilidad electroquímica aproximadamente 300 mV mayor que la de su análoga autoensamblada sobre el electrodo de Au(111). No obstante, para llevar a cabo el estudio electroquímico sistemático de los electrodos de Ag(111) modificados con las SAMs de alcanotiolatos de diferente largo de cadena se tuvo que cambiar el solvente del electrolito debido a que utilizando agua como solvente electrolítico la ventana de potencial estaba restringida solamente a alcanotioles de cadena corta ( $n < 6$ )<sup>[4.30]</sup>. El solvente utilizado en estos casos ha sido una mezcla de H<sub>2</sub>O +

metanol, similar a la utilizada anteriormente en los experimentos en medio metanólico. De esta manera la solución electrolítica estaba constituida por NaOH 0,1 M en 95% CH<sub>3</sub>OH + 5% H<sub>2</sub>O.

Un hecho distintivo y remarcable en el caso de los alcanotioles autoensamblados sobre electrodos de Ag(111) yace en el hecho de que independientemente del medio solvente utilizado en los experimentos electroquímicos, cuando se lleva a cabo el barrido de potencial en dirección negativa se observan dos señales catódicas bien definidas. Este hecho fue observado por otros autores<sup>[4.30-4.33]</sup> que han estudiado el comportamiento electroquímico de los alcanotioles quimisorbidos sobre electrodos de Ag.

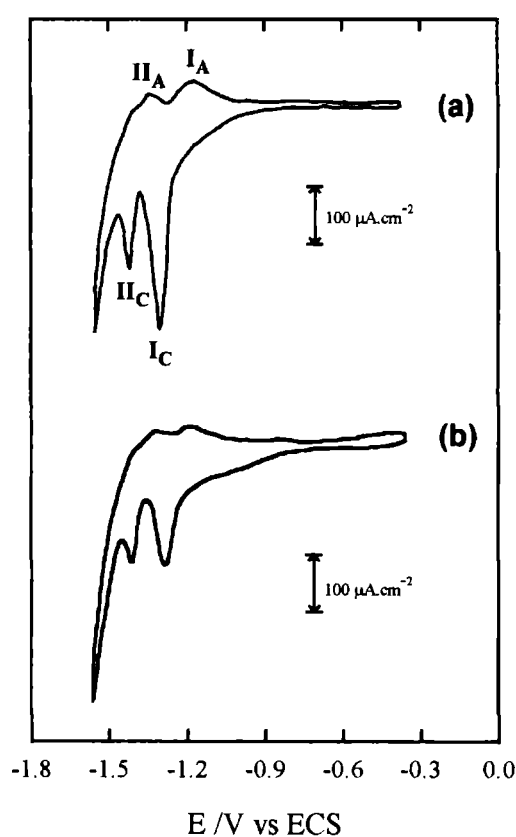


Figura 4.12. Voltamperograma cíclico, (a) 1° barrido (b) 2° barrido, de un electrodo de Ag(111) modificado con una SAM de dodecanotiol. El barrido de potencial se comenzó en el potencial anódico. Electrolito: NaOH 0,1M (95% CH<sub>3</sub>OH + 5% H<sub>2</sub>O).  $\nu = 100\text{mV/s}$ .

Mediante la combinación de espectroscopía Raman y microbalanza de cuarzo electroquímica, White *et al.*<sup>[4.31]</sup> estudiaron el origen del desdoblamiento en la señal electroquímica correspondiente a la electrodesorción de los alcanotioles sobre la superficie de Ag(111). De acuerdo a estos autores existe una transición de fase entre una fase desordenada de bajo cubrimiento y una fase altamente ordenada correspondiente a la monocapa completa. Al barrer el potencial en dirección negativa inicialmente se observa una señal catódica,  $I_C$  (fig. 3.12), correspondiente a la electrodesorción de una fracción de la monocapa altamente ordenada generando así una monocapa desordenada y diluída. Luego al continuar el barrido en dirección negativa se procede a la electrodesorción total de la monocapa dando origen al pico  $II_C$  de la figura 4.12.

Al igual que en el caso del Au, los alcanotiolatos luego de ser electrodesorbidos de la superficie de la Ag permanecen en las inmediaciones del electrodo en forma de micelas, excepto cuando el medio solvente posee gran afinidad por los tiolatos. Utilizando espectroscopía Raman, Pemberton *et al.*<sup>[4.34]</sup> demostraron para alcanotioles de cadena corta en electrolitos acuosos neutros que luego de la electrodesorción las micelas permanecían en las cercanías de la superficie por al menos 30 minutos. A su vez, este hecho se veía drásticamente alterado al aumentar el pH del electrolito como consecuencia de la mayor solubilidad de los tiolatos en soluciones alcalinas.

Tal como ocurre en Au, cuando se invierte el sentido del barrido de potencial (en dirección positiva) se produce la electroadsorción oxidativa de la monocapa autoensamblada. De acuerdo a resultados publicados por White *et al.* (para experimentos realizados con el alcanotiol disuelto en la solución electrolítica) inicialmente se electroadsorbe una fase desordenada, asociada al pico IIA y finalmente se completa la monocapa por electroadsorción oxidativa a un potencial dado por la posición del pico  $I_A$ . Estos procesos que ocurren sobre el electrodo se encuentran esquematizados en la figura 4.13. Sin embargo, recientemente Morin *et al.*<sup>[4.33]</sup> basándose en resultados obtenidos empleando técnicas electroquímicas han sugerido que el doblete en la curva de electrodesorción de los alcanotiolatos autoensamblados sobre los electrodos de Ag(111) se debe a la existencia de múltiples sitios de adsorción para la coordinación del tiolato sobre la superficie de Ag. Esta idea de Morin *et al.*<sup>[4.33]</sup> no deja de ser aceptable, puesto que como se ha comentado en el capítulo anterior, los alcanotioles de cadena larga se autoensamblan sobre superficies de Ag(111) formando una red



inconmensurada, lo cual implica inequívocamente la coordinación del adsorbato a distintos tipos de sitios de coordinación sobre la superficie de Ag(111).

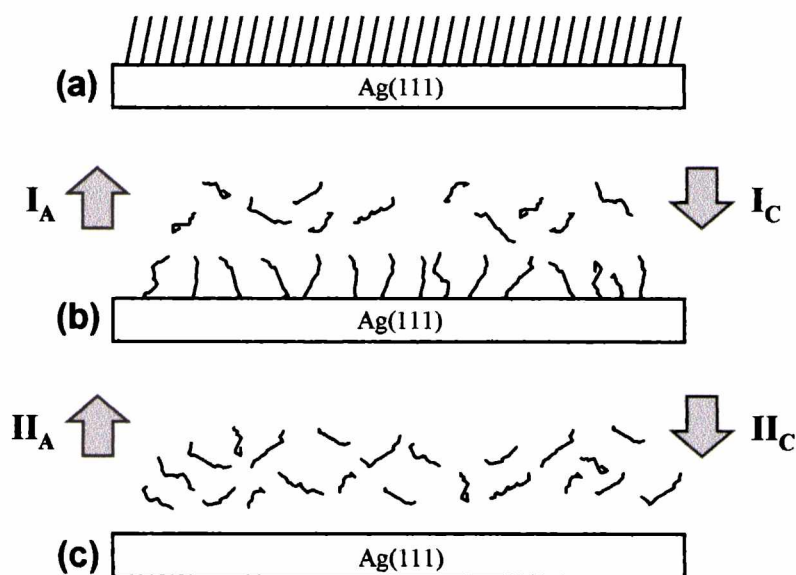


Figura 4.13. Esquema del proceso de electrodesorción de las SAMs de alcanotioles sobre las superficies de los electrodos de Ag(111), de acuerdo al modelo de White *et al.* Inicialmente, la SAM del alcanotiol (a) es parcialmente electrodesorbida (b) dando origen a la señal voltamperométrica  $I_C$ . Luego, ésta es completamente electrodesorbida (c) al potencial correspondiente a la señal catódica  $\Pi_C$ . Extraída y adaptada de Ref[4.31].

Este comportamiento asociado al desdoblamiento de los picos de electrodesorción, es independiente de la longitud de la cadena hidrocarbonada, tal como puede apreciarse en la figura 4.14. Como consecuencia del desdoblamiento del pico correspondiente a la electrodesorción reductiva, se ha tomado como criterio de  $E_p$  al potencial del pico correspondiente a la desorción de la fase ordenada. Por lo tanto, se tomará como  $E_p$  al pico que se encuentra a potenciales menos negativos (potenciales más anódicos).

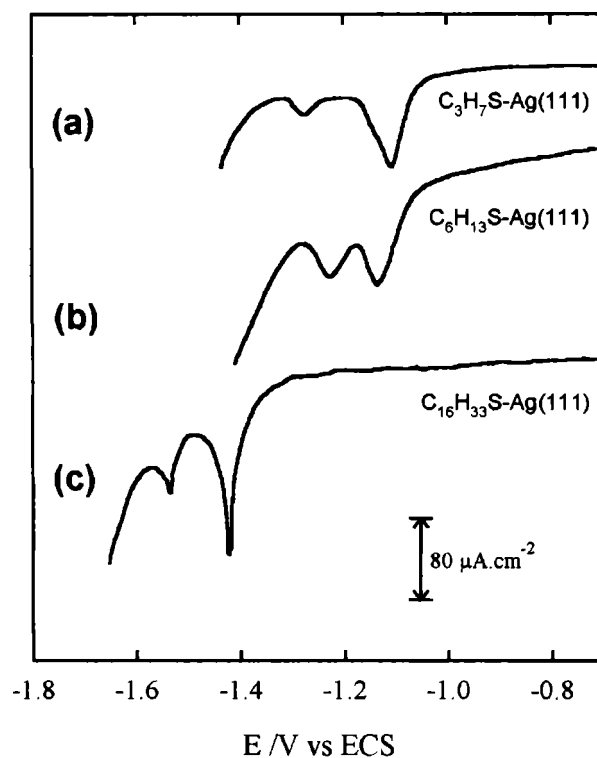


Figura 4.14. Curvas de electrodesorción reductiva de diferentes SAMs sobre electrodos de Ag(111): (a) propanotiol (b) hexanotiol (c) hexadecanotiol. Las respuestas electroquímicas representadas están asociadas a procesos catódicos. NaOH 0,1M (95%  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 5%  $\text{H}_2\text{O}$ ).  $\nu = 100\text{mV/s}$ .

En el caso de los alcanotiolatos autoensamblados sobre electrodos de Ag(111), la representación de  $E_p$  vs  $n$  (fig. 4.15) da una correspondencia lineal cuya pendiente es  $17\text{mV/CH}_2$ . Un valor idéntico al obtenido en el caso de las monocapas de alcanotioles electrodesorbidas de los electrodos de Au(111) en el mismo medio metanólico.

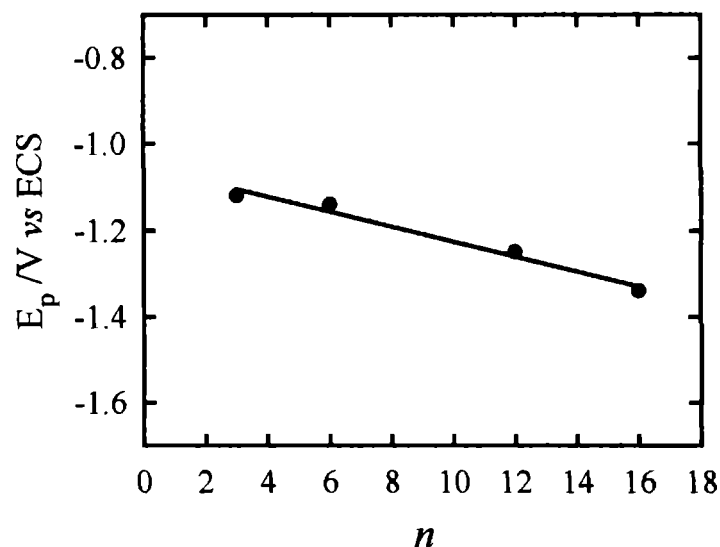


Figura 4.15. Representación del potencial de electrodesorción ( $E_p$ ) versus la longitud de la cadena hidrocarbonada ( $n$ ) para la electrodesorción de SAMs de alcanotioles sobre electrodos de Ag(111) en medio metanólico. Se ha considerado a  $E_p$  como el potencial correspondiente a la electrodesorción de la fase ordenada, o sea el potencial asociado a la señal  $I_c$  de la fig. 4.12.

Este resultado indica claramente que las interacciones intermoleculares (interacciones de van der Waals + fuerzas hidrofóbicas) presentes en las monocapas autoensambladas sobre los electrodos de Ag(111) son de la misma magnitud que las observadas en las SAMs sobre Au(111). Por lo tanto, se puede conjeturar que las diferencias de empaquetamiento que poseen los alcanotiolatos sobre la superficie del electrodo de Ag(111) [ $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ ] con respecto al que poseen sobre la superficie del electrodo de Au(111) [ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ] no se son lo suficientemente importantes para verse reflejadas como un cambio cuantitativo en las interacciones adsorbato-adsorbato.

#### 4.5. Monocapas de alcanotioles autoensambladas sobre electrodos de Cu

La información acerca del comportamiento electroquímico de las monocapas autoensambladas de alcanotiolatos quimisorbidas sobre electrodos de Cu es mucho más limitada que la correspondiente a las mismas monocapas sobre Au y Ag. Mediante

determinaciones de ángulo de contacto se ha demostrado que las mejores monocapas autoensambladas se forman utilizando tolueno como solvente<sup>[4.35]</sup>. Las SAMs de alcanotiolatos sobre Cu han sido propuestas como barreras moleculares efectivas para impedir el transporte de agua y iones de manera de ser utilizadas como recubrimientos anticorrosivos<sup>[4.5-4.8]</sup>. Generalmente, el tratamiento superficial debe ser combinado con protección catódica de manera de eliminar la corrosión en los defectos de la monocapa autoensamblada. Sin embargo, para la caracterización electroquímica del sistema alcanotiolato/Cu existe un problema significativo proveniente del hecho de que no se observan picos de electrodesorción en las curvas de polarización catódica. Esto sucede porque la reacción de evolución de hidrógeno, que ocurre en los defectos de la monocapa, enmascara cualquier evidencia de la electrodesorción de adsorbato. Esto contrasta con el comportamiento electroquímico de las monocapas de alcanotiolatos autoensambladas sobre Au y Ag, previamente descripto. En el caso de la presente Tesis, se ha estudiado la electrodesorción reductiva en medio metanólico de los alcanotioles autoensamblados sobre electrodos de Cu mediante técnicas electroquímicas y espectroscopía de electrones Auger. En el caso del Cu existen algunos interrogantes fundamentales acerca del proceso de electroreducción, tales como: ¿Es posible que se clive la unión S-Cu durante la electrodesorción, tal como sucede en la termodesorción en ultra alto vacío<sup>[4.36]</sup>? ¿Es la magnitud de la interacción alcanotiolato-alcanotiolato en las monocapas autoensambladas sobre Cu del mismo orden de la que se encuentra presente en sistemas alcanotiolato/Ag y alcanotiolato/Au?

La presencia de picos de electrodesorción fue investigada utilizando un electrodo de disco-anillo rotante<sup>[4.37]</sup>. El electrodo de disco consistía en una superficie policristalina de Cu y el electrodo de anillo estaba conformado por una superficie policristalina de Au. Este método fue elegido puesto que, en caso de que existiera la electrodesorción reductiva sobre los electrodos de Cu, los tiolatos resultantes de la electrodesorción podrían ser detectados en el anillo de Au polarizando el mismo a un potencial donde el tiolato es electroadsorbido, generando una corriente anódica. Una vez formada la monocapa del alcanotiolato sobre el electrodo de disco-anillo (Cu-Au) (fig. 4.16a-b), el electrodo es montado en la celda electroquímica conteniendo una solución metanólica 0,5 M en NaOH (95% metanol + 5% agua). La monocapa autoensamblada sobre el anillo es removida barriendo el potencial del anillo hasta  $E_{\text{anillo}} = -2,0$  V mientras que el potencial del disco de Cu permaneció a  $E_{\text{disco}} = -$

0,8 V, un potencial en el que la monocapa permanece inalterada y que a su vez no se forman óxidos en los defectos nanoscópicos que pueda presentar la monocapa (fig. 4.16c).

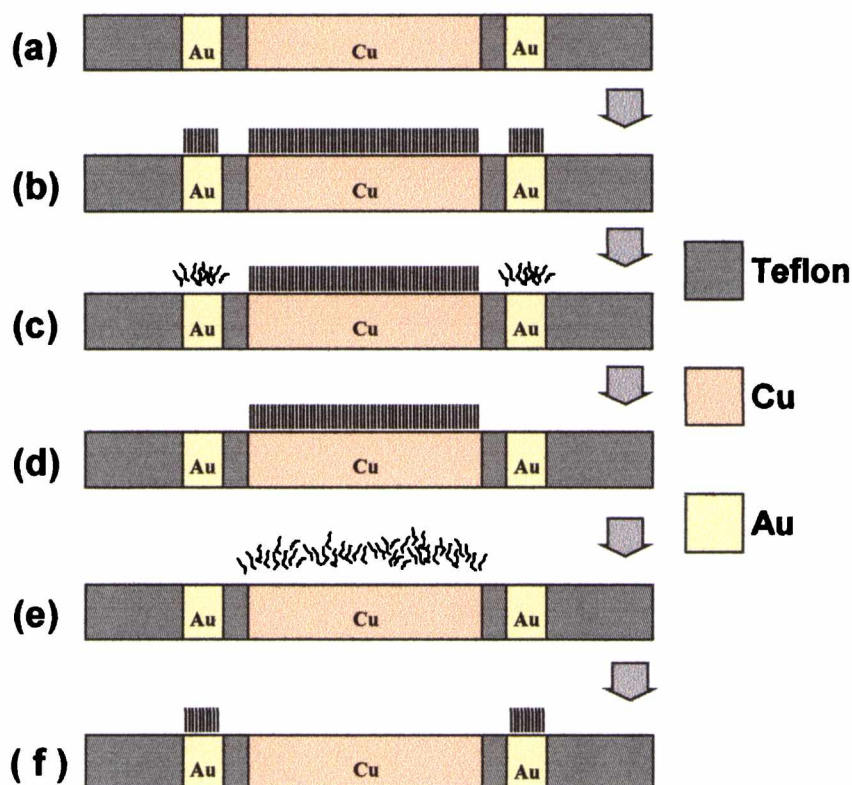


Figura 4.16. Esquema de los procesos llevados a cabo sobre el electrodo de disco-anillo durante la determinación del  $E_p$  de las SAMs de alcanotioles el electrodo de Cu. Inicialmente, sobre el electrodo de disco-anillo (a) se adsorbe la SAM (b). Luego se desaloja electroquímicamente la SAM del anillo (c) dejando la SAM sólo en el disco de Cu (d). Finalmente, se procede a la electrodesorción de la SAM del disco de Cu (e) y a la recolección de ésta en el anillo de Au (f).

Una vez limpio el anillo de Au (fig. 4.16d), el potencial del disco de Cu es barrido desde  $E_{\text{disco}} = -0,8 \text{ V}$  hasta  $E_{\text{disco}} = -2,0 \text{ V}$  de manera de electrodesorber los alcanotiolatos. Mientras en el disco se llevaba a cabo el barrido catódico, el potencial del anillo se mantuvo a  $E_{\text{anillo}} = -0,2 \text{ V}$  de manera de promover la electroadsorción oxidativa (fig. 4.16e) sobre el anillo de Au de los alcanotiolatos electrodesorbidos del disco de Cu (fig. 4.16f). La velocidad de rotación del disco de Cu utilizada fue de 5400 rpm, y la eficiencia de colección del sistema disco-anillo fue de 0,25. No obstante, de manera de verificar este sistema, se realizaron

experimentos similares utilizando el sistema disco-anillo Au-Au, en donde el comportamiento de los alcanotioles es bien conocido.

Las curvas de polarización catódica para un electrodo rotante de Cu policristalino cubierto por una SAM de dodecanotiolato muestran una región de corriente constante (doble capa) seguida de un pronunciado aumento de corriente catódica a  $E_{\text{disco}} = -1,60$  V debido a la reacción de desprendimiento de hidrógeno en el medio metanólico. Tal como puede apreciarse en la figura 4.17, la curva de polarización catódica no revela la presencia de un pico de electrodesorción reductiva.

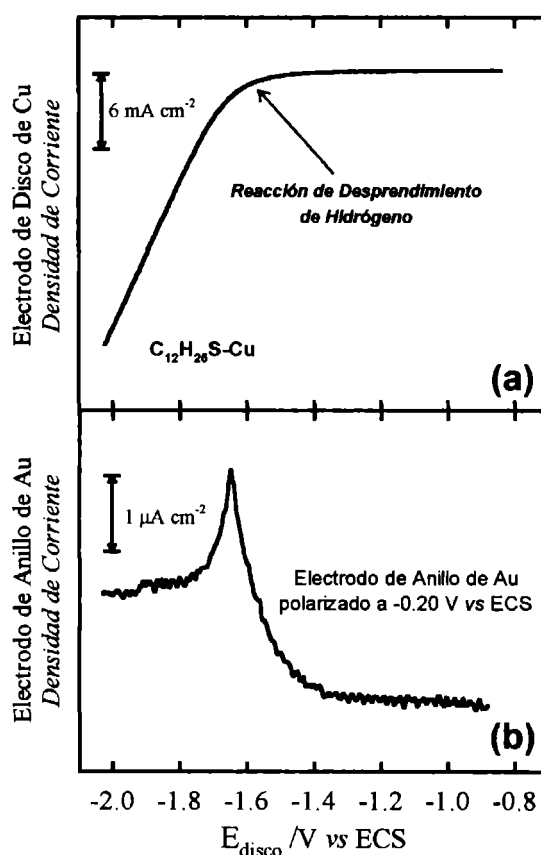


Figura 4.17. (a) Curva de polarización catódica registrada a 50mV/s sobre el electrodo de disco de Cu modificado por una SAM de dodecanotiol. (b) Registro de corriente anódica detectada en el anillo de Au polarizado a -0,2V (vs ECS). Electrolito: NaOH 0,1M (95%  $CH_3OH$  + 5%  $H_2O$ ).

Sin embargo, el anillo de Au policristalino (polarizado a  $E_{\text{anillo}} = -0,2 \text{ V}$ ) exhibe un marcado pico de corriente anódica cuando el potencial del disco alcanza el valor de  $E_{\text{disco}} = -1,67$ . Experimentos similares realizados con monocapas autoensambladas de hexanotiol y hexadecanotiol, también evidenciaron picos anódicos en el anillo de Au a  $E_{\text{disco}} = -1,64$  (hexanotiol) y  $E_{\text{disco}} = -1,75$  (hexadecanotiol), lo cual implica que la señal anódica detectada en el anillo de Au es dependiente del largo de la cadena del tiol. Por lo tanto, la señal anódica detectada en el anillo de Au puede, en principio, ser asignada a la electroasorción oxidativa de las moléculas de alcanotiol colectadas en el anillo de Au cuando se lleva a cabo la electrodesorción del tiolato en el disco de Cu.

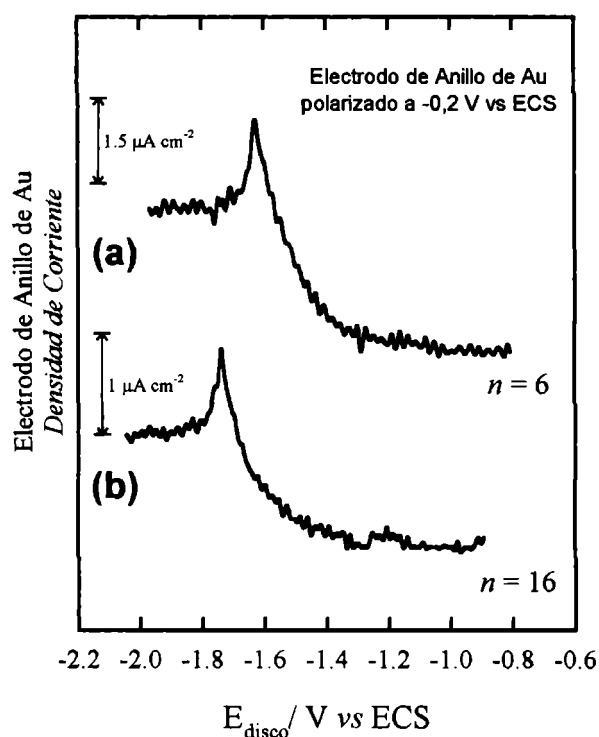


Figura 4.18. Registro de corriente anódica detectada en el anillo de Au polarizado a  $-0,2 \text{ V}$  (vs ECS) al electrodesorber del disco de Cu una SAM de (a) hexanotiol (b) hexadecanotiol. Electrolito: NaOH  $0,1 \text{ M}$  (95%  $\text{CH}_3\text{OH} + 5\% \text{H}_2\text{O}$ ).

Para verificar esta hipótesis, una vez realizada la curva de polarización catódica, el potencial del anillo de Au se barrió en sentido catódico, donde se pudo observar el característico pico de electrodesorción reductiva de los alcanotiolatos autoensamblados sobre electrodos de Au. Las posiciones de los picos de electrodesorción llevadas a cabo sobre el anillo de Au se

encuentran en los mismos valores (dependientes de  $n$ ) que los esperados para los correspondientes alcanotiolatos electrodesorbidos de electrodos de Au policristalinos. Este hecho indica además que la electrodesorción de los alcanotiolatos autoensamblados sobre los electrodos de Cu se lleva a cabo sin la escisión del enlace C-S puesto que la electrodesorción de S de la superficie de Au se lleva a cabo en un pico bien definido que, obviamente, no depende de  $n$ .

Para sustentar la idea de que los  $E_p$  derivados de la corriente anódica detectada en el anillo pueden ser tomados como “verdaderos potenciales de pico” de la electrodesorción de las SAMs de los alcanotiolatos sobre el electrodo de Cu, se realizaron curvas de polarización catódicas similares utilizando un sistema disco de Au – anillo de Au, donde el disco de Au estaba modificado con una monocapa autoensamblada de hexadecanotiolato.

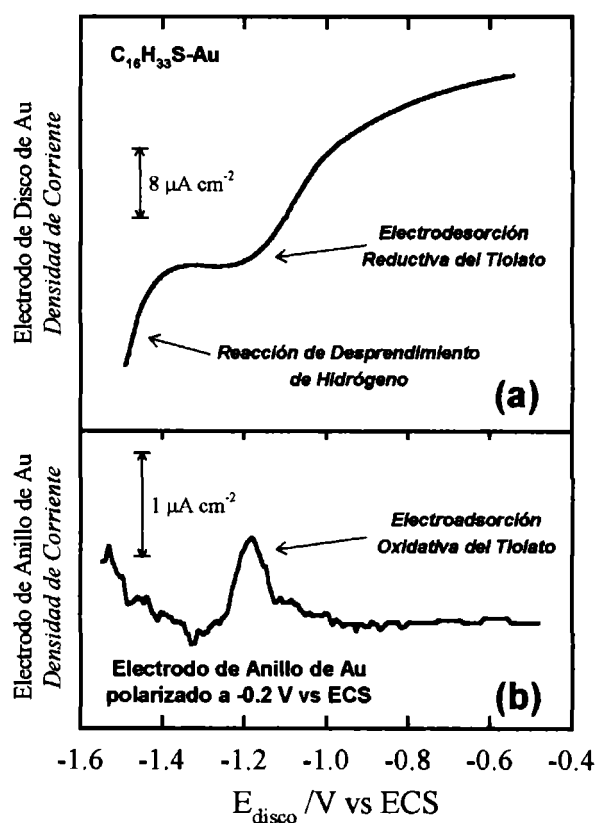


Figura 4.19. (a) Curva de polarización catódica registrada a 50mV/s sobre un electrodo de disco de Au policristalino modificado por una SAM de hexadecanotiol (b) Corriente anódica detectada en el electrodo de anillo de Au polarizado a -0,2V (vs ECS) durante el barrido de potencial del electrodo de disco de Au. Electrolyto: NaOH 0,1M (95% CH<sub>3</sub>OH + 5% H<sub>2</sub>O).



En este caso, el potencial del pico para la electrodesorción del alcanotiolato del disco de Au muestra una muy buena concordancia con el potencial al cual se observa la señal anódica en el anillo de Au (fig. 4.19). Por lo tanto, se puede inferir que en este sistema de disco-anillo la electrodesorción del tiol de la superficie del electrodo de disco puede ser detectada simultáneamente en el electrodo de anillo sin mayores inconvenientes. No obstante, debe señalarse que, si bien en estos experimentos de disco-anillo se obtienen valores fidedignos del potencial de electrodesorción, esta técnica no es adecuada para una determinación cuantitativa de las especies electrodesorbidas del disco de Cu. En efecto, un producto intermediario del proceso de electrodesorción son micelas inestables de alcanotiolatos en las inmediaciones de la superficie del electrodo. Muchas de las cuales permanecen fisisorbidas en el electrodo.

Debe notarse que el comienzo de la electrodesorción del alcanotiolato en la figura 4.17a se lleva a cabo a  $-1,35\text{V}$ , un valor para el cual la corriente relacionada a la reacción de evolución de hidrógeno que se observa es despreciable, aunque el potencial reversible para la reacción de evolución de hidrógeno (REH) es  $-1,03\text{V}$ . Esto significa que la monocapa del alcanotiolato formada sobre el Cu posee efectivamente propiedades altamente bloqueantes. Una conclusión similar fue obtenida por Magnussen *et al.* de acuerdo al análisis del comportamiento de estos sistemas frente a la corrosión en medios agresivos. El análisis de la figura 4.17 también revela que la desorción del alcanotiolato se lleva a cabo simultáneamente con la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Esto significa que la evolución de hidrógeno se lleva a cabo a medida que se generan dominios de Cu descubiertos.

Los valores de  $E_p$  obtenidos mediante esta técnica para diferentes monocapas de alcanotiolatos autoensambladas sobre electrodos de Cu y Au se muestran en la figura 4.20. En esta representación se incluyen los valores de  $E_p$  para Au(111) y Au policristalino en soluciones etanólicas y metanólicas informados por diversos autores<sup>[4.38]</sup>. Del análisis de esta representación se puede obtener una valiosa información. En primer lugar, los valores de  $E_p$  obtenidos para el Au policristalino y (111) presentan buena concordancia de manera que, en principio, no se esperarían mayores diferencias entre los sustratos de Cu policristalino y Cu(111). Luego, los valores de  $E_p$  para la electrodesorción de la SAM de hexadecanotiolato quimisorbida sobre Au obtenidos a través de la técnica de disco-anillo rotante son concordantes con valores de  $E_p$  obtenidos tradicionalmente por voltamperometría,

reforzando la conclusión de que a través estas técnicas se obtiene información confiable acerca del  $E_p$  de los tioles<sup>[4,37]</sup>.

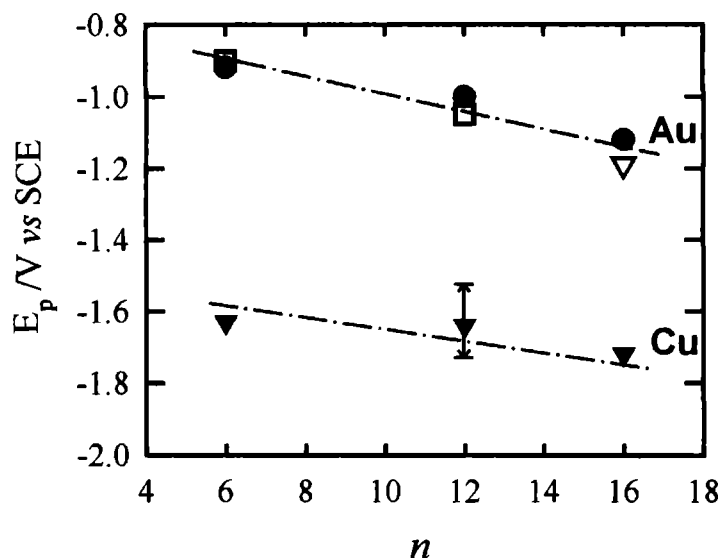


Figura 4.20. Representación de  $E_p$  vs  $n$  realizadas para SAMs de diversos alcanotioles adsorbidos sobre diferentes electrodos. (●) Au(111) (▼) electrodo de disco de Au policristalino (□) electrodo policristalino de Au (publicado en Ref. [4.38]) (▼) electrodo de disco de Cu policristalino. La barra para  $n=12$  indica la ventana de potencial en la cual el dodecanotiol se electrodesorbe de acuerdo a los experimentos realizados empleando espectroscopia de electrones Auger.

Los resultados descritos anteriormente fueron obtenidos utilizando un electrodo de disco(Cu)–anillo(Au) rotante policristalino. Sobre la base de esta información, se ha estudiado la electrodesorción de monocapas de dodecanotiolato autoensambladas sobre Cu(111) combinando técnicas electroquímicas y espectroscopía de electrones Auger (AES). Debe notarse que, en este caso, la utilización de STM *in-situ* para estudiar la electrodesorción del tiol no es viable puesto que el proceso de electrodesorción está acoplado a grandes corrientes faradaicas debido a la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Además la formación de burbujas de hidrógeno sería otra fuente de inestabilidad que impediría la utilización de técnicas microscópicas de barrido de sonda (STM ó AFM) para estudiar el proceso de electrodesorción. Obviamente, el caso del Cu difiere de las SAMs de alcanotiolatos sobre electrodos de Au(111) donde las técnicas nanoscópicas han sido ampliamente utilizadas.

En la figura 4.21 se puede observar en detalle los espectros Auger para el electrodo Cu(111) (fig.3.21a) y Cu(111) modificado con la monocapa de dodecanotiol (fig. 3.21b) en la región de energía correspondiente a las señales Cu(MVV, 61eV) y S(LVV, 152eV). La presencia de la molécula orgánica después del proceso de autoensamblado es revelada claramente por la señal de S en la región de energía de 152 eV. De la relación de señales Cu(MVV)/S(LVV) se obtuvo un cubrimiento de moléculas de dodecanotiolato autoensambladas sobre el Cu(111) de  $0,4 \pm 0,1$  ML, un valor cercano al esperado para las redes superficiales de alcanotiolatos adsorbidos sobre Cu(111)<sup>[4.39, 4.40]</sup>. Tal como se comentó anteriormente un valor similar dentro del error experimental fue obtenido para superficies de Cu policristalinas.

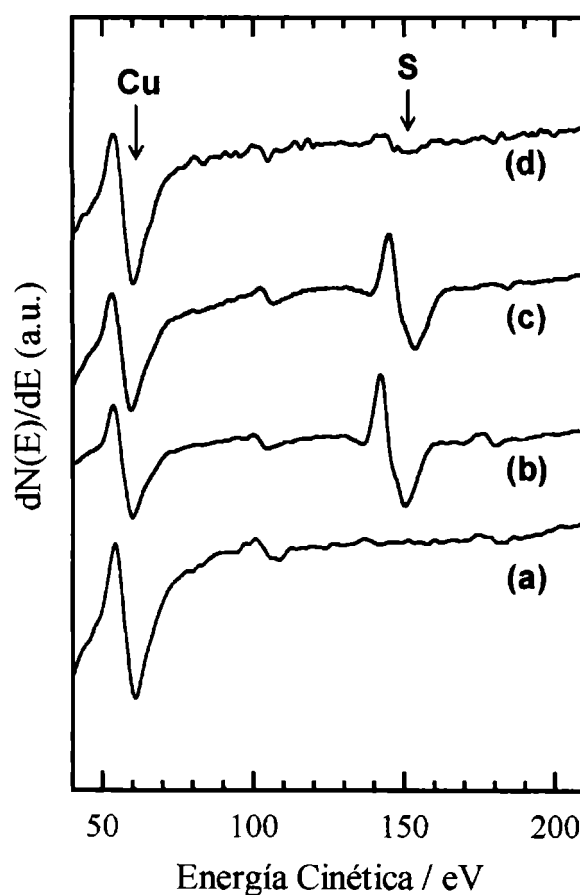


Figura 4.21. Espectro de electrones Auger correspondientes a: (a) un electrodo de Cu(111) limpio, (b) un electrodo de de Cu(111) modificado por una SAM de dodecanotiol, (c) un electrodo de Cu(111) modificado por una SAM de dodecanotiol luego de polarizarlo a  $-1,5$ V (vs ECS) durante 5 min. en el electrolito metanólico, (d) un electrodo de Cu(111) modificado por una SAM de dodecanotiol luego de polarizarlo a  $-1,7$  V (vs ECS) durante 5 min. en el electrolito metanólico.

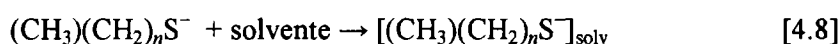
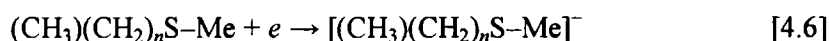
La figura 4.21c,d muestra el espectro Auger obtenido para el electrodo Cu(111) cubierto por una monocapa autoensamblada de dodecanotiolato luego de polarizar a  $E_{\text{disco}} = -1,50$  V y  $E_{\text{disco}} = -1,70$  V. El espectro Auger tomado para  $E_{\text{disco}} = -1,50$  en la solución metanólica es similar al registrado antes de la inmersión en la solución electrolítica, sugiriendo así que el cubrimiento superficial no se ve afectado por la polarización a este potencial en el electrolito de trabajo. Sin embargo, cuando el mismo electrodo es polarizado a  $E_{\text{disco}} = -1,70$  V se observa una marcada disminución de la señal de S indicando la electrodesorción del alcanotiolato. En base a este experimento se puede concluir que el potencial de pico para la electrodesorción del dodecanotiolato autoensamblado sobre la superficie de Cu(111) se encuentra en la región  $-1,70 < E_p < -1,50$ , en clara concordancia con el valor obtenido a través de los experimentos de electrodo disco-anillo rotante policristalino ( $E_p = -1,67$  V). Los resultados electroquímicos combinados con AES muestran que el valor de  $E_p$  para la electrodesorción reductiva de un *n*-alcanotiolato autoensamblado sobre una superficie de Cu se encuentra desplazado 0,6 V en dirección catódica (o sea  $-0,6$  V) con respecto al valor de  $E_p$  correspondiente al mismo alcanotiolato autoensamblado sobre una superficie de Au.

#### 4.6. Influencia de la naturaleza de la superficie metálica en la electrodesorción de las SAMs.

Estas marcadas diferencias en los valores de  $E_p$  observadas para diferentes electrodos metálicos reflejan las diferentes contribuciones energéticas presentes en cada sustrato. Para identificar estas diferencias en energía que producen una marcada estabilidad de las SAM sobre Cu en soluciones electrolíticas con respecto al Au, hemos estimado la energía de adsorción de las moléculas del alcanotiolato sobre superficies de Cu(111) utilizando cálculos mecanocuánticos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)<sup>[4.41]</sup>.

Últimamente se han llevado a cabo diversos estudios teóricos acerca de la adsorción de especies neutras de alcanotiol sobre Au(111), Ag(111) y Cu(111)<sup>[4.42-4.47]</sup>. Sin embargo, como se ha señalado al comienzo del presente capítulo, el proceso de electrodesorción reductiva resulta en la formación de especies alcanotiolato, de acuerdo a la reacción [4.1]. A su vez, este proceso de electrodesorción reductiva de las moléculas organoazufradas de la

superficie metálica (Me) en un medio solvente (solv) puede ser descrito mediante la siguiente secuencia de etapas:



Bajo este enfoque, resultan de sumo interés dos aspectos: estimar la energía de adsorción sobre los distintos sitios del metal y la energía para introducir un electrón en el sistema metal-tiolato. Siguiendo el procedimiento de cálculo del DFT<sup>[4.48]</sup>, se estimaron las energías de adsorción del metanotiolato sobre diferentes sitios de alta simetría de la superficie de Cu(111) y se las compararon con las correspondientes a las superficies de Au(111) y Ag(111). Los cálculos de DFT fueron basados en el método híbrido de tres parámetros propuesto por Becke, asociado con un funcional de correlación de gradiente corregido de Lee, Yang y Parr, B3LYP<sup>[4.49]</sup>. El anión metanotiolato se situó sobre la superficie con el átomo de azufre apuntando hacia el metal a un cierta distancia sobre el sitio superficial seleccionado. La distancia S-Me ( $d$ ) y el ángulo  $\alpha$ , definido entre la unión S-C y la normal al sustrato, se optimizaron mientras se mantuvo fija el resto de la geometría del anión. La geometría del anión utilizada fue la obtenida mediante la optimización del metanotiolato aislado. Los átomos del metal fueron descriptos con 11 electrones utilizando un potencial efectivo de core relativista (ECP) desarrollado por Hay y Wadt, LANLIMB<sup>[4.50]</sup>. Las capas de valencia  $nd^{10}(n+1)s^1$ , donde  $n = 3$  para el Cu,  $n = 4$  para la Ag y  $n = 5$  para el Au, fueron tratadas explícitamente sobre el arreglo de bases de LANLIMB. Los átomos de S, C y H fueron descriptos con el arreglo de bases 6-31G(d). Los cálculos teóricos fueron realizados utilizando el software Gaussian98. El modelo de agregado de átomos utilizado para representar la superficie metálica fue construido con 10 átomos distribuidos 7 en la capa superior y 3 en la capa inferior. La distancia metal-metal se mantuvo fija de acuerdo a los valores cristalográficos reportados para las fases masivas, siendo estos 0,2556, 0,2884 y 0,2889 nm

para Cu, Ag y Au, respectivamente. Los sitios superficiales estudiados fueron: hueco hcp, hueco fcc, puente y tope (fig. 4.22). Nótese que en el caso de los sitios hcp y fcc, estos están asociados a geometrías de coordinación tetraédrica y octaédrica, respectivamente. En el caso de la superficie modelo de Au(111), los cálculos se han extendido a sitios hcp–puente y fcc–puente, puesto que han sido propuestos como posibles sitios de adsorción<sup>[4.46]</sup>.

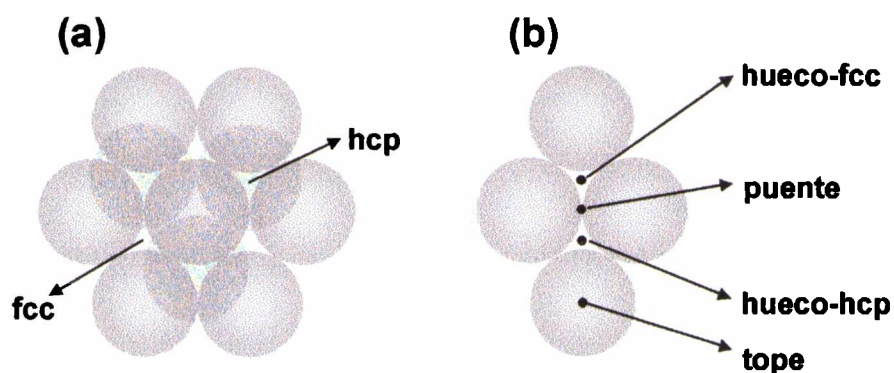


Figura 4.22. Esquema del agregado metálico utilizado en los cálculos computacionales. (a) Detalle de la diferente coordinación en los sitios tipo “fcc” y “hcp” (b) diferentes sitios superficies sobre los cuales se realizaron los cálculos mecanocuánticos.

La energía de adsorción del metanotiolato,  $E_{\text{ads}}$ , se definió como:

$$E_{\text{ads}} = E[\text{Me}_{10}\text{SCH}_3^-] - E[\text{Me}_{10}] + E[\text{SCH}_3^-] \quad [4.10]$$

Donde  $E[\text{Me}_{10}\text{SCH}_3^-]$  es la energía total de  $\text{Me}_{10}\text{SCH}_3^-$  con los parámetros  $d$  y  $\alpha$  optimizados,  $E[\text{Me}_{10}]$  es la energía del agregado metálico de 10 átomos y  $E[\text{SCH}_3^-]$  es la energía para el anión metanotiolato. Los resultados obtenidos para la adsorción del anión metanotiolato se encuentran resumidos en la Tabla 4.I. Las longitudes de enlace S–Me ( $d$ ) y los ángulos  $\alpha$  son similares a los reportados previamente por Akinaga *et al.*<sup>[4.47]</sup> para el radical R–S• y con valores estimados para la adsorción de aniones sobre superficies metálicas de orientación cristalográfica (111).

TABLA 4.I. Magnitudes correspondientes a energías de desorción ( $-E_{ads}$ ), longitudes de enlace ( $d$ ), carga remanente en el átomo de S, energía del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y diferencia de energías entre la molécula cargada y neutra ( $\Delta E_{c-n}$ ), estimadas para el metanotiolato adsorbido sobre diferentes sitios superficiales.

Metal	Sitio	$d$ /nm	$\alpha$ /grados	$-E_{ads}$ kJ/mol	Carga sobre el átomo de Azufre	$-\epsilon_{HOMO}$ eV
Au(111)	Hcp	0,227	23,8	246	-0,13	1,18
	Fcc	0,232	58,5	255	-0,15	1,08
	Tope	0,260	73,5	209	-0,21	1,23
	hcp-puente	0,233	50,5	250	-0,16	1,19
	fcc-puente	0,236	30,0	249	-0,18	1,22
	Puente	0,234	24,9	226	-0,18	1,20
Ag(111)	Hcp	0,226	33,3	223	-0,28	0,53
	Fcc	0,230	1,96	212	-0,28	0,45
	Tope	0,263	68,1	180	-0,31	0,54
	Puente	0,234	34,8	194	-0,29	0,54
Cu(111)	Hcp	0,208	39,0	238	-0,20	0,36
	Fcc	0,207	22,1	228	-0,25	0,26
	Tope	0,243	67,3	198	-0,25	0,41
	Puente	0,217	55,0	234	-0,22	0,34

Los valores correspondientes a  $E_{ads}$  no difieren en más de 40 kJ/mol para los diferentes sitios de adsorción. Sin embargo, es necesario destacar que las energías de adsorción en los sitios hueco-hcp, hueco-fcc y puente difieren en menos de 10 kJ/mol. En el caso de la  $E_{ads}$  del Au(111) se obtuvieron valores similares para los sitios hueco-hcp, hueco-fcc, fcc-puente, hcp-puente. En promedio,  $E_{ads}$  aumenta en la siguiente secuencia: Ag(111) < Cu(111) < Au(111). Los resultados también muestran que los átomos de S en los enlaces C-S-Cu y C-Ag-S poseen una mayor carga negativa que la correspondiente al S en el enlace C-S-Au, estando esto en concordancia con los datos de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X publicados en la literatura<sup>[4,51]</sup>.

La reacción [4.1] involucra la transferencia de carga a una especie Me-tiolato neutra. La energética de esta etapa puede ser estimada a través de la energía del orbital molecular ocupado de mayor energía ( $\epsilon_{HOMO}$ ) en vez de considerar la función trabajo como fue sugerido

por otros autores<sup>[4.26,4.33]</sup>. El  $\epsilon_{\text{HOMO}}$ , que puede ser estimado a través de cálculos de DFT, puede ser considerado como un potencial de ionización verdadero. Los resultados muestran que la energía requerida para introducir un electrón en el agregado metanotiolato–Me cargado negativamente aumenta en la secuencia: Cu(111) < Ag(111) < Au(111), de acuerdo al análisis concluido de los valores  $\epsilon_{\text{HOMO}}$  de la tabla 4.I.

La barrera de energía para desorber una molécula de alcanotiolato de la superficie metálica debería involucrar las energías de interacción alcanotiolato–sustrato ( $E_{\text{A-Me}}$ ), alcanotiolato–alcanotiolato ( $E_{\text{A-A}}$ ), alcanotiolato–solvente ( $E_{\text{A-solv}}$ ) y sustrato–solvente ( $E_{\text{Me-solv}}$ ). La energía involucrada en la etapa [4.6] ( $E_{\text{ct}}$ ) está relacionada a la energía requerida para introducir un electrón en el sistema metal–alcanotiolato. La etapa [4.7] involucra la energía de desorción ( $E_{\text{des}}$ ),  $E_{\text{des}} = -E_{\text{ads}}$ , la cual es independiente del largo de la cadena hidrocarbonada. Por lo tanto,  $E_{\text{A-Me}}$  contiene las contribuciones correspondientes a  $E_{\text{ct}}$  y  $E_{\text{des}}$ . La etapa [4.7] también involucra la ruptura de las interacciones cadena-cadena ( $E_{\text{A-A}}$ ). Finalmente las etapas [4.8] y [4.9] se refieren a la solvatación de las especies alcanotiolato ( $E_{\text{A-solv}}$ ) y metal ( $E_{\text{Me-solv}}$ ), respectivamente. La energía total asociada al proceso de electrodesorción reductiva ( $E_{\text{ed}}$ ) es:

$$E_{\text{ed}} = E_{\text{des}} + E_{\text{A-solv}} + E_{\text{A-A}} + E_{\text{Me-solv}} + E_{\text{ct}} \quad [4.11]$$

Para  $n = 0$ , los términos dependientes de  $n$   $E_{\text{A-A}}$  y  $E_{\text{A-solv}}$  se cancelan de manera que la ec. [4.11] se transforma en

$$E_{\text{ed}}^{n=0} = E_{\text{ct}} + E_{\text{des}} + E_{\text{Me-solv}} \quad [4.12]$$

Tal como se comentó anteriormente los valores de  $\epsilon_{\text{HOMO}}$  pueden ser tomados como verdaderos potenciales de ionización siendo una buena estimación de  $E_{\text{ct}}$ . La energía de interacción Cu–metanol,  $E_{\text{Me-solv}} = -35$  kJ/mol, es cercana a la publicada en el caso de la interacción Au metanol ( $E_{\text{Me-solv}} = -35,15$  kJ/mol) pero algo diferente a la correspondiente interacción Ag–metanol ( $E_{\text{Me-solv}} = -43,94$  kJ/mol)<sup>[4.52]</sup>. Para realizar una estimación de  $E_{\text{des}}$  en el sistema alcanotiolato–Cu(111) se ha utilizado  $E_{\text{des}} = yE_{\text{des,fcc}} + xE_{\text{des,bridge}}$  (tabla 4.I) donde  $x = 0,21$  e  $y = 0,79$  de acuerdo al los sitios de ocupación reportados por Woodruff *et*



*al.*<sup>[4.39]</sup> para la adsorción de metanotiolato sobre Cu(111). En el caso del sistema alcanotiolato–Ag(111) se ha utilizado  $E_{des} = [E_{des,hcp} + E_{des,fcc} + E_{des,tope}]/3$  puesto que en la estructura superficial  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$  el adsorbato ocupa mayoritariamente estos sitios<sup>[4.53]</sup>. Finalmente para el caso del sistema alcanotiolato–Au, se ha considerado la energía de desorción como  $E_{des} = (E_{des,puente} + E_{des,tope} + E_{des,hcp} + E_{des,puente-hcp} + E_{des,puente-fcc} + E_{des,fcc})/6$ , puesto que los sitios de adsorción de las redes  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  y  $c(4 \times 2)$  no están bien establecidos. Kondoh *et al.*<sup>[4.54]</sup> reportaron que los alcanotioles ocupan solamente sitios tope cuando se autoensamblan sobre el Au(111). Sin embargo, Hara<sup>[4.55]</sup> y Gruñes<sup>[4.56]</sup> han demostrado, mediante técnicas espectroscópicas, que en el caso de los alcanotioles quimisorbidos y autensamblados sobre Au(111) existe una multiplicidad de sitios de adsorción. Por esta razón, para obtener la  $E_{des}$  media en el caso del Au(111) se han contemplado todos los sitios de adsorción en el cálculo de dicho promedio. El mismo criterio se utilizó para estimar los valores promedio de  $\epsilon_{HOMO}$  asociados a la primera etapa de electrodesorción para el Cu, la Ag y el Au. Es así que introduciendo  $\epsilon_{HOMO}$ ,  $E_{des}$  y  $E_{Me-solv}$ , se obtiene

$$\begin{aligned} & \text{Cu(111)} \\ & \Rightarrow E_{ed}^{n=0} = -30,87 \text{ kJ/mol} + 232,26 \text{ kJ/mol} + (-35,00) \text{ kJ/mol} = 166,39 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad [4.13]$$

$$\begin{aligned} & \text{Au(111)} \\ & \Rightarrow E_{ed}^{n=0} = -114,16 \text{ kJ/mol} + 239,16 \text{ kJ/mol} + (-35,15) \text{ kJ/mol} = 89,85 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad [4.14]$$

$$\begin{aligned} & \text{Ag(111)} \\ & \Rightarrow E_{ed}^{n=0} = -49,20 \text{ kJ/mol} + 205 \text{ kJ/mol} + (-43,93) \text{ kJ/mol} = 111,87 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad [4.15]$$

Lo cual implica que la diferencia en energías de electrodesorción para los electrodos de Ag(111) y Au(111) están dadas por  $E_{ed}^{n=0} [\text{Ag(111)} - \text{Au(111)}] = 22 \text{ kJ/mol}$  y a su vez en el caso de las diferencias en  $E_{des}$  entre el electrodo de Cu(111) y el de Au(111)  $E_{ed}^{n=0} [\text{Cu(111)} - \text{Au(111)}] = 76,5 \text{ kJ/mol}$ . Dado que el proceso de transferencia electrónica involucra solamente la transferencia de un solo electrón, entonces las correspondientes

diferencias en los potenciales de electrodesorción estimadas son  $\Delta E_{p}^{n=0}[\text{Ag}(111) - \text{Au}(111)] = -0,23 \text{ V}$  y  $\Delta E_{p}^{n=0}[\text{Cu}(111) - \text{Au}(111)] = -0,79 \text{ V}$ .

En principio, los potenciales electroquímicos se encuentran asociados a valores de energías libres y no a entalpías propiamente dichas. Sin embargo, es razonable suponer que los cambios entrópicos involucrados en el proceso que tiene origen en la monocapa ordenada y finaliza con las especies tiolato dispersadas en la solución metanólica son de magnitud similar en las superficies de los electrodos de Cu(111), Ag(111) y Au(111). Bajo este enfoque, las diferencias en las contribuciones entrópicas se cancelarían cuando se emplean diferencias en energías libres.

Una conclusión interesante derivada de este análisis es que no hay una correlación directa entre la función trabajo del sustrato,  $\phi_{\text{Ag}} = 4,45 \text{ eV}$ ,  $\phi_{\text{Cu}} = 4,94 \text{ eV}$ ,  $\phi_{\text{Au}} = 5,29 \text{ eV}$ , y los potenciales de electrodesorción. El cambio en el potencial de electrodesorción de un metal a otro proviene principalmente de un balance entre la energía de adsorción y la energía para introducir un electrón en el sistema alcanotiolato-metal, el cual es reflejado por la magnitud de  $\epsilon_{\text{HOMO}}$ . En los sistemas estudiados, las contribuciones energéticas debido a la solvatación de las distintas superficies metálicas de los electrodos no son relevantes en la determinación del corrimiento del Ep cuando utilizan diferentes sustratos metálicos como electrodos.

En el caso de la electrodesorción reductiva de diferentes alcanotiolatos sobre el sustrato Me en un dado solvente, los términos  $E_{\text{des}}$ ,  $\epsilon_{\text{HOMO}}$  y  $E_{\text{Me-solv}}$  se cancelan. Por lo tanto la diferencia de energía,  $\Delta E_{\text{edMe}}^{\delta n} = E_{\text{Me}}^{n_2} - E_{\text{Me}}^{n_1}$ , para este proceso está solamente dada por los términos dependientes de la longitud de la cadena hidrocarbonada

$$\Delta E_{\text{edMe}}^{\delta n} = \Delta E_{\text{A-solv}} + \Delta E_{\text{A-A}} \quad [4.16]$$

Es necesario destacar que las interacciones sustrato-adsorbato de largo alcance frecuentemente dadas en presencia de micelas pueden ser despreciadas dado que en el medio metanólico es muy baja la probabilidad de formación de estas. Esto es como consecuencia de la alta solubilidad del alcanotiol en el medio electrolítico alcohólico. Por lo tanto, tal como fue sugerido anteriormente, para un dado sustrato, el cambio en Ep con  $n$  refleja solamente las contribuciones  $\Delta E_{\text{A-solv}}$  y  $\Delta E_{\text{A-A}}$ . Esta conjetura posee mayor validez si se considera que las pendientes de las representaciones Ep vs  $n$ , poseen los valores de 1,8, 1,8 y 1,5 kJ por

unidad metilénica, para las SAMs electrodesorbidas de los electrodos de Au, Ag, y Cu, respectivamente. O sea que, independientemente del sustrato involucrado, las fuerzas estabilizantes se encuentran vinculadas a las interacciones entre cadenas hidrocarbonadas y entre las cadenas hidrocarbonadas y el medio solvente.

De acuerdo a lo anteriormente discutido, sería factible representar el diagrama de estabilidad para los alcanotiolatos autoensamblados sobre electrodos de Cu(111), Ag(111) y Au(111) en soluciones metanólicas (fig. 4.23).

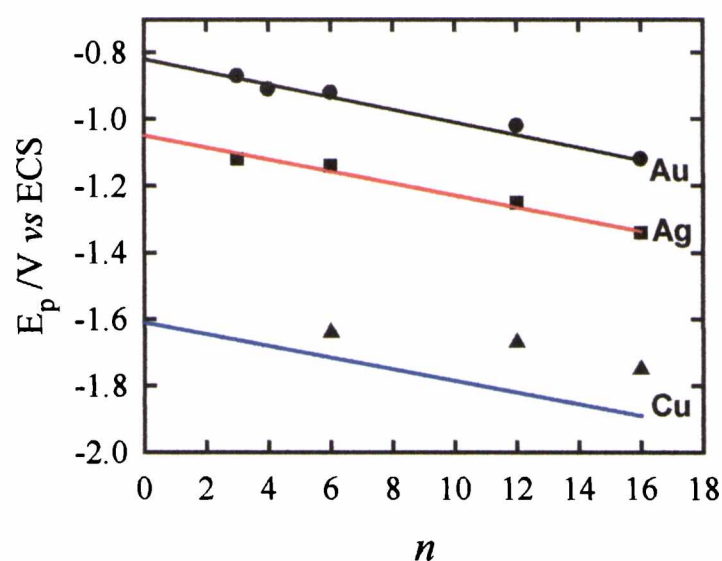


Figura 4.23. Representación de  $E_p$  vs  $n$  para diferentes SAMs de alcanotiolatos adsorbidos sobre electrodos de Au(●), Ag(■) y Cu(▲). La recta en trazo negro corresponde a la recta de regresión lineal de los puntos experimentales obtenidos del electrodo de Au(●). Las rectas en trazo rojo y azul corresponden a las representaciones "teóricas" de  $E_p$  vs  $n$  para los electrodos de Ag y Cu, respectivamente. Para el trazado de las curvas teóricas se tomó la recta de regresión del Au y se la desplazó en sentido catódico de acuerdo a los desplazamientos en  $E_p$  estimados teóricamente, para los electrodos de Ag y Cu.

En la figura 4.23 se han incluido los valores obtenidos experimentalmente para la electrodesorción de diferentes alcanotiolatos sobre electrodos de Cu, Ag y Au. Las líneas trazadas representan la correspondencia lineal entre  $E_p$  y  $n$  derivada de los cálculos teóricos. Para representar dichas curvas inicialmente se trazó la recta de regresión lineal para los datos de  $E_p$  del Au(111) (fig.4.23, trazo negro). Luego, para representar la curva teórica correspondiente al  $E_p$  vs  $n$  de la Ag(111) se trazó una recta paralela a la recta de regresión del

Au(111) desplazada 0,23 V en sentido catódico (fig.4.23, trazo rojo). Para el caso de Cu(111) se procedió del mismo modo, pero esta vez el desplazamiento catódico fue de 0,79V. En la mencionada figura puede observarse en forma conjunta los valores experimentales de  $E_p$  para las superficies de Au(111), Ag(111) y Cu(111), junto a los valores esperados de acuerdo a los cálculos mecanocuánticos. De acuerdo a lo representado para el electrodo de Ag(111) en dicha figura se observa una muy buena correlación entre los valores experimentales observados y aquellos calculados mediante herramientas mecanocuánticas utilizando un sencillo modelo de agregados atómicos (“clusters”) para simular la superficie del electrodo. En el caso del electrodo de Cu(111), existe una mayor disparidad entre los valores de  $E_p$  medidos experimentalmente y aquellos calculados teóricamente. Un posible origen de esta disparidad se puede deber al hecho de que cuando los alcanotioles se autoensamblan sobre la superficie de Cu(111), la superficie de éste se reconstruye, dando origen a una diferente coordinación de la cabeza azufrada sobre el sustrato de Cu. Sin embargo, en el caso de los cálculos mecanocuánticos realizados sobre los agregados atómicos de Cu simulando la superficie de Cu(111) no se introdujo la consideración de ningún reordenamiento atómico luego de la coordinación del tiolato, con el fin de simular la reconstrucción del Cu(111). No obstante, es necesario destacar que el objetivo de introducir cálculos mecanocuánticos está basado en la idea de incluir una herramienta adicional que, con fines *cualitativos*, aporte información acerca de cuales son los procesos energéticos relevantes durante la electrodesorción reductiva de la SAM.

#### 4.7. Efecto del pH en la electrodesorción de las SAMs

Tal como fue comentado anteriormente, la electrodesorción reductiva es un proceso que ha sido estudiado ampliamente en la literatura. Sin embargo, en su gran mayoría la información obtenida está referida a procesos de electrodesorción en medios alcalinos. Algunos autores han observado que el potencial de electrodesorción de las SAMs sobre Au(111) en medio ácido se encuentra desplazado hacia potenciales más anódicos, en relación a los valores de  $E_p$  obtenidos en medio alcalino para el mismo alcanotiol<sup>[4,57,4.58]</sup>. Morin *et al.*<sup>[4.59,4.60]</sup> estudiaron el cambio de  $E_p$  con el pH encontrando que en un amplio rango de pH alcalino el  $E_p$  es escasamente modificado, sin embargo, cuando el pH se vuelve levemente

ácido el  $E_p$  presenta un pronunciado desplazamiento anódico. Sin bien este comportamiento ha sido observado por diferentes autores, hasta ahora no existe una explicación claramente fundamentada que explique este cambio en el  $E_p$ .

Con el fin de recopilar valores de  $E_p$  para SAMs de alcanotiolatos electrodesorbidos en medio ácido se utilizaron en forma conjunta valores informados en la literatura por otros autores y valores de  $E_p$  obtenidos en el laboratorio utilizando la técnica de electrodo de disco–anillo rotante (fig.4.24). Es de destacar que en medio ácido la evolución de hidrógeno no permite observar los picos de electrodesorción de SAMs sobre Au(111) para  $n > 2$ .

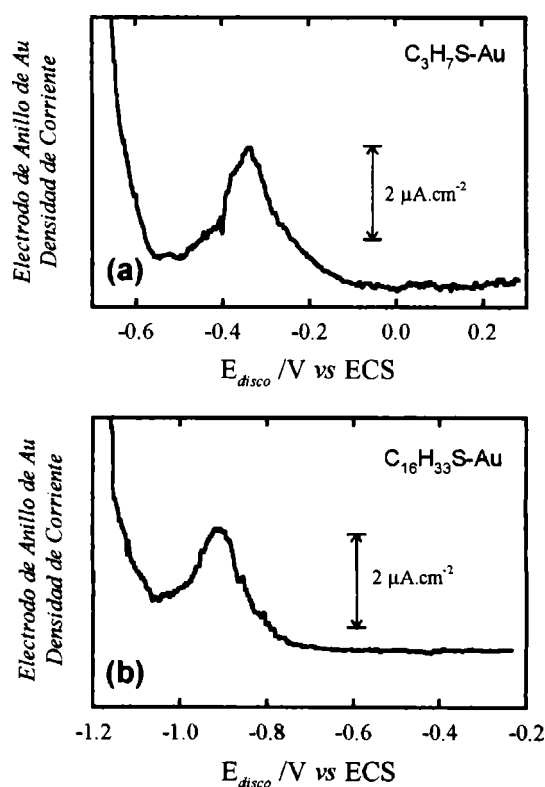


Figura 4.24. Registro de corriente anódica detectada en el electrodo de anillo de Au, polarizado a  $-0,2V$  (vs ECS), al electrodesorber del electrodo de disco de Au una SAM de (a) propanotiol (b) hexadecanotiol. Electrolito:  $H_2SO_4$  0,1M.

La información recopilada, tanto de la literatura como experimentalmente en el laboratorio, incluyó a alcanotioles de diferente longitud de cadena hidrocarbonada electrodesorbidos en medios electrolíticos francamente ácidos ( $pH < 2$ ). En la figura 4.25 se muestra la mencionada

representación de  $E_p$  vs  $n$  en medio ácido, dónde para mayor claridad en la discusión se incluyeron los datos electrodesorción en medio alcalino.

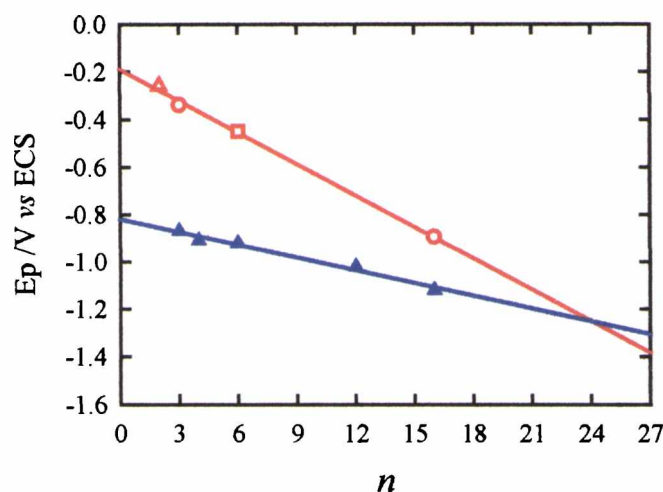
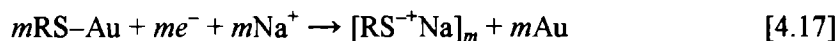


Figura 4.25. Representación de  $E_p$  vs  $n$  para SAMs de alcanotioles sobre electrodos de Au realizadas en medio ácido (trazo rojo) y medio alcalino (trazo azul). Las electrodesorciones fueron realizadas en diferentes medios electrolíticos: ( $\Delta$ ) NaOH 0,1M (pH~13), ( $\triangle$ )  $H_2SO_4$  0,5M (pH<1) (extraído de Ref.[4.57]), ( $\circ$ )  $H_2SO_4$  0,1M (pH ~1) ( $\square$ )  $H_3BO_3$  0,15M + 0,01M HCl (pH<2).

El primer rasgo saliente al comparar ambas representaciones es la mayor pendiente de  $E_p$  vs  $n$  en medio ácido ( $-0,044$  V/ $CH_2$ ) con respecto a su análoga en medio alcalino ( $-0,031$  V/ $CH_2$ ). En términos energéticos esto implica que en el medio ácido cada unidad metilénica contribuye en 4,2 kJ a la estabilidad de la monocapa autoensamblada. Un valor superior al observado en el medio alcalino acuoso, 3kJ. Este cambio en el valor de la pendiente con el pH puede explicarse considerando la menor solubilidad de los alcanotioles en medios acuosos ácidos en relación con medios acuosos alcalinos. Independientemente del medio acuoso utilizado (ácido ó alcalino), luego de la electrodesorción se producen micelas. En el caso de tratarse de un medio acuoso alcalino este proceso se encuentra representado en la reacción [4.17], donde el coeficiente estequiométrico  $m$  es incluido en la reacción con el fin representar el número de agregación de las micelas que se forman en torno a la superficie del electrodo



Estos agregados micelares finalmente se disuelven en la solución debido a la solubilidad de los aniones tiolato en el medio electrolítico alcalino. Por el contrario en medio ácido cuando los alcanotiolatos son electrodesorbidos [4.18] se lleva a cabo la reacción de protonación de la especie tiolato [4.19] de acuerdo a,



Estos agregados micelares de alcanotioles poseen una muy baja solubilidad en el medio electrolítico ácido. Esta menor afinidad del adsorbato por el medio ácido es la responsable del aumento en la energía de estabilización (por unidad metilénica) observada experimentalmente. Se debe notar que este es un valor relativo por unidad de carbono, o sea, agregar un grupo metileno a la cadena hidrocarbonada en medio ácido contribuye a estabilizar la SAM en mayor magnitud que en medio alcalino. Sin embargo, en términos absolutos, de acuerdo a los valores de  $E_p$ , las monocapas autoensambladas en medio alcalinos son más estables que en medios ácidos, puesto que los  $E_p$  en medios alcalino son más catódicos que en medio ácido. En la figura 4.25 se observa claramente que los  $E_p$  de las mismas monocapas en medio alcalino son más catódicos que en medio ácido. Esto puede ser interpretado considerando la reacción de protonación (ec. [4.19]) que se lleva a cabo en las inmediaciones del electrodo luego de que los alcanotiolatos son electrodesorbidos. El potencial al cual se lleva a cabo la reacción electroquímica [4.18] es proporcional a la concentración de la especie electroactivas en las inmediaciones del electrodo. En el caso de la electrodesorción reductiva las especies electroactivas en solución son los aniones tiolato,  $\text{RS}^-$ . Esta proporcionalidad esta dada por la ecuación de Nernst,

$$E \approx E^\circ - \frac{0,059}{n} \log[\text{RS}^-] \quad [4.20]$$

Donde  $E^{\circ}$  es el potencial formal de la reacción electroquímica,  $n$  corresponde al número de electrones transferidos y  $[RS^{-}]$  es la concentración de las especies tiolato. Si bien los aniones  $RS^{-}$  representan a la especie electroactiva, la concentración de éstos está dada por el equilibrio [4.19] de acuerdo a la relación,

$$K_a = \frac{[RS^{-}][H^{+}]}{[RSH]} \quad [4.21]$$

donde  $[RSH]$  representa la concentración de las especies tiol, en equilibrio con las especies tiolato, en las inmediaciones del electrodo. Independientemente del pH de la solución, la concentración total de las especies provenientes del equilibrio tiol-tiolato,  $C_T$ , permanece constante. Esto es como consecuencia de que las especies totales no son otras que las provenientes de la electrodesorción, sin importar que luego éstas se distribuyan en especies tiolato ó tiol de acuerdo al pKa ó al pH de la solución electrolítica. De esta manera,

$$C_T = [RS^{-}] + [RSH] = [RS^{-}] + \frac{[RS^{-}][H^{+}]}{K_a} \quad [4.22]$$

Por lo tanto,

$$[RS^{-}] = \frac{K_a C_T}{\{K_a + [H^{+}]\}} \quad [4.23]$$

De este modo [4.20] puede describirse como

$$E \approx E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \left\{ \frac{K_a C_T}{K_a + [H^{+}]} \right\} \quad [4.24]$$

que es igual a

$$E \approx E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log K_a C_T + \frac{0,059}{n} \log \{K_a + [H^{+}]\} \quad [4.25]$$



Del análisis del último término de [4.25] se desprende que, dentro del amplio intervalo de concentraciones de  $H^+$  posibles, existen dos regímenes claramente delimitados por el valor de  $K_a$ . Para soluciones alcalinas de pH superior al  $pK_a$ , donde  $[H^+] \ll K_a$ , el término dependiente de  $[H^+]$  poco afecta al valor de potencial de la reacción de electrodesorción. En el caso de soluciones electrolíticas ácidas donde  $[H^+] \gg K_a$ , esto es  $pK_a > pH$ , se puede desprestigiar  $K_a$  en relación a  $[H^+]$  transformándose la ecuación [4.25] en

$$E \approx E^\circ + 0,059 \log K_a C_o - 0,059 pH \quad [4.26]$$

La ecuación [4.6] indica que, a medida que el pH del electrolito se torna más ácido, el valor del potencial correspondiente a la reacción de electrodesorción se hace más anódico. Este tratamiento utilizado para estimar el desplazamiento del potencial de electrodesorción en función de la concentración local (en las inmediaciones del electrodo) de la especie electroactiva explica el comportamiento observado al cambiar el electrolito de NaOH 0,1M a  $H_2SO_4$  0,1M. En este caso, según la expresión [4.26] el  $E_p$  debería desplazarse  $\sim 0,55$  V en dirección anódica, para un  $pK_a \sim 9-10$ <sup>[4.61]</sup>. Esta estimación guarda muy buena congruencia con el desplazamiento anódico de  $\sim 0,6$  V observado experimentalmente (fig. 4.25). Además, este enfoque explica el comportamiento observado por Morin *et al.* para la electrodesorción del nonanotiol en electrolitos de diferente pH. Debe notarse que esta aproximación del equilibrio local de las especies tiol-tiolato en las inmediaciones del electrodo puede ser objetada debido a la ausencia de dichas especies en el seno de la solución electrolítica. Sin embargo, cabe aclarar que hemos obtenido los mismos resultados utilizando las moléculas organoazufradas en solución.

Es prioritario destacar la necesidad de comparar los desplazamientos en  $E_p$  cuando  $n \rightarrow 0$ , puesto que, por lo anteriormente discutido, al incluir en forma conjunta los efectos estabilizantes introducidos por las cadenas hidrocarbonadas y la protonación de la cabeza azufrada, el análisis realizado de  $\Delta E_p$  carecería de validez. Tal como puede apreciarse en la figura 4.25, por efecto de las diferentes magnitudes de las fuerzas hidrofóbicas que operan en medio ácido y en medio alcalino, el valor de desplazamiento en  $E_p$  observado en alcanotioles de cadena corta es muy diferente al observado en alcanotioles de cadena larga. De las curvas

de regresión trazadas en la figura 4.25 se desprende que en el caso de electrodesorber en medio ácido una SAM de un alcanotiol constituido por una cadena hidrocarbonada de 24 carbonos, el  $E_p$  será idéntico al del correspondiente alcanotiol en el medio alcalino. Esto es como consecuencia de que la mayor contribución estabilizante de los grupos metilénicos en el medio ácido compensará el desplazamiento en  $E_p$  por efecto de la protonación de las especies tiolato en la interface del electrodo.

#### 4.8. Conclusiones

Las monocapas de alcanotiolatos autoensambladas sobre electrodos metálicos presentan regiones de estabilidad electroquímica claramente definidas. A potenciales anódicos las monocapas son electrodesorbidas oxidativamente con la formación de especies organoazufradas de estados de oxidación superiores tales como los sulfonatos. A potenciales catódicos las SAMs son electrodesorbidas reductivamente a través de la desorción de especies tiolato. Los límites catódicos, referidos a la estabilidad de la SAM, dependen sensiblemente de diversos factores tales como el largo de la cadena hidrocarbonada, el solvente del electrolito, el pH del electrolito e incluso la naturaleza del metal que constituye la superficie del electrodo. La cadena hidrocarbonada es la responsable de involucrar a las fuerzas hidrofóbicas y las fuerzas de van de Waals como factores estabilizantes de la SAM. Las fuerzas hidrofóbicas son las encargadas de mantener las moléculas organoazufradas en la monocapa como consecuencia de la baja afinidad de la cadena hidrocarbonada por el medio acuoso. Por otra parte, las fuerzas de van der Waals (fuerzas de dispersión), están involucradas en las interacciones atractivas adsorbato–adsorbato. Un factor importante en la estabilidad de la SAM es el solvente del electrolito. En el caso de utilizar solventes con gran afinidad por los alcanotioles esto se ve reflejado en una disminución en la estabilidad catódica. Esto se debe fundamentalmente a la disminución de las interacciones hidrofóbicas (factor estabilizante) en medios electrolíticos donde el tiol posee una mayor solubilidad. De este modo la energía necesaria para electrodesorber la SAM en un medio acuoso se incrementa en 3 kJ por cada unidad metilénica agregada a la cadena hidrocarbonada, y solamente 1,65 kJ en el caso de un medio metanólico. Puesto que es razonable suponer que

las interacciones de van der Waals (adsorbato–adsorbato) no dependen del medio electrolito, los valores anteriormente mencionados indican que la estabilización de las SAMs debido a las fuerzas hidrofóbicas disminuyen en 1,35 kJ/CH<sub>2</sub> cuando el electrolito acuoso es reemplazado por uno metanólico.

La dependencia de  $E_p$  con el pH del electrolito puede ser descripta en base a la influencia de los iones H<sup>+</sup> en el equilibrio que determina la concentración de las especies electroactivas, en las inmediaciones del electrodo. En este caso, el desplazamiento de  $E_p$  hacia valores anódicos (menor estabilidad) cuando el pH disminuye se encuentra asociado a la disminución de la concentración de las especies tiolato, que determinan el potencial de la reacción de electrodesorción, por efecto de la reacción de protonación que procede luego que la molécula organoazufrada es electrodesorbida.

En el caso de la influencia del metal de electrodo sobre la electrodesorción reductiva de la SAM se ha observado que la estabilidad catódica de la SAM procede de acuerdo a la secuencia Cu > Ag > Au. A diferencia de otros autores que han argumentado las diferencias en la estabilidad en base a las diferentes funciones trabajo de los metales, en el presente capítulo se ha demostrado, en base estimaciones realizadas utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad, que las diferencias de estabilidad surgen de un balance entre las energías de adsorción del tiol y la energía para introducir un electrón en el sistema Me–alcanotiolato. Por otra parte, se ha demostrado que la magnitud de las interacciones adsorbato–adsorbato son del mismo orden para los diferentes sustratos metálicos estudiados (Cu, Ag y Au).

#### 4.9. Referencias:

- [4.1] H.O. Finklea, "Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation" editada por R.A. Meyers (John Wiley & Sons, Chichester, 2000)
- [4.2] H.O. Finklea, S. Avery, M. Lynch, T. Furtch, *Langmuir* **3** (1997) 409
- [4.3] C. Miller, M. Grätzel, *J.Phys.Chem.* **95** (1991) 5225
- [4.4] J. Xu, H.-L. Li, Y. Zhang, *J.Phys.Chem.* **97** (1993) 11497
- [4.5] G.K. Jennings, J.C. Munro, T.-H. Yong, P.E. Laininis *Langmuir* **14** (1998) 6130

- [4.6] R. Haneda, K. Aramaki, *J.Electrochem.Soc.* **145** (1998) 1856
- [4.5] R. Haneda, K. Aramaki, *J.Electrochem.Soc.* **145** (1998) 2786
- [4.7] M. Itoh, H. Nishihara, K. Aramaki, *J.Electrochem.Soc.* **142** (1995) 3696
- [4.8] G.K. Jennings, P.E. Laibinis, *Colloids Surf.A* **116** (1996) 105
- [4.9] E. Boubour, R.B. Lennox, *Langmuir*, **16** (2000) 4222
- [4.10] M. Schweizer, H. Hagenstrom, D.M. Kolb, *Surf.Sci.* **490** (2001) L627
- [4.11] C. Vericat, M.E. Vela, G. Andreasen, R.C. Salvarezza, L. Vázquez, J.A. Martín-Gago, *Langmuir* **17** (2001) 4919
- [4.12] C.-J. Zhong, J. Zak, M.D. Porter, *J.Electroanal.Chem.* **421** (1997) 9
- [4.13] M.M. Walczak, D.D. Popenoe, R.S. Deinhammer, B.D. Lamp, C. Chung, M.D. Porter *Langmuir* **7** (1991) 2687
- [4.14] D.-F. Yang, H. Al-Maznai, M. Morin, *J.Phys.Chem.B* **101** (1997) 1158
- [4.15] S.-S. Wong, M.D. Porter, *J.Electroanal.Chem.* **485** (2000) 135
- [4.16] V.M. Mirsky, *Trends in Analytical Chemistry*, **21** (2002) 439
- [4.17] M.J. Esplandiú, H. Hagenström, D.M. Kolb, *Langmuir* **17** (2001) 828
- [4.18] H.O. Finklea, "Electroanalytical Chemistry" editado por A.J. Bard, I. Rubinstein (Marcel Dekker, Nueva York, 1996)
- [4.19] H.O. Finklea, D.A. Zinder, J. Fedyk, E. Sabatani, Y. Gafni, I. Rubinstein, *Langmuir* **9** (1993) 3660
- [4.20] J.N.M. Droog, P.T. Alderliesten, G.A. Bootsma *J.Electroanal.Chem.* **99** (1979) 173
- [4.21] L.-H. Guo, J.S. Facci, G. McLendon, R.Mosher, *Langmuir*, **10** (1994) 4588
- [4.22] L.A. Bumm, J.J. Arnold, L.F.Charles, T.D. Dunbar, D.L. Allara, P.S. Weiss, *J.Am.Chem.Soc.* **121** (1999) 8017
- [4.23] J.-P. Bucher, L. Santesson, K. Kern *Langmuir* **10** (1994) 979
- [4.24] D. Yan, J.A. Saunders, G.K. Jennings, *Langmuir* **16** (2000) 7562
- [4.25] F. Ma, R.B. Lennox, *Langmuir* **16** (2000) 6188

- [4.26] C.A. Widrig, C. Chung, M.D. Porter, *J.Electroanal.Chem.* **318** (1991) 335
- [4.27] C. Vericat, G. Andreassen, M.E. Vela, H. Martin, R.C. Salvarezza, *J.Chem.Phys.* **115** (2001) 6672
- [4.28] C. Tanford, "*The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*" (John Wiley & Sons, Nueva York, 1973)
- [4.29] S.-I. Imabayashi, M. Iida, D. Hobara, Z.Q. Feng, K. Niki, T. Kakiuchi, *J.Electroanal.Chem.* **428** (1997) 33
- [4.30] D.W. Hatchett, R.H. Uibel, K.J. Stevenson, J.M. Harris, H.S. White, *J.Am.Chem.Soc.*, **120** (1998) 1062
- [4.31] D.W. Hatchett, K.J. Stevenson, W.B. Lacy, J.M. Harris, H.S. White, *J.Am.Chem.Soc.* **119** (1997) 6596
- [4.32] M. Schweizer, D.M. Kolb, *J.Electroanal.Chem.* en prensa
- [4.33] N. Mohtat, M. Byloos, M. Soucy, S. Morin, M. Morin, *J.Electroanal.Chem.* **484** (2000) 120
- [4.34] M.A. Schoenfish, J.E. Pemberton, *Langmuir*, **15** (1999) 509
- [4.35] H. Ron, H. Cohen, S. Matlis, M. Rappaport, I. Rubinstein, *J.Phys.Chem.B* 102 (1998) 9861
- [4.36] G. Loepp, S. Vollmer, G. Witte, Ch. Wöll, *Langmuir* **15** (1999) 3767
- [4.37] T. Kondo, T. Sumi, K. Uosaki, *J.Electroanal.Chem.* **538-539** (2002) 12267
- [4.38] D.E. Weisshaar, B.D. Lamp, M.D. Porter, *J.Am.Chem.Soc.* **114** (1992) 5860
- [4.39] S.M. Driver, D.P. Woodruff, *Langmuir* **16** (2000) 6693
- [4.40] R.L. Toomes, M. Polcik, M. Kittel, J.-T. Hoefft, D.I. Sayago, M. Pascal, C.L.A. Lamont, J. Robinson, D.P. Woodruff *Surf.Sci.* **513** (2002) 437
- [4.41] C. Sánchez, E. Leiva, "*Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*" editado por W. Vielstich, H. Gasteiger, A. Lamm (John Wiley & Sons, Nueva York, 2003) Vol. 2, Cap. 3, p. 14
- [4.42] H.Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman, J.E. Eilers, *J.Am.Chem.Soc.* **115** (1993) 9389
- [4.43] J. Gottschalck, B. Hammer, *J.Chem.Phys.* **116** (2002) 784

- [4.44] Y. Yourdshayan, A.M. Rappe, *J.Chem.Phys.* **117** (2002) 825
- [4.45] Ferral, P. Paredes–Olivera, V.A. Macagno, E.M. Patrito, *Surf.Sci.* **525** (2003) 85
- [4.46] T. Hayashi, Y. Morikawa, H. Nozoye, *J.Chem.Phys.* **114** (2001) 7615
- [4.47] Y. Akinaga, T. Nakajima, K. Hirao, *J.Chem.Phys.* **114** (2001) 8555
- [4.48] C. Pisani “*Quantum–Mechanical Ab–Initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*” editado por C. Pisani (Springer–Verlag, Berlín, 1996) Cap.3 p.47
- [4.49] A.D. Becke, *J.Chem.Phys.* **98** (1993) 5648
- [4.50] P. Hay, R. Wadt, *J.Chem.Phys.* **82** (1985) 299
- [4.51] F. Bensebaa, Y. Zhou, Y. Deslandes, E. Kruus, T.H. Ellis, *Surf. Sci.* 405 (1998) L472
- [4.52] B.A. Sexton, A.E. Hughes, *Surf.Sci.* **140** (1984) 227
- [4.53] R. Heinz, J.P. Rabe, *Langmuir* **11** (1995) 506
- [4.54] H. Kondoh, M. Iwasaki, T. Shimada, K. Amemiya, T. Yokohama, T. Ohta, *Phys.Rev.Lett.* **90** (2003) 066102
- [4.55] H.S. Sato, J. Noh, M. Hara, M. Kawai, *J.Phys.Chem.B* **16** (2002) 9655
- [4.56] K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, *J.Phys.Chem.B* **105** (2001) 4058
- [4.57] H.Hagenström, M.A. Schneeweiss, D.M. Kolb *Langmuir* **15** (1999) 2435
- [4.58] M.J. Esplandiú, H. Hagenström, *Solid State Ionics* **150** (2002) 39
- [4.59] D.-F. Yang, C.P. Wilde, M. Morin, *Langmuir*, **12** (1996) 6570
- [4.60] D.-F. Yang, C.P. Wilde, M. Morin, *Langmuir*, **13** (1997) 243
- [4.61] R. Singh, G.M. Whitesides, “*Supplement S: The Chemistry of Sulphur–Containing Functional Groups*” editado por S. Patai, Z. Rappoport (John Wiley & Sons, Nueva York, 1993)

## Capítulo 5

# ELECTROCRISTALIZACIÓN SOBRE MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS

### 5.1. Electrodeposición de Cu a sub-potenciales sobre electrodos de Au(111) cubiertos con monocapas autoensambladas.

En los últimos años las monocapas autoensambladas han sido investigadas por su capacidad para modificar las superficies metálicas de manera de crear interfaces electroquímicas con propiedades bien definidas desde el punto de vista tanto estructural como químico<sup>[5.1]</sup>. Sin embargo, existen escasos trabajos donde se estudia la electrocrystalización de metales sobre electrodos modificados mediante SAMs a fin de generar nanoestructuras<sup>[5.2-5.5]</sup>. Bajo este enfoque, las nanoestructuras podrían ser crecidas electroquímicamente, de un modo

sencillo, directamente sobre la superficie metálica del electrodo ó sobre la monocapa autoensamblada. Esta perspectiva sería una visión alternativa al crecimiento de nanoestructuras autoorganizadas mediante evaporación en vacío ó epitaxia mediante haces moleculares (MBE). Los estudios sobre deposición sobre electrodos modificados mediante SAMs han tenido como motivación principal la de metalizar superficies metálicas recubiertas por moléculas orgánicas de manera de crear sistemas metal/SAMs/metal<sup>[5.6]</sup>. En muchos casos estos estudios han utilizado técnicas de deposición por evaporación térmica en vacío, donde generalmente se ha investigado la formación de enlaces químicos entre el tiol (en muchos casos ditiolos) y el metal depositado, como también los aspectos morfológicos de estos sistemas a través diferentes técnicas experimentales<sup>[5.6]</sup>. Los escasos estudios realizados mediante electrodeposición sobre SAMs involucran la deposición metálica a sub-<sup>[5.7-5.12]</sup> y sobre-<sup>[5.13-5.16]</sup> potenciales.

El voltamperograma correspondiente a la deposición de Cu sobre un electrodo de Au con orientación preferencial (111) en la región de subpotenciales se muestra representado en la figura 5.1. En éste se pueden observar los picos correspondientes a la formación/disolución ( $I_C/I_A$ ) de la fase  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  y la formación/disolución ( $II_C/II_A$ ) de la fase (1 x 1) del Cu sobre el electrodo de Au(111)<sup>[5.17]</sup>. La carga voltamperométrica asociada a la formación de 1ML de Cu es  $\sim 428 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , en buena concordancia con el valor estimado por otros autores de  $440 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ <sup>[5.18]</sup>. En el caso del depósito de Cu a sub-potenciales (UPD) sobre el Au(111) cubierto con una SAM de propanotiol se observa un pronunciado cambio en las características voltamperométricas del sistema. El primer rasgo saliente es la pronunciada deformación de la forma original del voltamperograma y el otro detalle característico es la disminución en las cargas asociadas a la deposición y disolución del depósito de Cu. En el caso del depósito a UPD sobre el electrodo cubierto por la SAM, la carga involucrada es significativamente menor,  $31 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



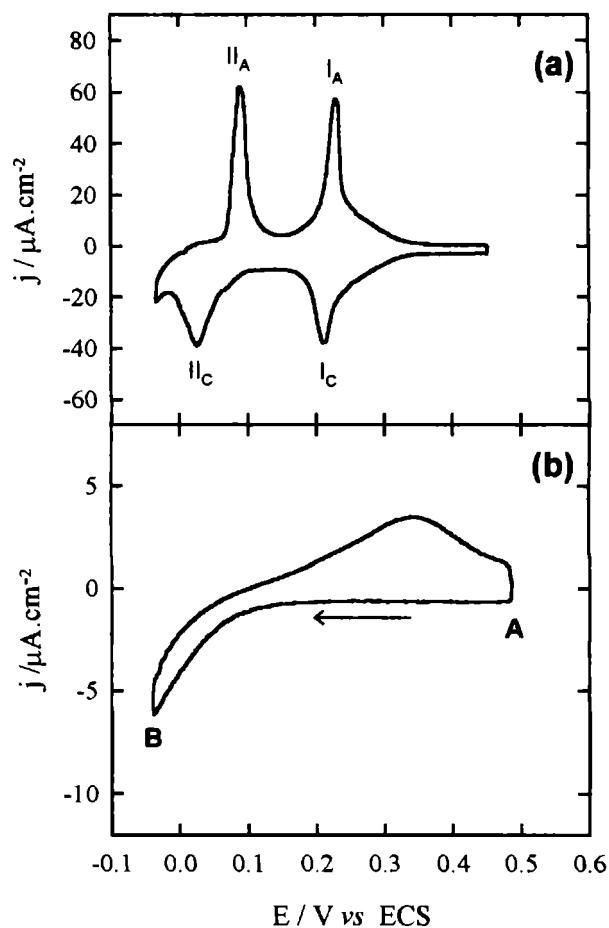


Figura 5.1. Voltamperogramas correspondientes al depósito a subpotenciales de Cu sobre: (a) un electrodo de Au(111) descubierto y (b) un electrodo de Au(111) cubierto por una SAM de propanotiol. Electrolito:  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  1mM +  $H_2SO_4$  0,1M.  $v = 5mV \cdot s^{-1}$ .

De manera de interpretar los fenómenos que ocurren en la superficie del Au(111), se tomaron imágenes mediante STM de la superficie de Au(111) modificada con el propanotiol en la región que antecede la deposición de la estructura (1x1) de una monocapa de Cu sobre el Au(111), rotulada con la letra A en la figura 5.1, y en la región donde se electrodepositaría una monocapa de Cu (en ausencia de la SAM), rotulada con la letra B en la figura 5.1.

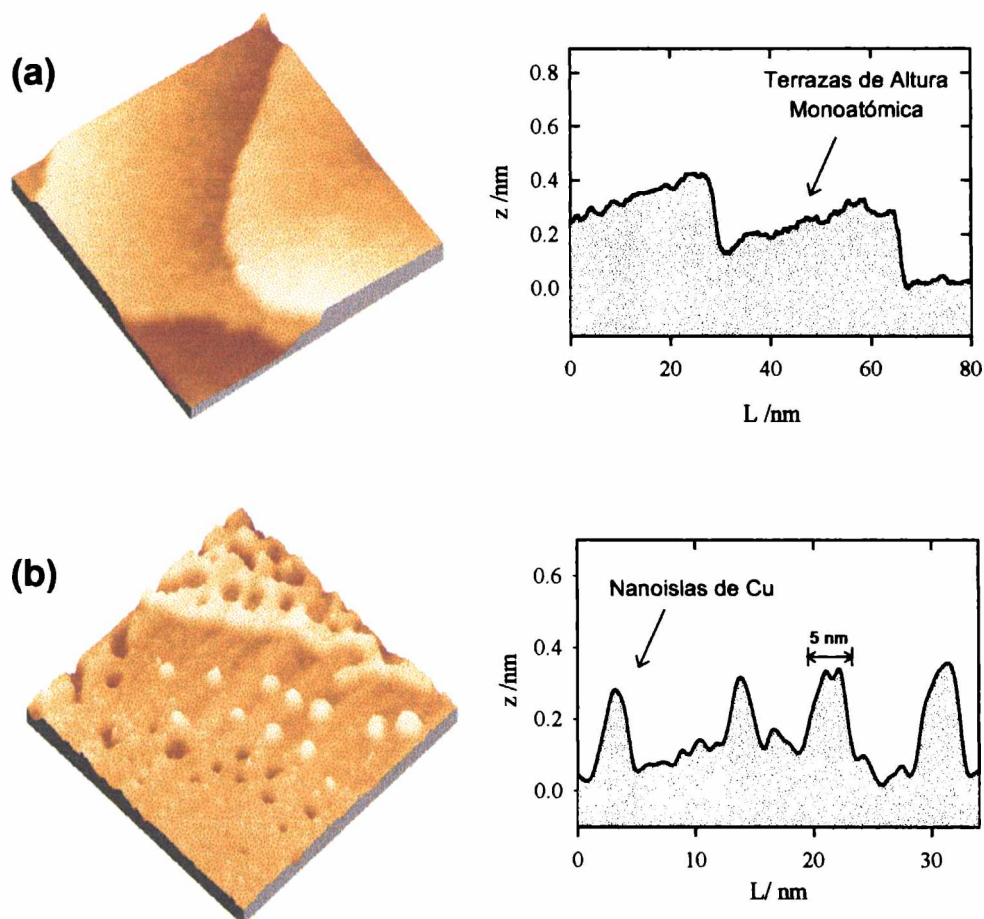


Figura 5.2. Imágenes STM ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ) con sus respectivas secciones transversales de (a) un electrodo de Au(111) cubierto con una SAM de propanotiol, (b) un electrodo de Au(111) cubierto con una SAM de propanotiol luego de barrer el potencial hasta el extremo catódico de la región de UPD de Cu (punto B, fig.5.1).

La visualización mediante STM del electrodo de Au(111) cubierto con el propanotiol Fig.5.2a) muestra que la superficie presenta terrazas de altura monoatómica (fig. 5.2b) en donde, en algunos casos, se encuentran decoradas por pequeños agujeros (3–10 nm en diámetro) de profundidad monoatómica inducidos por la quimisorción del tiol<sup>[5,19]</sup>.

Luego de electrodepositar el Cu en la zona de subpotenciales (Fig. 5.1, punto B) el análisis mediante STM reveló la presencia de pequeñas islas de Cu de altura monoatómica. A este respecto es necesario destacar la escasa probabilidad que la nucleación de estas nanoislas se lleve a cabo encima de la SAM. Considerando las características aislantes del alcanotiol, se requeriría un sobrepotencial considerable para promover la deposición. Esto implica que las

nanoislas serían generadas en los defectos de la monocapa. No obstante, en lo referente al mecanismo de deposición en la zona de subpotenciales es necesario destacar que en el caso de que los defectos actuaran como nanoelectrodos, entonces el voltamperograma para la deposición en la región de subpotenciales sería una réplica del voltamperograma obtenido en ausencia del tiol pero involucrando una carga de deposición y disolución mucho menor. Tal como puede apreciarse en la figura 5.1 las cargas voltamperométricas son mucho menores en el caso de la superficie modificada por el tiol, pero la forma de éste es completamente diferente a la del Au(111) descubierto. Esto puede ser interpretado en base a efectos cinéticos introducidos como consecuencia de la penetración de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  través de los defectos de la monocapa autoensamblada. Efectos similares de las SAMs sobre el UPD de Cu han sido observados por diferentes autores para alcanotioles de diferente longitud de cadena hidrocarbonada<sup>[5.2, 5.4, 5.20]</sup>.

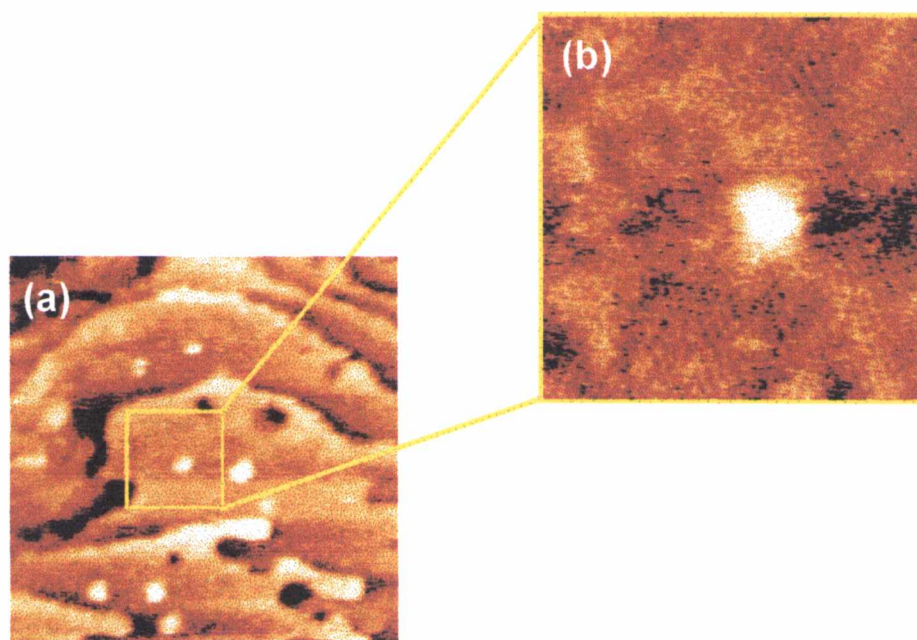


Figura 5.3. (a) Imagen STM ( $40 \times 40 \text{ nm}^2$ ) de la superficie del electrodo Au(111), cubierta por una SAM de propanotiol, sobre la cual se encuentran dispersadas nanoislas de Cu. (b) Imagen STM ( $15 \times 15 \text{ nm}^2$ ) donde se observa en detalle la co-existencia de dominios ordenados de la SAM de propanotiol con las nanoislas de Cu.

Las nanoislas de Cu son de 4–5 nm de diámetro y de 0,29 nm de altura, encontrándose distribuidas aleatoriamente sobre la superficie del electrodo, con una densidad de islas

cercana a  $1,1 \cdot 10^{11}$  nanoislas/cm<sup>2</sup>. Tal como puede observarse en la figura 5.3 estas nanoislas de Cu co-existen con dominios ordenados del alcanotiol sobre el electrodo de Au(111).

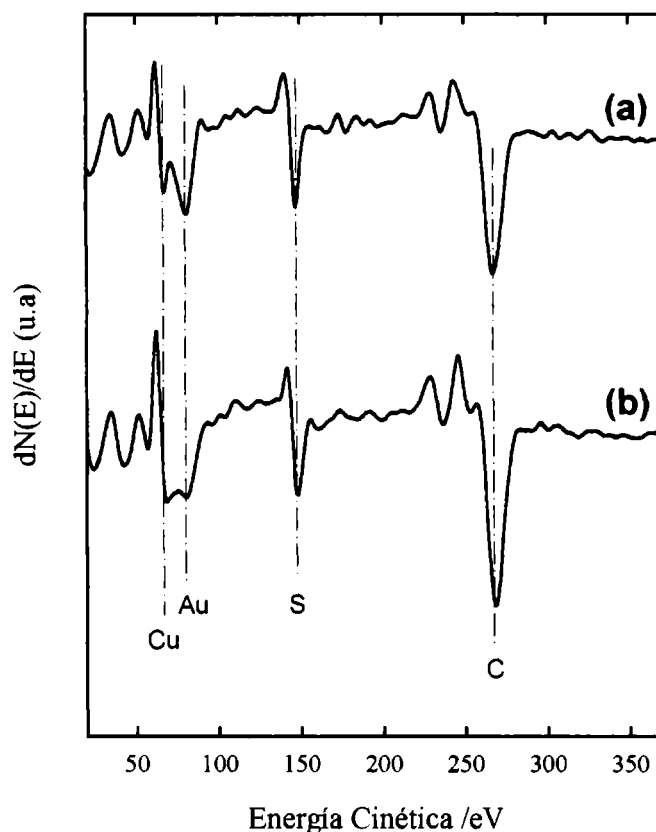


Figura 5.4. Espectro de electrones Auger de un electrodo de Au(111) cubierto por una SAM de propanotiol luego de polarizar durante (a) 5 min (b) 10 min en el extremo catódico de la región de UPD del Cu. En la figura se detallan las señales Auger correspondientes a los diferentes elementos presentes en la superficie del electrodo: Cu (MVV, 61eV), Au (NVV, 69eV), S (LVV, 152eV) y C (KLL, 272eV).

Del análisis del espectro de electrones Auger de la superficie del electrodo (fig. 5.4) para diferentes tiempos de polarización, se pudo concluir que a medida que se incrementaba el tiempo de polarización, se observaba un aumento paulatino del contenido de Cu sobre la superficie de Au(111) cubierta con el tiol. Sin embargo, el espectro Auger mostraba que el contenido de S, proveniente de la cabeza azufrada del alcanotiol quimisorbido, no había sido modificado considerablemente, lo cual implicaba que la polarización sostenida no había afectado de manera apreciable el cubrimiento del alcanotiol sobre la superficie modificada.

Complementando el análisis espectroscópico Auger, la visualización de la superficie del electrodo mediante STM mostró un incremento en la densidad de nanoislas de Cu sobre el electrodo Au(111) cubierto con el propanotiol, a medida que aumentaba el tiempo de polarización. En el inicio de la polarización (fig. 5.2c), la superficie del electrodo estaba cubierta por nanoislas de Cu de 4–5 nm de diámetro y una densidad de  $1,1 \cdot 10^{11}$  nanoislas/cm<sup>2</sup> ( $\sim 0,05$ ML).

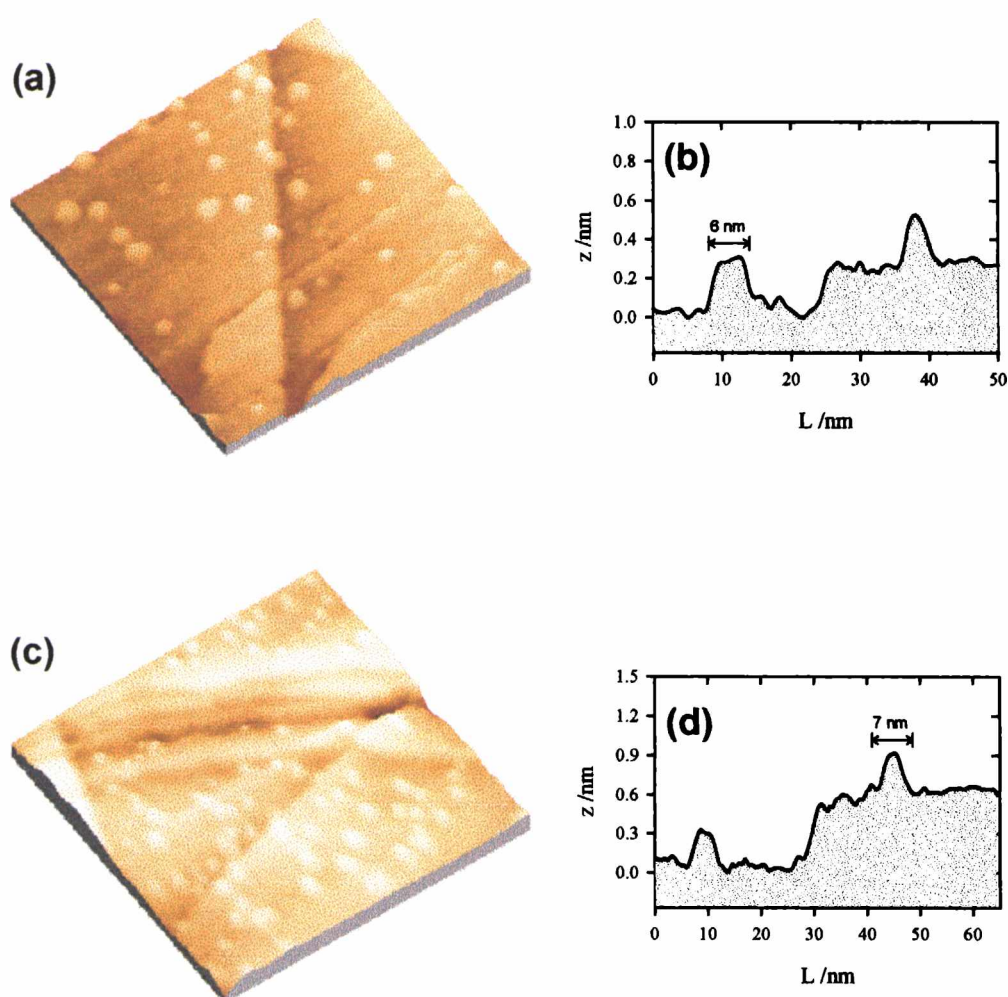


Figura 5.5. (a) Imagen STM ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ) con su respectiva sección transversal (b) de la superficie de Au(111) cubierta con una SAM de propanotiol luego de polarizarla durante 5 minutos en el extremo catódico de la región de UPD del Cu. (c) Imagen STM ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ) con su respectiva sección transversal (d) de la superficie de Au(111) cubierta con una SAM de propanotiol luego de polarizarla durante 10 minutos en el extremo catódico de la región de UPD del Cu.

Luego de transcurridos 5 minutos de polarización, la superficie del electrodo presentaba una distribución aleatoria de nanoislas de Cu de 5–6 nm de diámetro y una densidad de  $2,2 \cdot 10^{11}$  nanoislas/cm<sup>2</sup> (~ 0,1 ML). Experimentos similares realizados con un tiempo de polarización de 10 minutos presentaron una distribución aleatoria de nanoislas de Cu de 7–8 nm de diámetro con una densidad de  $4,6 \cdot 10^{11}$  nanoislas/cm<sup>2</sup> (~ 0,24 ML).

Para tiempos de polarización superiores a los 10 minutos se determinó el contenido de Cu sobre la superficie del electrodo a través de la disolución anódica (“*anodic stripping*”) del Cu depositado<sup>[5.21,5.22]</sup> (fig.5.6). A través de estas determinaciones se observó, esta vez por técnicas electroquímicas, que la continua polarización del electrodo cubierto por la SAM a ~ 0 V (vs ECS) promovía un sostenido aumento de la densidad de carga anódica, que es proporcional a la cantidad de Cu en la superficie de Au(111) cubierta con la SAM de propanotiol<sup>[5.20]</sup>.

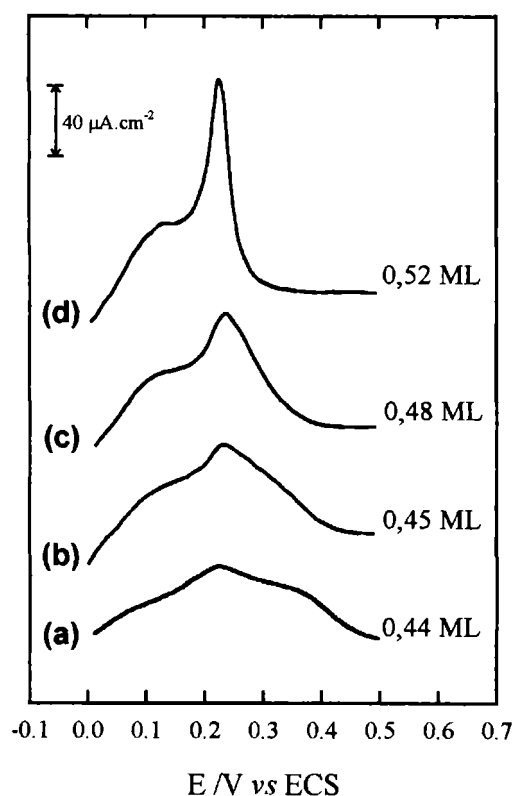


Figura 5.6. Curvas de “stripping” anódico de Cu, luego de polarizar en el extremo catódico de la región de UPD del Cu, un electrodo de Au(111) cubierto por un SAM de propanotiol durante: (a) 15 min (b) 30 min (c) 50 min (d) 80 min. Electrolito:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  1mM +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1M.  $v = 50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

En paralelo con estas experiencias, se llevó a cabo la electrodesorción de la SAM de propanotiol quimisorbido sobre la superficie de Au(111) sobre la cual estaban depositadas las nanoislas de Cu. Tal como se ha discutido en el capítulo 4 de la presente Tesis, el potencial de electrodesorción de la SAM depende sensiblemente de la naturaleza del sustrato donde se encuentra quimisorbida. Es así que el comportamiento electroquímico de la SAM sobre la superficie “*bimetálica*” fue utilizado como información complementaria para caracterizar los fenómenos que ocurren sobre la superficie del electrodo cuando se electrodeposita en sub-potenciales en presencia de SAMs<sup>[5,23]</sup>.

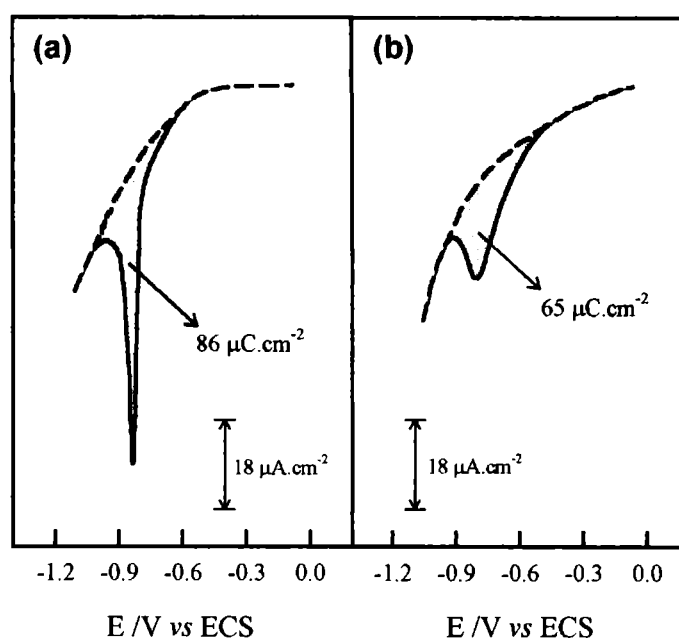


Figura 5.7. Curvas de electrodesorción reductiva de: (a) un electrodo de Au(111) cubierto con una SAM de propanotiol (b) un electrodo de Au(111) cubierto con una SAM de propanotiol que ha sido polarizado durante 10 minutos en el extremo catódico de la región de UPD de Cu. Electrolito: NaOH 0,1M.  $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

A través de la respuesta voltamperométrica de los electrodos de Au(111) conteniendo nanoislas de Cu se determinó una carga de electrodesorción menor a la correspondiente para una monocapa de propanotiol quimisorbida sobre la superficie de Au(111). En la figura 5.7 se encuentran representadas las electrodesorciones reductivas para un electrodo de Au(111) cubierto con propanotiol y un electrodo de Au(111) que además de ser cubierto por una SAM

de propanotiol fue polarizado durante 10 minutos en el extremo catódico de la región de UPD del Cu. La carga de electrodesorción del propanotiol sobre el electrodo de Au(111) fue de  $85 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , mientras que la carga de electrodesorción determinada sobre el electrodo “bimetálico” fue de  $61 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Esto implica que aproximadamente un 26 % de la monocapa del alcanotiol no fue desorbida. Este resultado es congruente con la estimación hecha a partir del análisis de las imágenes STM de los electrodos polarizados durante 10 minutos donde se observaba que el contenido de Cu en la superficie del electrodo era  $\sim 0,24 \text{ ML}$ . Tal como se discutió anteriormente (Cap. 4) la estabilidad electroquímica de los alcanotioles depende sensiblemente de la naturaleza del sustrato. En el caso de los alcanotioles autoensamblados sobre las nanoislas de Cu estos poseen una mayor estabilidad catódica con respecto al sustrato de Au(111). De este modo, si una fracción de los alcanotioles se encuentran coordinados a los nanodominios de Cu estos no serían electrodesorbidos en la ventana de potencial explorada. Esto explica que la carga de electroreducción sea menor en presencia de nanoislas de Cu a pesar de que a través espectroscopía Auger no se observen variaciones el cubrimiento del alcanotiol. Por otra parte, del pico de electrodesorción de la SAM sobre el electrodo “bimetálico” fue más ancho que los que tradicionalmente se observan sobre electrodos de Au(111). Con respecto a este ítem, Porter *et al.*<sup>[5,24]</sup> han estudiado que el ancho y la multiplicidad de los picos de electrodesorción guardan una correlación con el orden del sustrato y de la monocapa. O sea que, sustratos o monocapas poco ordenadas pueden presentar ensanchamiento o multiplicidad de los picos de electrodesorción.

Estos resultados indican claramente que una fracción de la monocapa se encuentra quimisorbida sobre los dominios de Cu. Este fenómeno puede ser interpretado como un reacción de “intercambio de lugar” (“*place-exchange reaction*”), propuesta inicialmente por Yoneyama *et al.*, para UPD sobre SAMs<sup>[5,23,5,25]</sup>. En estos casos el alcanotiol tiene la capacidad de actuar como un agente superficial activo (“*surfactante*”) sobre la superficie del Au(111) frente a la electrodeposición a UPD del Cu. El mecanismo de la reacción de intercambio de lugar se encuentra descrito en detalle en la figura 5.8.



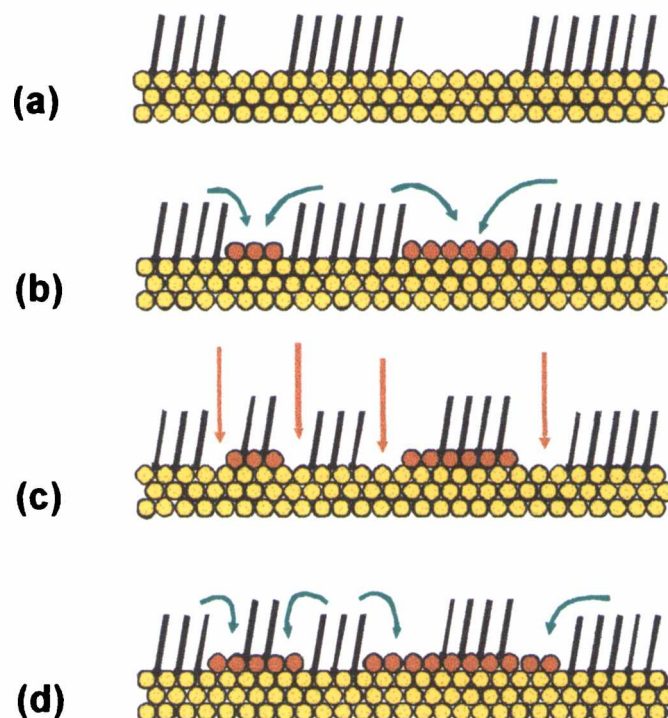


Figura 5.8. Esquema del mecanismo de la reacción de "intercambio de lugar" llevada a cabo sobre el electrodo metálico. En los defectos de la SAM (a) comienzan a depositarse mediante UPD islas de Cu (b). Luego, las moléculas organoazufradas se desplazan hacia la nanoisla de Cu (c). Finalmente, las vacancias generadas por el desplazamiento de las moléculas son ocupadas por adátomos de Cu depositados en UPD (d). En la etapa (a) se ha incluido solamente un tipo de defecto de la SAM con el fin de simplificar el esquema. Sin embargo, un mecanismo análogo al descrito en la presente figura es llevado a cabo si el punto de partida es cualquiera de los defectos descritos en la fig. 4.4. Los círculos rojos y amarillos corresponden a átomos de Cu y Au, respectivamente.

Inicialmente mediante deposición electroquímica a subpotenciales nuclean islas monoatómicas en los defectos de la monocapa (5.8a). Luego se produce el desplazamiento de las moléculas del alcanotiolato quimisorbido inicialmente en el Au(111) hacia la nanoisla de Cu generada sobre el Au(111) (fig. 5.8b). De esta manera se generan dominios descubiertos en las inmediaciones de las islas inicialmente nucleadas en los defectos, siendo estos dominios descubiertos susceptibles al posterior depósito a sub-potenciales de Cu sobre la superficie de Au(111)(fig.5.8c). Este mecanismo de reacción de "intercambio de lugar" explicaría el paulatino crecimiento del contenido de Cu (fig.5.8d) sobre la superficie modificada de Au(111) sin mayores variaciones en el cubrimiento del alcanotiol. La fuerza impulsora de este fenómeno en el cual los alcanotioles se desplazan hacia los dominios de Cu está asociada a las diferencias en energías superficiales entre los dominios descubiertos de

Au,  $96,8 \text{ meV} \cdot \text{Å}^{-2}$ , y los de Cu,  $113,9 \text{ meV} \cdot \text{Å}^{-2}$ <sup>[5.26–5.28]</sup>. De este modo, el desplazamiento de las moléculas organoazufradas hacia los nanodominios de Cu promueve una disminución de la energía superficial<sup>[5.29]</sup> de la superficie bimetálica.

Estos resultados coinciden con los recientemente publicados por Kern *et al.*<sup>[5.3,5.30]</sup>. Estos autores han estudiado por EC–STM *in situ* el crecimiento electroquímico de Cu en la región de subpotenciales sobre electrodos de Au(111) cubiertos con SAMs de decanotiol. Estos hallaron un paulatino crecimiento de nanoislas de Cu sobre la superficie de Au modificada. El mecanismo propuesto por estos está basado en la penetración de los iones a través de la monocapa defectos en la monocapa y en la pasivación de la nanoisla nucleada por parte de las moléculas del alcanotiol.

## 5.2 Electrodeposición masiva de Cu sobre electrodos de Au(111) cubiertos con monocapas autoensambladas.

Una de las etapas del proceso de electrocrystalización es la transferencia de carga entre el electrodo metálico y los iones metálicos en las proximidades del electrodo. En la electrodeposición metálica sobre electrodos modificados con SAMs, la transferencia de carga a través de la película molecular que recubre el electrodo posee una marcada influencia en el proceso de electrocrystalización. Los fenómenos y mecanismos que predominan en la transferencia de carga a través de las SAMs han sido investigados detalladamente en las últimas décadas por un gran número de autores<sup>[5.31–5.33]</sup>. Estudios realizados por Porter *et al.*<sup>[5.33]</sup> mediante voltamperometría cíclica han proporcionado información acerca del mecanismo la transferencia de carga a través de las monocapas autoensambladas. Estos concluyeron que la transferencia electrónica a través de estos sistemas autoensamblados es llevada a cabo principalmente mediante dos mecanismos: efecto túnel ó a través de los defectos en la monocapa (defectos en la SAM que dejan la superficie del Au expuesta ó bien zonas desordenadas en donde las cadenas hidrocarbonadas no se han despegado completamente). Bajo esta idea Finklea *et al.*<sup>[5.31]</sup> sugirieron que la corriente faradaica podría ser descompuesta en tres contribuciones. A bajos sobrepotenciales, la transferencia de carga ocurre directamente en las zonas descubiertas de la superficie del electrodo. Una segunda

contribución a la corriente total es la transferencia de carga por efecto túnel en las zonas donde la monocapa se encuentra parcialmente colapsada (límites de dominios, plegamiento de cadenas en bordes de escalones del Au(111), etc). En estos casos la corriente túnel varía exponencialmente con el espesor local de la película molecular. Y una tercera contribución es la transferencia de carga por efecto túnel a través de las regiones de la monocapa libre de defectos. Chidsey *et al.*<sup>[5.32]</sup> han estudiado extensivamente la transferencia de carga por efecto túnel utilizando monocapas autoensambladas con un grupo terminal electroactivo. Sus estudios sobre la dependencia de la cinética de transferencia de carga con la distancia donador-aceptor utilizando alcanotioles de diferentes longitudes de cadena demostraron que la contribución por efecto túnel se hace importante cuando la distancia donador-aceptor es inferior al nanómetro, un espesor que corresponde a una cadena metilénica de 3 ó 4 carbonos. Por encima de estas distancias, la transferencia de carga a través de regiones de la monocapa libres de defectos es prácticamente despreciable, y la transferencia de carga se hace sólo importante en las zonas defectuosas de la monocapa donde el espesor se reduce considerablemente. Esto indicaría que en el proceso de electrodeposición sobre electrodos modificados con alcanotioles de cadena larga la transferencia de carga se llevaría a cabo exclusivamente a través de los defectos de la monocapa.

La figura 5.9 muestra los voltamperogramas correspondientes a la electrodeposición de Cu sobre un electrodo de Cu (fig 5.9a) y un electrodo Cu cubierto con monocapa autoensamblado de dodecanotiol (fig. 5.9b). En el caso de los voltamperogramas realizados sobre las superficies modificadas por el tiol se observó una menor reproducibilidad que las correspondientes a la superficie no modificada. Esto podría deberse a pequeñas diferencias en la calidad de ensamblado de las monocapas, y ha sido observado por diversos autores<sup>[5.10,5.15]</sup>. El potencial de equilibrio de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  para la solución constituida por 0,6 M  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  + 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fue de 0,06V (*vs* ECS).

En el voltamperograma correspondiente al electrodo de Cu (fig5.9a) puede observarse que la deposición y la disolución masiva de Cu se lleva a cabo a potenciales ligeramente más negativos y más positivos que el potencial de equilibrio de Nernst (0,06 V *vs* ECS), respectivamente. Al comparar la respuesta voltamperométrica del electrodo cubierto con la SAM con la del electrodo sin modificar se observa que se requiere un potencial más catódico para llevar a cabo la electrodeposición masiva de Cu a una densidad de corriente apreciable.

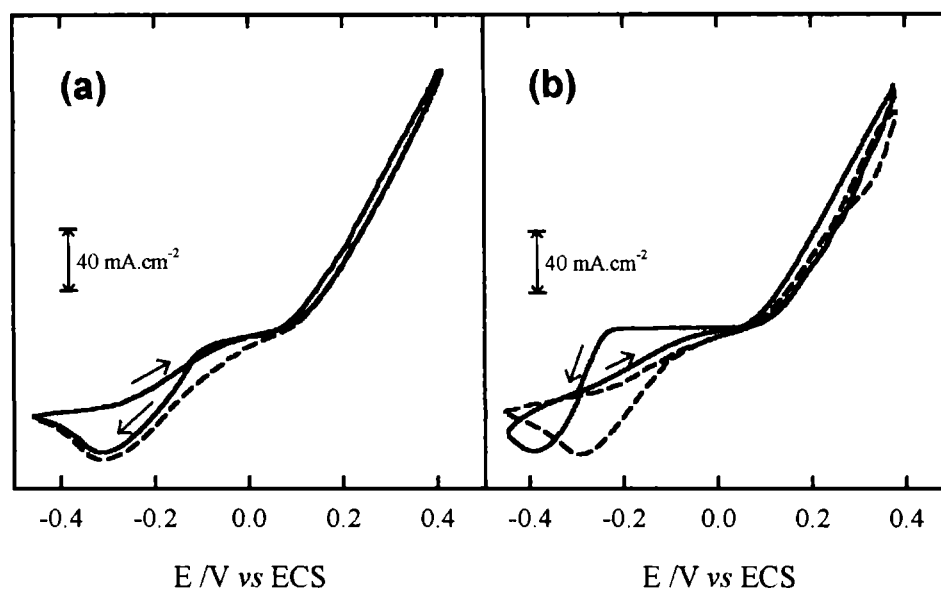
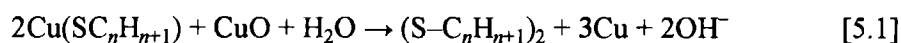


Figura 5.9. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a la electrodeposición de Cu sobre (a) un electrodo de Cu policristalino descubierto (b) un electrodo de Cu policristalino cubierto con una SAM de dodecanotiol. En línea llena y de trazos se describen el primer y el segundo barrido voltamperométrico, respectivamente. La línea llena gris responde al cero de densidad de corriente. Electrolito:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,6 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.  $\nu = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

En el caso del electrodo de Cu no modificado, al apartar el potencial del electrodo de potencial de equilibrio ( $E_r = 0,06\text{V}$ ) en dirección catódica inmediatamente se observa un paulatino aumento de corriente catódica proveniente de la descarga de iones  $\text{Cu}^{2+}$  sobre el electrodo de Cu. Sin embargo, al realizar un experimento voltamperométrico similar sobre el electrodo de Cu cubierto con la monocapa de dodecanotiol (fig.5.9b) solamente se pudo observar una corriente apreciable de electrodeposición cuando el electrodo fue apartado  $\sim 0,23 \text{ V}$  en dirección catódica con respecto a  $E_r$ . Este sobrepotencial puede poseer diferentes contribuciones entre las cuales se podrían mencionar a la presencia de un sobrepotencial de electrocrystalización ó un sobrepotencial asociado a la migración de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  a través de la monocapa.

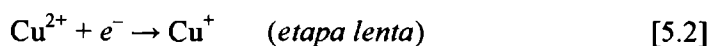
Cuando la dirección del barrido de potencial es invertida, luego de alcanzar el límite catódico ( $-0,5\text{V}$ ), en ambos casos se sigue observando una apreciable señal de corriente catódica debido a la descarga de iones. La histeresis ("loop") que se observa en el voltamperograma es un claro indicio de que el proceso de electrocrystalización está controlado por la nucleación y el posterior crecimiento en tres dimensiones de los núcleos

(cristales) de Cu<sup>[5.34]</sup>. Cuando el potencial del electrodo alcanza valores más positivos que el correspondiente al potencial de equilibrio se comienza a apreciar un notable incremento de la corriente anódica como consecuencia de la electrodisolución de la película de Cu previamente depositada en el barrido catódico. Sin embargo, un hecho interesante ocurre cuando se registra el siguiente voltamperograma luego invertir la dirección del barrido de potencial una vez alcanzado el límite anódico (0,4V) (fig. 5.9, línea de trazos). En ambos electrodos se registra una respuesta catódica similar, independientemente de la modificación superficial del electrodo de Cu, cubierto con dodecanotiol. Esto puede ser interpretado si se considera que en el caso del electrodo de Cu a través del primer ciclo voltamperométrico se depositaron y se disolvieron  $\sim 860 \text{ mC.cm}^{-2}$  mientras que en el electrodo de Cu cubierto con dodecanotiol se depositaron  $\sim 650 \text{ mC.cm}^{-2}$  y se disolvieron  $\sim 840 \text{ mC.cm}^{-2}$ . Esta diferencia en las cantidades de Cu depositado y disuelto indican que  $\sim 190 \text{ mC.cm}^{-2}$  provienen de la disolución del sustrato de Cu. Esto sugiere que la monocapa autoensamblada fue removida juntamente con las capas más superficiales del electrodo Cu, y es por esto que no existen diferencias entre ambos electrodos en el segundo barrido voltamperométrico. Cabe destacar que en un estudio previo<sup>[5.35]</sup> se ha encontrado que presencia de Cu<sup>2+</sup> degrada la monocapa autoensamblada de acuerdo a la reacción:



Los cambios introducidos por la SAM en la cinética del proceso de electrocrystalización pueden apreciarse al comparar las pendientes de Tafel (fig. 5.10) de un electrodo descubierto y cubierto por una SAM. Se puede observar que la recta de Tafel derivada de la curva de polarización del electrodo cubierto por la SAM se encuentra desplazada  $\sim -100 \text{ mV}$  con respecto a la obtenida sobre un electrodo descubierto.

No obstante, ambas rectas de Tafel poseen una pendiente de  $120 \text{ mV/década}$  en congruencia con los valores de pendiente de Tafel publicados en la literatura<sup>[5.36]</sup> para el caso de la electrodeposición de Cu<sup>[5.37]</sup> de acuerdo a la reacción,



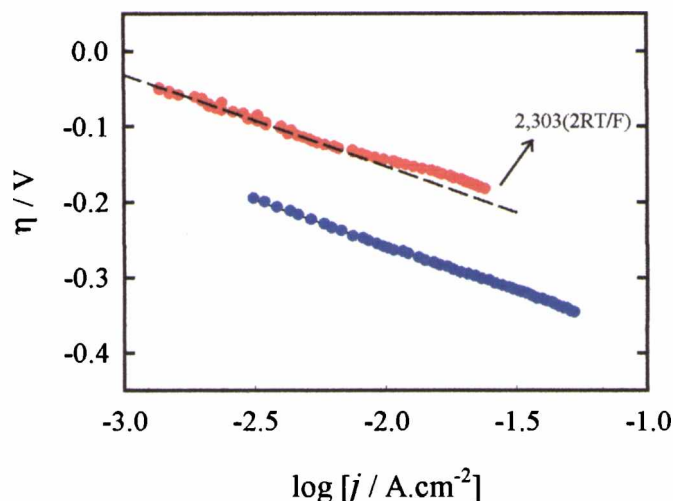


Figura 5.10. Curvas de Tafel ( $\eta$  vs  $\log j$ ) realizadas sobre un electrodo de Cu policristalino descubierto (●) y un electrodo de Cu policristalino cubierto con una SAM de dodecanotiol (●). La línea a trazos corresponde a una línea de Tafel teórica cuya pendiente es 0,118 mV/década. Electrolito:  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,6 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

Este comportamiento en el cual la pendiente de Tafel no se ve modificada por la SAM indica que, aún en presencia de la película autoensamblada, la etapa determinante de la electrocrystalización sigue siendo la transferencia de carga del primer electrón [5.2]. Por otra parte, el desplazamiento de la recta de Tafel hacia valores más catódicos cuando el electrodo es cubierto por la SAM está asociado al sobrepotencial de electrocrystalización ( $\eta_{\text{crist}}$ ) introducido por la película autoensamblada. Cuando el electrodo es cubierto por la SAM la densidad de sitios disponibles para la nucleación del Cu disminuye notablemente, reduciendo de manera considerable la velocidad de nucleación. Es así que en las condiciones experimentales descritas anteriormente la electrodeposición de Cu se lleva a cabo mediante un proceso de nucleación y crecimiento controlado por transferencia de carga.

Con el fin de continuar el estudio de la influencia de la SAM sobre el crecimiento masivo de la película de Cu se llevaron a cabo experimentos de deposición electroquímica a potencial controlado. Estos experimentos consistieron en aplicar un sobrepotencial de  $-90\text{mV}$  respecto del potencial reversible de Nernst, y registrar la respuesta de corriente de electrodeposición sobre la superficie del electrodo.

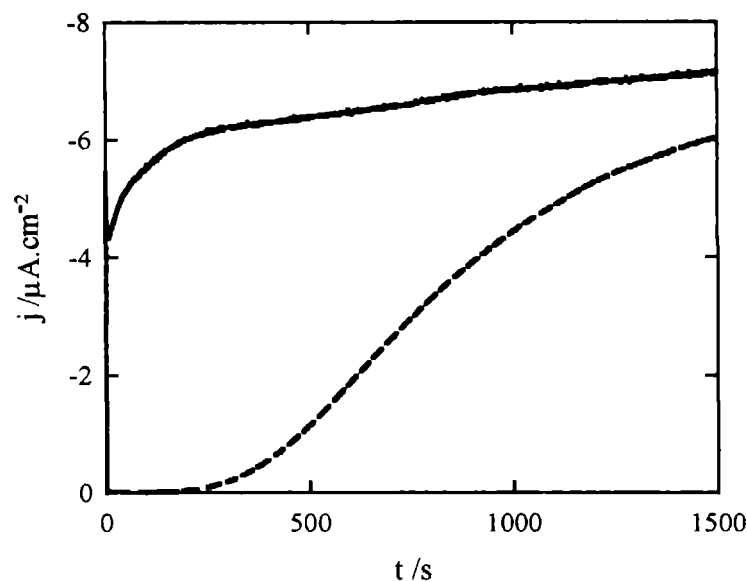


Figura. 5.11. Transitorios de corriente correspondientes a un electrodo a un electrodo de Cu policristalino descubierto (línea llena) y un electrodo de Cu policristalino cubierto con una SAM de dodecanotiol (línea de trazos), cuando se aplica sobre éstos un sobrepotencial ( $\eta$ ) de  $-90\text{mV}$ . Electrolyto:  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$   $0,6\text{ M}$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{ M}$

La presencia de la monocapa autoensamblada modifica drásticamente las características del transitorio de corriente correspondiente al crecimiento de los electrodepósitos. Esto se evidencia en la figura 5.11 donde se encuentran representados los transitorios potencioestáticos para una superficie de Cu descubierta y otra cubierta por una monocapa autoensamblada de dodecanotiol, cuando se aplica sobre estos electrodos un sobrepotencial de  $-90\text{ mV}$ . En el caso de la superficie de Cu descubierta el transitorio muestra un marcado aumento de la corriente debido a la nucleación y crecimiento de numerosos cristales de Cu (fig. 5.12a). El crecimiento asintótico de corriente evidencia la presencia de un proceso de nucleación y crecimiento de núcleos tridimensionales bajo control de transferencia de carga, de acuerdo al modelo de Fleischmann y Thirsk<sup>[5.38]</sup>. Luego, una vez solapados todos los centros de cristalización (figs. 5.12b–c) la densidad de corriente tiende a un valor constante debido a que el área del depósito permanece constante. Hemos estudiado la morfología del depósito mediante AFM a diferentes tiempos de electrodeposición a este sobrepotencial ( $\eta = -90\text{ mV}$ ).

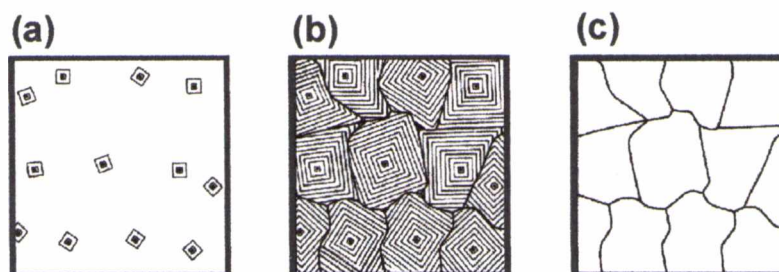


Figura 5.12. Esquema de la formación de los núcleos de electrocrystalización (a) con su posterior crecimiento (b) para formar una película uniforme con un tamaño de grano característico (c).

Para  $t = 20$  s la superficie del electrodo muestra una distribución homogénea y uniforme de núcleos de electrocrystalización (fig. 5.13a) con una densidad  $\sim 5 \cdot 10^{10}$  núcleos/cm<sup>2</sup>. El tamaño promedio de los cristales del orden de 40–60 nm. La rugosidad del depósito es rms = 12 nm. Un análisis similar realizado en las mismas condiciones electroquímicas pero para  $t = 25$  minutos muestra una película de Cu mucho más rugosa que la observada en las etapas iniciales, con un tamaño de grano de aproximadamente 300 nm (fig. 5.13b). Al aplicar un sobrepotencial de  $-90$ mV al electrodo de Cu cubierto con una SAM de dodecanotiol, el transitorio de corriente muestra aumento de corriente mucho más lento que en el caso del sustrato de Cu sin modificar, aunque tiende asintóticamente hacia el mismo valor (fig.5.11). Llamativamente, luego de la aplicación del sobrepotencial no se observa un aumento apreciable de la densidad de corriente de electrodeposición, sino hasta después de transcurridos aproximadamente 300 segundos. La visualización de la superficie del electrodo de Cu cubierto con la monocapa, luego de haber aplicado un sobrepotencial de  $-90$ mV durante 200 segundos, muestra algunos agregados metálicos dispersos a través de toda la superficie del electrodo (fig. 5.14). Estas estructuras poseen alrededor de 200nm de diámetro y 20 nm de altura. La densidad de estos agregados es de aproximadamente  $3 \cdot 10^8$  cristales/cm<sup>2</sup>.



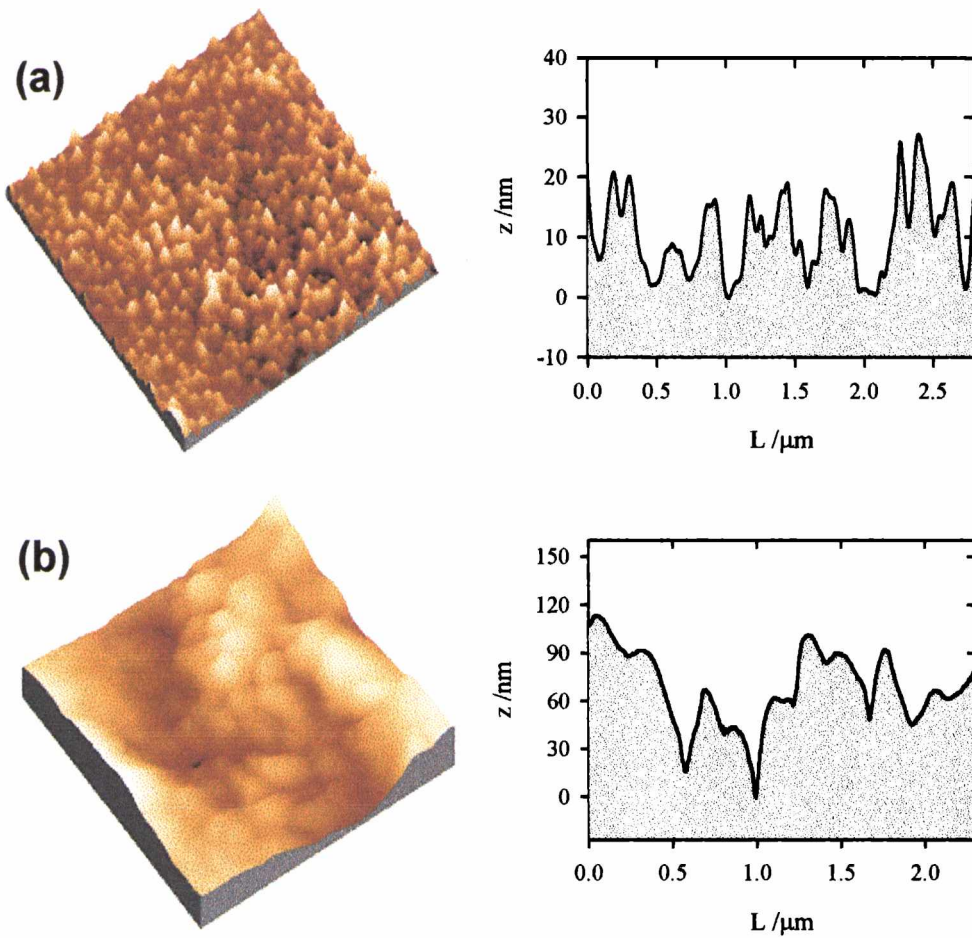
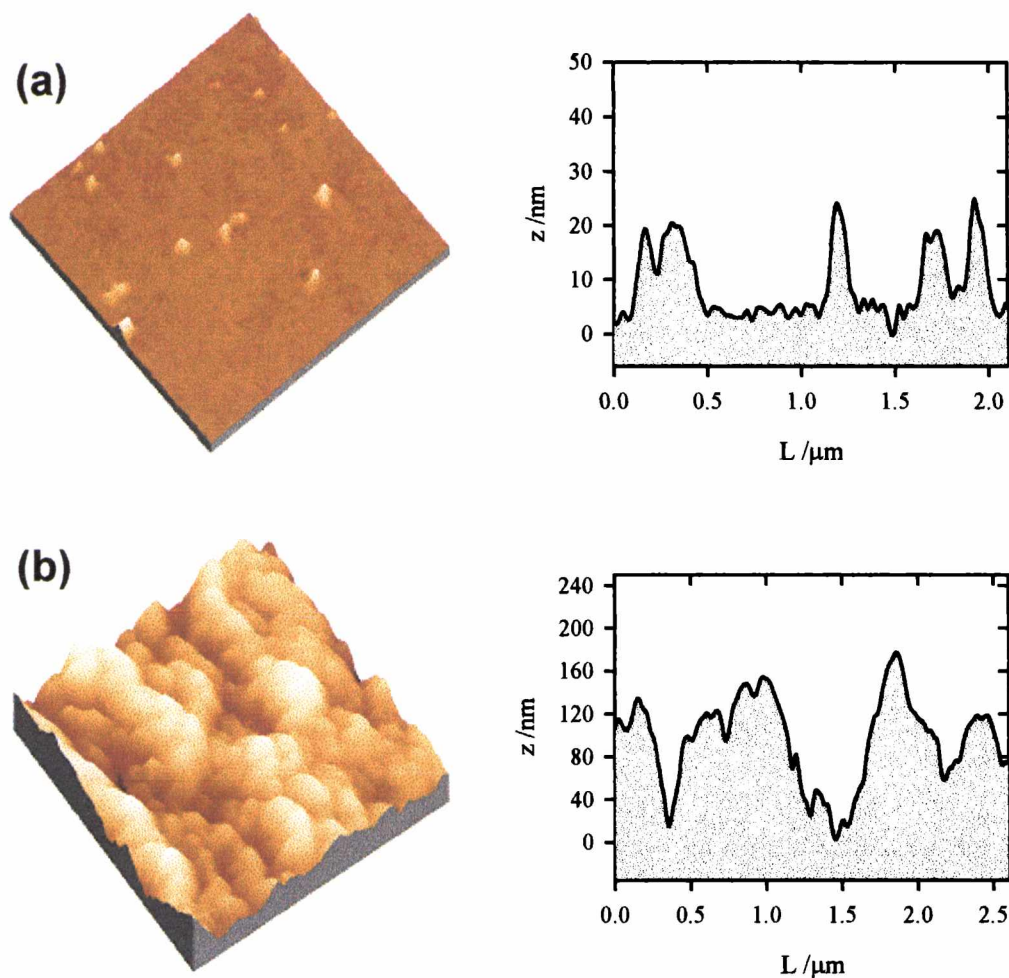


Figura 5.13. Imágenes AFM ( $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ) con sus respectivas secciones transversales de un electrodo de Cu policristalino descubierto luego de aplicar un  $\eta = -90 \text{ mV}$  durante (a) 20 s (b) 25 min.

Esto evidencia claramente lo anteriormente expresado que el rol determinante que desempeña la SAM es modificar el área descubierta del electrodo y de esta manera disminuir la cantidad de sitios posibles para la nucleación y crecimiento de la película metálica. En efecto la velocidad de nucleación<sup>[5.18]</sup> es,

$$v = \frac{dN}{dt} = N_0 e^{-\lambda t} \quad [5.4]$$

donde  $\lambda$  es la frecuencia de conversión de un sitio en un núcleo. Suponiendo que  $\lambda$  es el mismo en ambos casos (electrodo modificado y sin modificar) una disminución de  $N_0$  de  $10^{11}$  a  $10^8$  sitios. $\text{cm}^{-2}$  resulta en una disminución de la velocidad de nucleación en un factor 1000.



**Figura 5.14.** Imágenes AFM ( $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ) con sus respectivas secciones transversales de un electrodo de Cu policristalino cubierto con una SAM de dodecanol luego de aplicar un  $\eta = -90$  mV durante (a) 200 s (b) 25 min.

Repetiendo estos experimentos, pero esta vez aplicando el mismo sobrepotencial ( $-90\text{mV}$ ) durante 25 minutos, se obtuvo una película de Cu homogénea cuya rugosidad fue similar a la obtenida en el electrodeposición sobre el sustrato de Cu descubierto (fig. 5.14b). El tamaño de grano de esta película continua crecida sobre la monocapa autoensamblada fue de

aproximadamente 400 nm. La influencia de la monocapa autoensamblada en la electrodeposición de Cu evidentemente se manifiesta en los primeros estadios de la electrodeposición, donde se observa una marcada diferencia en la velocidad de crecimiento de la película metálica como consecuencia de la notable disminución de la densidad de sitios de nucleación por efecto de la SAM.

Evidentemente la densidad de defectos de la monocapa desempeña un rol importante en el crecimiento de la película metálica, puesto que la descarga de los iones metálicos es mucho más probable que ocurra en los defectos de manera directa que sobre la monocapa, por efecto túnel. Esto puede ser cuantificado a través de la expresión comúnmente utilizada<sup>[5.39]</sup> para describir la densidad de corriente túnel que atraviesa una película molecular:

$$j = j_0 e^{-\beta d} \quad [5.5]$$

donde  $j_0$  es la densidad de corriente medida en el electrodo descubierto,  $\beta$  es el coeficiente de transmisión electrónica túnel y  $d$  es el espesor de la película molecular. Para el caso de los alcanotioles los valores de  $\beta$  son del orden de 1,2–1,5 Å<sup>-1</sup><sup>[5.40]</sup>. Considerando para el dodecanotiol ( $n = 12$ ) una longitud de cadena hidrocarbonada de 20 Å<sup>[5.41]</sup>, la relación de corrientes a través de las zonas descubiertas y cubiertas por la SAM sería igual a :

$$\frac{j}{j_0} = e^{-1,5 \text{Å}^{-1} \times 20 \text{Å}} = 9,35 \cdot 10^{-14} \quad [5.6]$$

Esto, nuevamente ratifica la improbabilidad de que los iones Cu<sup>2+</sup> se descarguen por efecto túnel sobre la película molecular autoensamblada de dodecanotiol sobre el electrodo de Cu. Bajo esta perspectiva, se podría describir el mecanismo de electrodeposición en presencia de monocapas autoensambladas como una sucesión de etapas sencillas, en las cuales inicialmente se produce la nucleación en los defectos de la monocapa autoensamblada (figs. 5.15a–b). Posteriormente, estos núcleos comienzan a crecer hasta superar el espesor de la monocapa (fig. 5.15c), donde evolucionan en forma aislada (aumento de corriente en el transitorio de la fig. 5.11) hasta que empiezan a solapar entre sí para dar origen a una película

continua (región asintótica en el transitorio de la fig.5.11) (fig. 5.15d). La etapa de nucleación y crecimiento dentro de la SAM correspondería a la zona inicial de corriente nula ó muy pequeña. Considerando las características aislantes de los alcanotioles de cadena larga, es obvio que los defectos de la monocapa autoensamblada desempeñan un rol relevante en las características de la electrodeposición. La densidad de defectos de la monocapa autoensamblada determinaría la densidad de núcleos de electrocrystalización de la fase metálica depositada. De este modo, un cambio en la densidad de defectos de la SAM se encontraría asociado a un cambio en el área descubierta del electrodo ó, dicho de otra manera, en los sitios favorables para la nucleación y crecimiento de la película metálica.

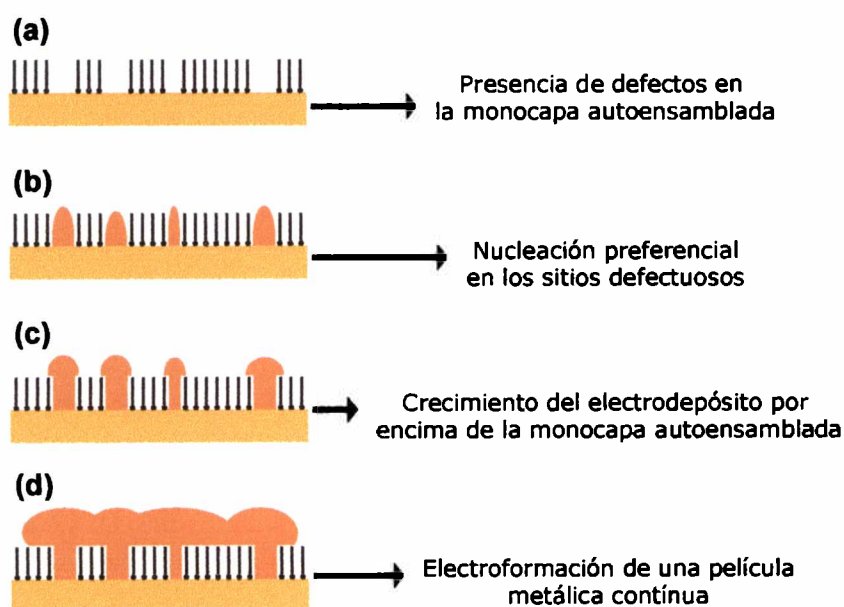
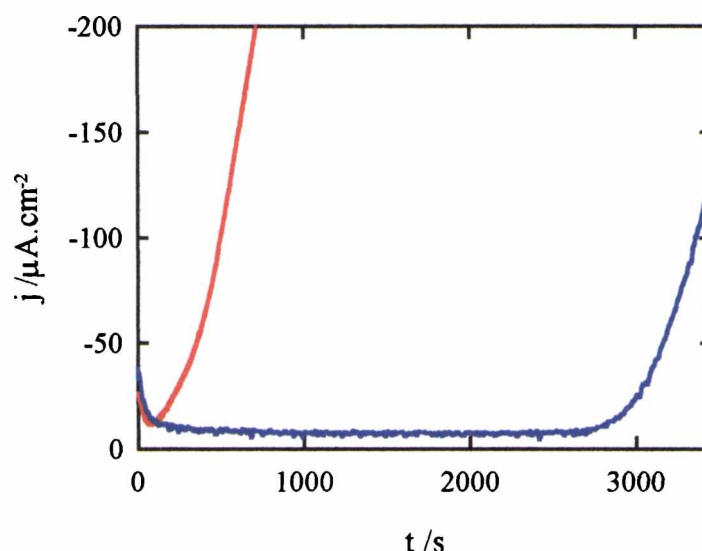


Figura 5.15. Esquema del mecanismo de electrodeposición masiva a sobrepotenciales (opd) sobre electrodos cubiertos con SAMs. Sobre la superficie del electrodo cubierto por la SAM (a) comienzan a nuclear cristales en las zonas defectuosas de la SAM (b). Estos cristales comienzan a crecer por encima de la SAM (c) para luego solaparse entre ellos y generar una película metálica continua (d).

En la figura 5.16. se observan dos transitorios de corriente realizados sobre dos superficies de Cu cubiertas con dodecanotiol. Con el fin de modificar la densidad de defectos de la monocapa autoensamblada se utilizaron dos tiempos de autoensamblado. El transitorio descrito con trazo rojo se llevó a cabo sobre una superficie de Cu que fue modificada

mediante una inmersión de 40 minutos en una solución 7 mM de dodecanotiol mientras que el transitorio descrito con trazo azul se realizó sobre una superficie de Cu modificada mediante la inmersión del sustrato durante 8 horas en una solución de dodecanotiol de la misma concentración.



**Figura 5.16.** Transitorio de corriente obtenido al aplicar un  $\eta = -90\text{mV}$  sobre un electrodo de Cu policristalino cubierto con una SAM de dodecanotiol luego autoensamblar la molécula organoazufrada durante 40 minutos (trazo rojo) y 8 horas (trazo azul) en una solución 7mM del tiol. Electrolyto:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,6 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

El tiempo de autoensamblado afecta notablemente la respuesta de los transitorios. A mayores tiempos de autoensamblado menor es la fracción del área descubierta del electrodo y menor es el número de sitios preferidos para la nucleación y crecimiento del electrodeposito. La disminución de la velocidad de nucleación se manifiesta por el aumento de tiempo necesario para observar un marcado aumento de la corriente de electrodeposición de Cu. La presencia de la SAM modifica solamente esta etapa, pero no altera la naturaleza del proceso de electrodeposición del Cu (nucleación y crecimiento controlado por transferencia de carga) ni las características morfológicas de la película depositada masivamente, ya que esta ocurre cuando los centros de crecimiento se encuentran fuera de la SAM.

Otro modo de electrodepositar la película metálica es aplicar una densidad de corriente catódica de manera de fijar a través de ésta la densidad de iones metálicos que se

descargan sobre la superficie. Esta técnica se conoce comúnmente como “*electrodeposición galvanostática*”, y es ampliamente utilizada por la industria para producir películas metálicas con buenas características morfológicas.

En el caso del depósito electroquímico galvanostático sobre sustratos modificados con monocapas autoensambladas se observan cambios considerables con respecto al comportamiento observado en ausencia de la monocapa autoensamblada. En la figura 5.17 se pueden observar los transitorios de sobrepotencial para la electrodeposición galvanostática sobre un electrodo de Cu descubierto y cubierto por una SAM de dodecanotiol cuando se aplica una corriente catódica de  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  utilizando un baño de *electroplating* constituido por:  $0,6 \text{ M CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

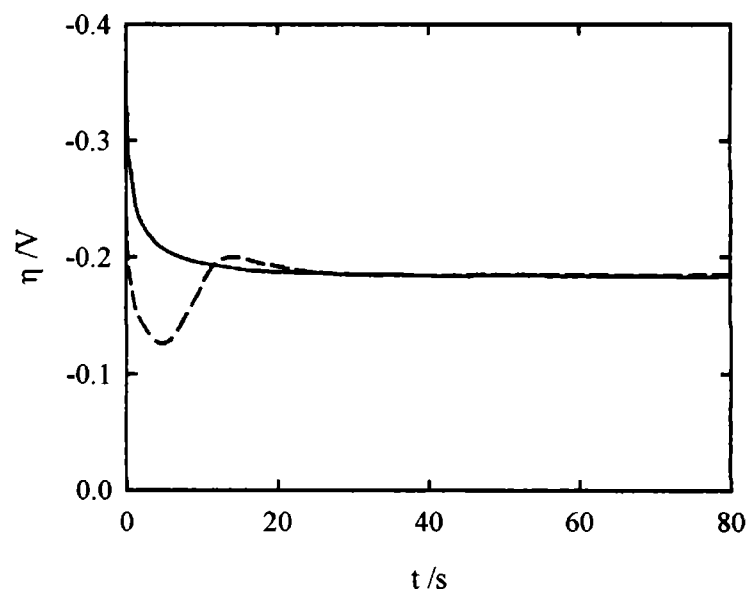


Figura 5.17. Transitorio de sobrepotencial ( $\eta$ ) registrado al aplicar una densidad de corriente catódica de  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  sobre un electrodo de Cu policristalino descubierto (línea de trazos) y un electrodo Cu policristalino cubierto por una SAM de dodecanotiol. Electrolito:  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,6 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

En el caso de la superficie cubierta con la SAM se observa un aumento considerable del sobrepotencial con respecto a la superficie no modificada, siendo esta diferencia de sobrepotencial de  $-150 \text{ mV}$ . Esto claramente implica que en presencia del alcanotiol, es necesario aumentar el sobrepotencial catódico en  $150 \text{ mV}$  para depositar la película de Cu a la misma velocidad que sobre una superficie de Cu descubierta. Un rasgo interesante de los

transitorios de sobrepotencial radica en el hecho de que luego de transcurridos aproximadamente 20 s (~650 MLs ó ~150 nm) de electrodeposición el sobrepotencial para depositar la película sobre ambas superficies es el mismo. Esto confirma que la perturbación en el proceso de electrodeposición introducida por el alcanotiol desaparece luego de que se forma la película continua de Cu sobre la monocapa, de manera que esta queda sepultada (fig.5.15). Otro punto interesante es que, a pesar de que la monocapa autoensamblada se encuentra confinada entre el sustrato y el depósito, existe conectividad eléctrica a través de los defectos de la monocapa que se encuentran ocupados por los núcleos de cristalización (fig. 5.18). Esto implica la imposibilidad de construir sistemas metal/SAM/metal a través de la vía electroquímica.

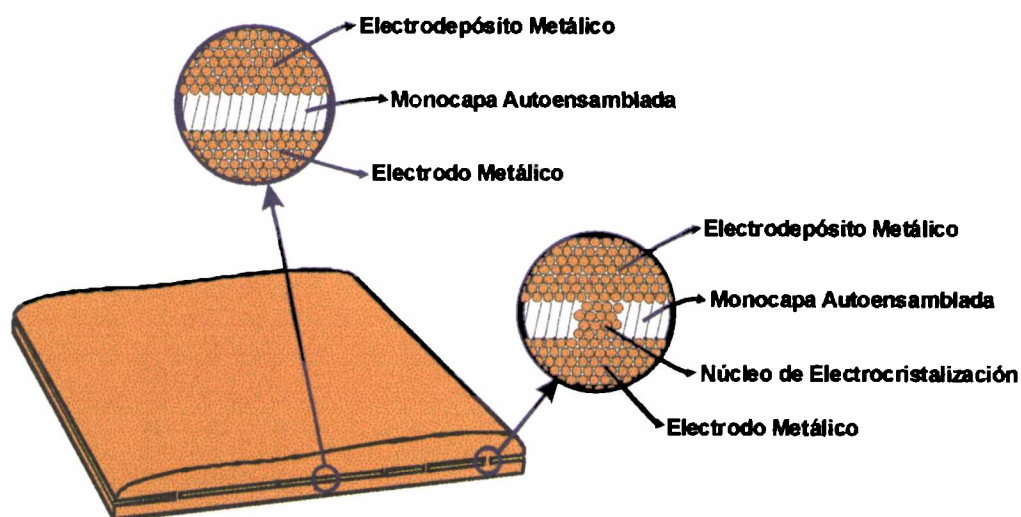


Figura 5.18. Esquema de la "interfase" metal-SAM-metal generada mediante electrodeposición metálica. En éste se detallan los puntos de conexión entre el sustrato y el depósito.

Un factor importante en el crecimiento electroquímico galvanostático es la evolución de la rugosidad del depósito. En la figura 5.19 se encuentra representada la desviación cuadrática media de la rugosidad (rms) versus el tiempo de electrodeposición para el caso de Cu electrodepositado sobre un electrodo de Cu. El aumento de la rugosidad puede ser interpretado de acuerdo a la teoría del escaleado dinámico<sup>[5,42]</sup> ("dynamic scaling"), en donde

la evolución temporal del ancho de la interface ( $W$ ), que converge a la rms, puede ser descrita por:

$$W = k \cdot t^\beta \quad [5.7]$$

Donde  $k$  es una constante y  $\beta$  es el *exponente de crecimiento* que caracteriza la dinámica temporal del proceso de crecimiento. En la figura 5.19 se puede observar que en el caso de la electrodeposición sobre la superficie modificada por el alcanotiol el valor de  $k$  es menor que el correspondiente al de la superficie sin modificar.

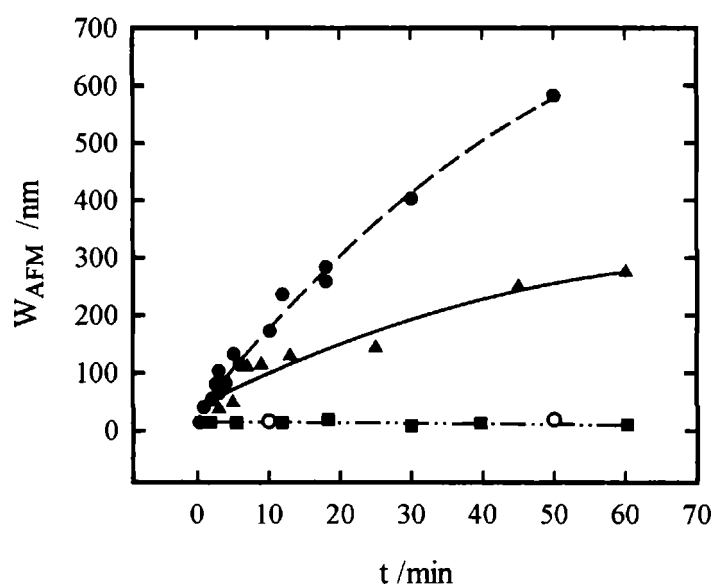


Figura 5.19. Representación de la evolución temporal de la rugosidad, derivada del análisis de las imágenes de AFM ( $W_{AFM}$ ), para diferentes condiciones experimentales: (●) un electrodo de Cu descubierto y un electrodo de Cu cubierto por una SAM de dodecanotiol (▲) en un baño electrolítico compuesto por  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,6 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M; (■) un electrodo de Cu descubierto y un electrodo de Cu cubierto por una SAM de dodecanotiol (○) en un baño electrolítico compuesto por  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,6 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M + 0,025 mM tiourea.

Sin embargo, un hecho importante es que, ya sea en el electrodo descubierto ó en el cubierto por la SAM, el valor de  $\beta$  es  $\sim 0,63$ , indicando que el crecimiento en ambos casos es del tipo *inestable*. Esto nuevamente confirma que, excluyendo las etapas iniciales, el modo de crecimiento del depósito de Cu no cambia por la presencia de la monocapa autoensamblada,



puesto que esta ha quedado sepultada. En otras experiencias se agregaron al baño de electrodeposición trazas de tiourea (0,025mM), que es un aditivo abrillantador. La presencia del aditivo cambia el modo de crecimiento de *inestable* ( $\beta \sim 0,6$ ) a *estable* ( $\beta \sim 0$ ), produciendo películas metálicas con muy baja rugosidad, ya sea para electrodepósitos de Cu crecidos sobre un sustrato descubierto ó cubierto por una SAM de dodecanotiol. Estos resultados indican nuevamente que la influencia de la SAM sólo se manifiesta fundamentalmente en las primeras etapas de la electrodeposición. Luego, una vez que el electrodepósito es sepultado completamente la SAM, los mecanismos que operan sobre la película electrodepositada sobre el electrodo descubierto son los mismos que operan sobre el electrodo cubierto por la SAM.

### 5.3. Adherencia de los electrodepósitos.

Un detalle destacable de la electrodeposición metálica masiva sobre las monocapas autoensambladas, yace en las características de adherencia de las películas electrodepositadas. Una vez que se completa el proceso de electrodeposición, las películas depositadas son fácilmente removidas de la superficie del electrodo. Es necesario destacar que la baja adherencia es de otra naturaleza que la que comúnmente electrodepósitos poco adherentes<sup>[5.43]</sup>. En este último caso los depósitos presentan un aspecto pulverulento de escasa estabilidad mecánica una vez retirados del electrodo. En el presente caso, los electrodepósitos presentan muy buena estabilidad siendo posible manipularlos sin mayores dificultades. En presencia de la SAM, la “*delaminación*” de la película electrodepositada es llevada a cabo eficientemente en toda la extensión del electrodepósito.

Con el fin de estudiar los posibles efectos asociados al proceso de deposición–delaminación en la composición final de la superficies de electrodo se llevó la electroposición de películas de Cu sobre electrodos de Au(111) cubiertos con SAMs de hexadecanotiol. El análisis superficial del electrodo, luego de delaminar los electrodepósitos de Cu, demostró que la superficie del electrodo no fue contaminada por el material depositado. Este criterio fue aplicado dentro de los límites de sensibilidad de la espectroscopia de electrones Auger ( $\theta = 0,05$ ).

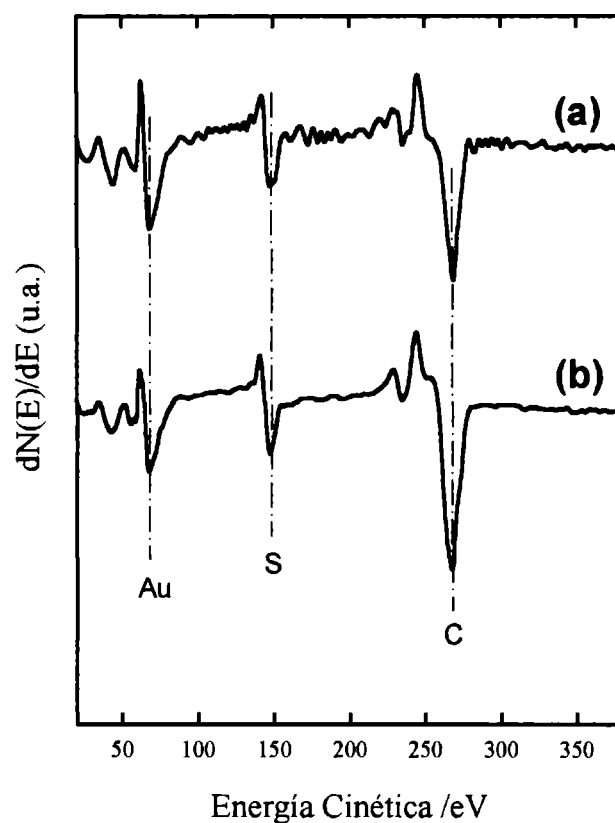


Figura 5.20. Espectro de electrones Auger de un electrodo de Au(111) cubierto por una SAM de hexadecanotiol sobre el cual se electrodepositó y se delaminó una película de Cu de (a) 2,5  $\mu\text{m}$  y (b) 5  $\mu\text{m}$ .

En la figura 5.20 se encuentran representados los espectros Auger de dos electrodos de Au cubiertos con hexadecanotiol sobre los cuales se depositaron galvanostáticamente ( $-20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) y se delaminaron una película de Cu de 2,5  $\mu\text{m}$  (fig. 5.20a) y otra de 5  $\mu\text{m}$  de espesor (fig. 5.20b). El proceso de electrodeposición implicó un sobrepotencial de  $-0,28 \text{ V}$  y tiempos de polarización de 5 y 10 minutos para el depósito de las películas de 2,5 y 5  $\mu\text{m}$ , respectivamente. El hecho de que, independientemente del tiempo de polarización, la superficie de Au no presente rastros de Cu luego de la delaminación indica que no se ha llevado a cabo ninguna reacción de “*intercambio de lugar*” sobre la superficie del electrodo de Au. Esto es razonable si consideramos que las reacciones de “*intercambio de lugar*” se llevan a cabo con una cinética sumamente lenta<sup>[5,9]</sup> en comparación con la electrodeposición masiva. Si consideramos que a  $-20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  se agregan sobre el electrodo de Au(111)  $\sim 37$

$\text{ML}\cdot\text{s}^{-1}$ , como resultado de esto la monocapa queda sepultada debajo del electrodepósito sin posibilidad de reordenarse en la interface electrodo–electrodepósito (fig.5.18).

Es necesario hacer hincapié en que el fenómeno de delaminación sólo es observado cuando se realiza un depósito electroquímico sobre una superficie modificada por monocapas autoensambladas. Una explicación a este drástico cambio en la adherencia esta asociada al cambio en las propiedades superficiales del electrodo. En el caso de una superficie no modificada, la energía necesaria para separar la película electrodepositada del sustrato es del orden de magnitud de la energía de cohesión Cu–Cu (3,49 eV) ó Cu–Au (3,81 eV)<sup>[5.26]</sup>, en el caso de que se electrodeposite Cu sobre Cu ó Cu sobre Au, respectivamente. Tal como se ha discutido y demostrado en las secciones anteriores del presente capítulo, en el caso de un electrodepósito crecido sobre un electrodo cubierto por una SAM, la densidad de núcleos de cristalización es mucho menor (sólo en defectos). Por lo tanto, la conectividad entre el sustrato y el electrodepósito está dada solamente por los escasos núcleos de electrocristalización (fig. 5.18). Por consiguiente, los responsables de mantener adherida la película electrodepositada al sustrato son estos núcleos, ya que la interacción entre la película metálica depositada y la SAM está gobernada principalmente por fuerzas de dispersión entre los grupos terminales metilo y los átomos de Cu, las cuales son cuantitativamente de mucha menor intensidad que los enlaces metálicos asociados a la cohesión entre los metales. Estos núcleos ocupan una fracción que está determinada por el número de defectos de la SAM. En el caso de las monocapas de dodecanotiol autoensambladas sobre electrodos policristalinos de Cu se determinó voltamperométricamente que una fracción cercana al 1% del electrodo se encuentra en contacto con el electrolito. Esto implica que en presencia de la SAM, la energía de cohesión *efectiva* del sistema electrodo–SAM–electrodepósito es ~100 veces menor que la del sistema electrodo–electrodepósito.

A este respecto es necesario destacar que la energía necesaria para fracturar la interface (*delaminar* la película) es mayor que la energía de adhesión ( $W_{adhes}$ ) ó cohesión ( $W_{cohes}$ ), como consecuencia de que en el proceso de separación una fracción de energía se disipa<sup>[5.44]</sup>. Sin embargo, de acuerdo al modelo clásico de adhesión (“*peel adhesion*”) existe una correlación directa entre la resistencia a la fractura de la interface y la energía de adhesión<sup>[5.45]</sup>. Es así que  $W_{adhes}$  puede ser considerado como parámetro proporcional a la resistencia a la fractura de la interface electrodo–electrodepósito. Por otra parte es sabido que  $W_{adhes}$  es proporcional a la energía superficial del sustrato,  $\gamma$ <sup>[5.46]</sup>. En el caso de las superficies

de electrodos cubiertas por SAMs, se las podría considerar como superficies binarias donde una fracción se encuentra descubierta y otra fracción cubierta. Las fracciones descubiertas poseen la energía superficial del Cu,  $\gamma_{Cu} = 900 \text{ mN.m}^{-1}$ , y las fracciones cubiertas estarían representadas por una energía superficial  $\gamma_{SAM} = 29 \text{ mN.m}^{-1}$ , correspondientes a los valores promedio de energías superficiales de sustratos cubiertos por SAMs publicados en la literatura. La energía superficial de una superficie binaria puede ser aproximada como una combinación lineal de las energías superficiales de sus componentes<sup>[5.47,5.48]</sup>. En este caso, la energía superficial del electrodo cubierto por la SAM sería:

$$\gamma_{tot} = \theta_{SAM} \cdot \gamma_{SAM} + \theta_{Cu} \cdot \gamma_{Cu} \quad [5.8]$$

donde  $\theta_{SAM}$  y  $\theta_{Cu}$  representan las fracciones cubiertas y descubiertas, respectivamente. Considerando un área descubierta del 1%, la energía superficial del electrodo sería:

$$\gamma_{tot} = 0,99 \times 29 \text{ mN.m}^{-1} + 0,01 \times 900 \text{ mN.m}^{-1} = 37,7 \text{ mN.m}^{-1} \quad [5.9]$$

Es así que la superficie del electrodo ve disminuída su energía superficial, una magnitud estrechamente asociada al trabajo de adhesión, en un factor 25 cuando es cubierto con la SAM. Este cambio en la energía superficial del electrodo en conjunto con el mecanismo de electrodeposición de la película metálica explica la fácil delaminación de las películas metálicas sin apreciables cambios en las propiedades mecánicas de la fase metálica depositada.

En experiencias iniciales observamos que cuando se electrodepositaba Cu desde un baño de *electroplating* conteniendo tiourea ( $j = -20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ), luego de delaminar el depósito la cara interna del mismo reproducía las líneas de pulido del sustrato de Cu (fig. 5.21).

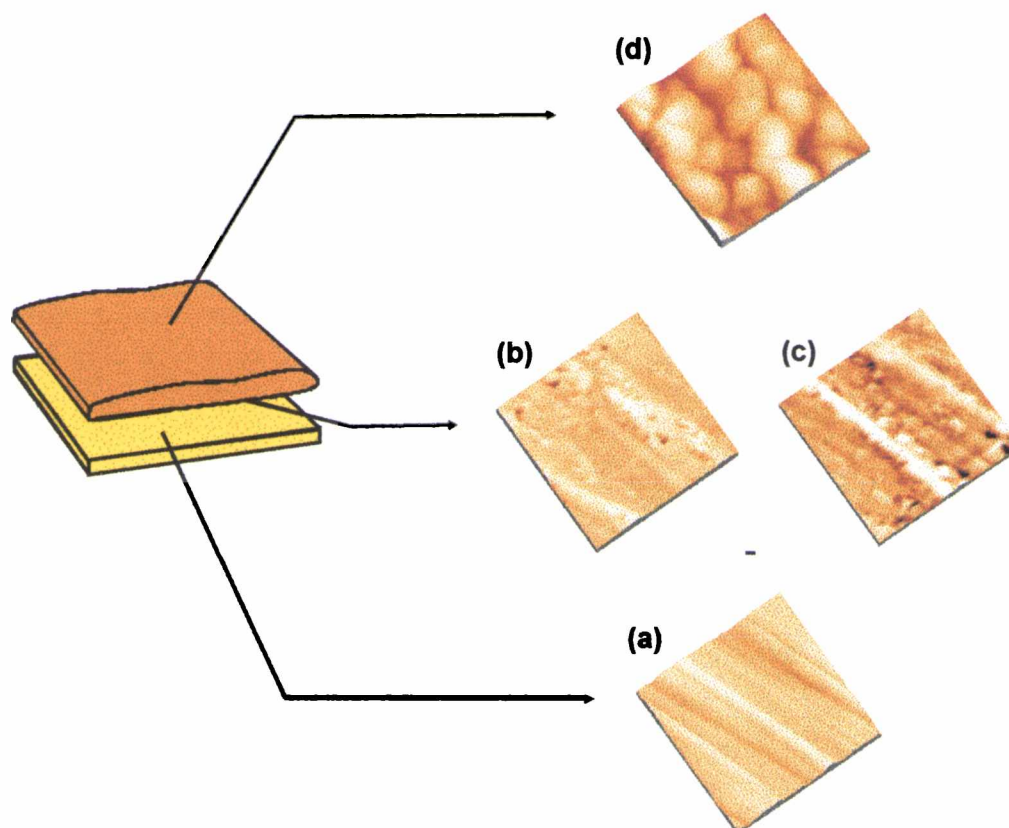


Figura 5.21. Esquema descriptivo de la delaminación incluyendo imágenes STM ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) de: (a) el sustrato policristalino de Cu (b) la cara interna de la película de Cu electrodepositada cuando se utilizan aditivos abrillantadores en el baño de electroplating (c) la cara interna de la película de Cu electrodepositada cuando no son utilizados aditivos abrillantadores en el baño de electroplating (d) superficie de la película (cara externa) de Cu electrodepositada en ausencia de aditivos abrillantadores.

Esta interesante propiedad que presentan los electrodepósitos crecidos sobre SAMs puede ser potencialmente utilizada para transferir patrones topográficos desde la superficie del electrodo a la película depositada. Este tema será tratado en detalle en el próximo capítulo de la presente Tesis.

#### 5.4. Electrodeposición de Ni sobre electrodos de Au(111) cubiertos con monocapas autoensambladas

Tal como se ha discutido en las secciones anteriores, la electrodeposición metálica sobre SAMs promueve una variedad de cambios interesantes en el crecimiento

electroquímico y en las propiedades del sistema sustrato–electrodepósito. Es así que resulta sumamente atractivo intentar aplicar los conocimientos derivados de la electrodeposición de Cu sobre SAMs a la electrodeposición de un material de amplio interés tecnológico, debido a sus propiedades magnéticas y catalíticas, como lo es el Ni. La electrodeposición de Ni sobre diferentes sustratos ha sido estudiada por numerosos autores<sup>[5.49–5.54]</sup>. Los objetivos de estos estudios han sido muy variados, abarcando desde el estudio de la especies químicas involucradas en el proceso de electrodeposición<sup>[5.49]</sup> hasta la construcción de nanoestructuras epitaxiales a través de rutas electroquímicas<sup>[5.53]</sup>.

En el caso de la presente Tesis hemos estudiado la electrodeposición de Ni sobre electrodos de Au(111) cubiertos con SAMs. La idea de estudiar este sistema radica en que la electrodeposición de Ni, a diferencia de la electrodeposición del Cu, sobre Au(111) ocurre en una región de potenciales donde la SAM puede electrodesorberse de la superficie. Los estudios de electrodeposición de Ni sobre SAMs se realizaron utilizando sustratos de Au con orientación preferencial (111). El electrolito utilizado fue el, comúnmente denominado, *electrolito de Watts*:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  1,14M +  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,25M +  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,61M, el pH de la solución se ajustó en 2 utilizando una solución diluída de HCl<sup>[5.43]</sup>.

En la figura 5.22 se encuentran representados los voltamperogramas correspondientes a un electrodo de Au(111) descubierto y a un electrodo de Au(111) cubierto con una SAM de hexanotiol en el electrolito de Watts. Durante el barrido catódico del electrodo de Au(111) no modificado se puede observar la presencia de un pico voltamperométrico,  $I_c$ . Este pico  $I_c$  ha sido adjudicado por diversos autores como el comienzo de la electrodeposición de Ni en un régimen de crecimiento de submonocapa<sup>[5.50,5.51,5.54]</sup>. Cuando el barrido de potencial se hace más negativo se observa un considerable aumento de la corriente catódica como consecuencia de la co–deposición de  $\text{H}_2$  y Ni sobre el electrodo.

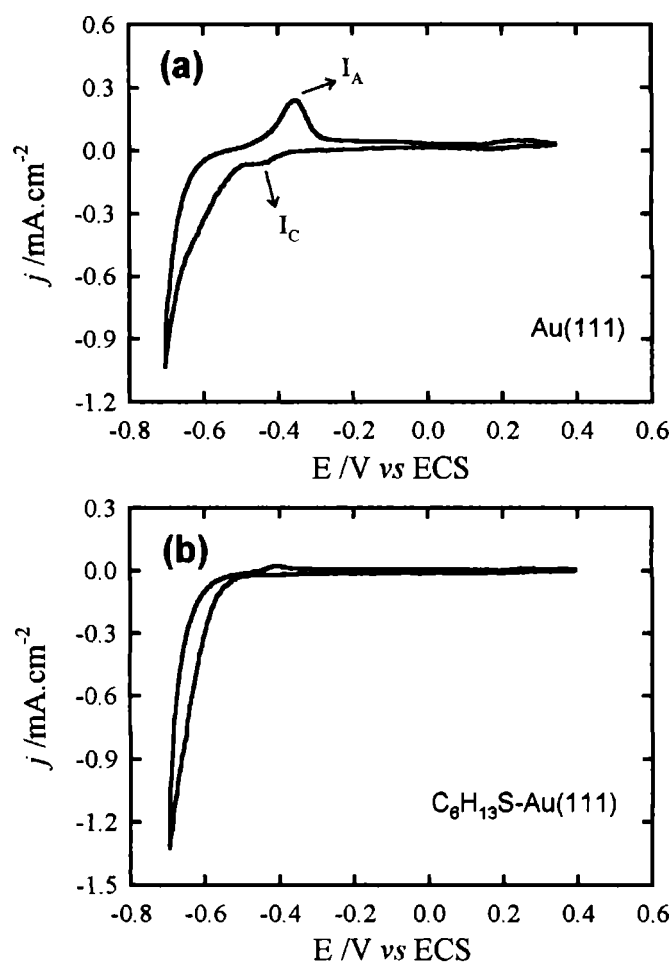


Figura 5.22. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a la electrodeposición de Ni sobre (a) un electrodo de Au(111) descubierto y (b) un electrodo de Au(111) cubierto con una SAM de hexanotiol. Electrolito: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 1,14M + NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0,25M + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,61M (pH~2).  $v = 50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Es necesario destacar que el desprendimiento de H<sub>2</sub> proviene de la descarga de iones H<sup>+</sup> tanto sobre la superficie descubierta del Au como de las regiones de Ni electrodepositado. En el caso de los electrodeósitos de Ni estos tienen la interesante propiedad de adsorber y absorber una fracción del hidrógeno desprendido. El pico voltamperométrico anódico  $I_a$  está asociado mayoritariamente a la disolución del Ni depositado (a submonocapa y opd), teniendo en cuenta que una parte de la densidad de corriente del *stripping* anódico también corresponde a la oxidación del H<sub>2</sub> absorbido en el electrodeposito de Ni. Cuando este mismo experimento voltamperométrico se repitió sobre un electrodo de Au(111) cubierto con una SAM de hexanotiol (fig. 5.22b) se observó una notoria disminución de las señales correspondientes a

la electrodeposición–electrodisolución de Ni sobre el electrodo. Por el contrario, en el caso del desprendimiento de hidrógeno la corriente catódica se ve poco afectada por la presencia de la SAM. Con el fin de estudiar en mayor detalle la electrodeposición de Ni sobre el electrodo de Au(111) recubierto con la SAM hexanotiol se realizaron experimentos utilizando microscopía de barrido túnel electroquímica *in situ* (EC–STM)(fig.5.23).

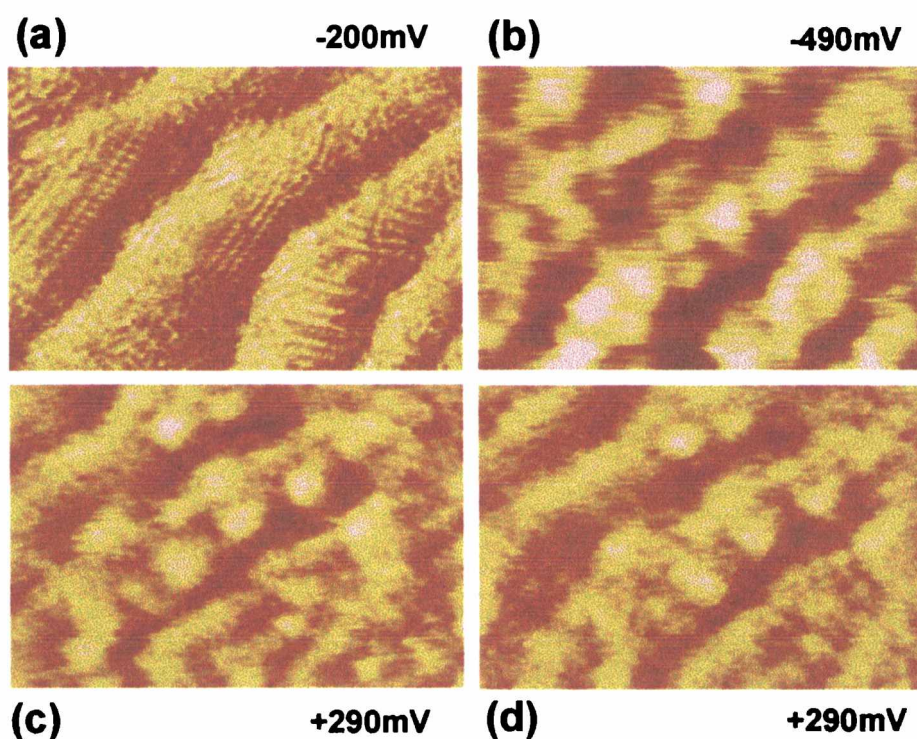


Figura 5.23. Imágenes EC-STM *in situ* ( $25 \times 40 \text{ nm}^2$ ) de un electrodo de Au(111) cubierto con una SAM de hexanotiol cuyo potencial fue barrido desde (a)  $-200 \text{ mV}$  hasta (b)  $-490 \text{ mV}$ . Luego, el barrido de potencial fue invertido hasta (c)  $+290 \text{ mV}$ , donde se mantuvo la polarización durante 4 minutos (d). Electrolito:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $1,14\text{M}$  +  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $0,25\text{M}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,61\text{M}$ .  $\nu = 1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Todos los potenciales están referidos al electrodo de calomel saturado (ECS).

La figura 5.23 muestra una secuencia de imágenes EC–STM del electrodo de Au(111) cubierto con una SAM de hexanotiol. Inicialmente el electrodo fue polarizado a  $-200 \text{ mV}$ , una condición cercana al potencial de reposo del sistema  $\text{Ni}^{+2}/\text{Au}(111)$  ( $-240 \text{ mV}$ ). A este potencial se pueden apreciar los arreglos típicos de las moléculas de alcanotiol sobre la superficie del electrodo de Au(111) (fig.5.23a). Posteriormente, el potencial fue barrido en



dirección negativa hasta el valor de  $-490$  mV. A este potencial se aprecian cambios considerables en la superficie del electrodo que pueden ser adjudicados a la electrodesorción de la monocapa de hexanotiol (fig.5.23b). Recientemente, Esplandiú *et al.*<sup>[5.5]</sup> han observado que en medio ácido las SAMs de hexanotiol comienzan a ser electrodesorbidas a un potencial de  $-350$  mV. Por lo tanto, las estructuras que se observan podrían ser atribuidas a micelas ó bien a “clusters” de Ni electrodepositados al desorberse la SAM, puesto que la electrodeposición de Ni comienza a  $-450$ mV (fig. 5.22). El estudio de la superficie del electrodo a potenciales más negativos de  $-490$  mV fue imposible debido a que el masivo desprendimiento de  $H_2$  impedía la visualización de la superficie y el correcto funcionamiento del microscopio. Luego de polarizar a  $-490$  mV se invirtió el barrido de potencial desplazando en dirección anódica hasta los  $+290$  mV. Durante el transcurso del barrido anódico se pudo observar la desaparición del “blurring” (imagen borrosa) de la imagen adquirida a  $-490$  mV y la estabilización de la superficie, la cual ahora aparece más claramente poblada por pequeños agregados de aproximadamente  $7-9$  nm de diámetro y  $0,3$  nm de altura. Estos agregados (fig.5.23c) demostraron ser sumamente estables morfológica y electroquímicamente puesto que una vez transcurridos 2 minutos de polarización a  $+270$  mV sólo se observaron pequeños cambios en su disposición sobre la superficie del electrodo (fig.5.23d). Para dilucidar el origen de estas estructuras y los distintos procesos que ocurren en esta región de potenciales se complementaron los datos de EC–STM con espectroscopia de electrones Auger (AES). Comenzaremos con el análisis de las estructuras que aparecen a  $-490$  mV. Para ello se sumergió el electrodo de Au(111) recubierto de hexanotiol en el electrolito de Watts siendo el potencial del electrodo barrido desde  $-200$  mV hasta  $-490$  mV. Luego, el electrodo fue retirado *in vivo* de la celda electroquímica, enjuagado cuidadosamente y transferido a la cámara de análisis.

El espectro de electrones Auger de dicho electrodo (fig. 5.24) muestra la presencia de Ni sobre la superficie de Au en un cubrimiento cercano a  $0,12 \pm 0,1$ . Esto corrobora y ratifica que cuando se polariza el electrodo de Au cubierto con el hexanotiol a  $-490$  mV se llevan a cabo los primeros estadios de la electrodeposición de Ni en conjunto con la electrodesorción de la SAM (fig.5.23a–b).

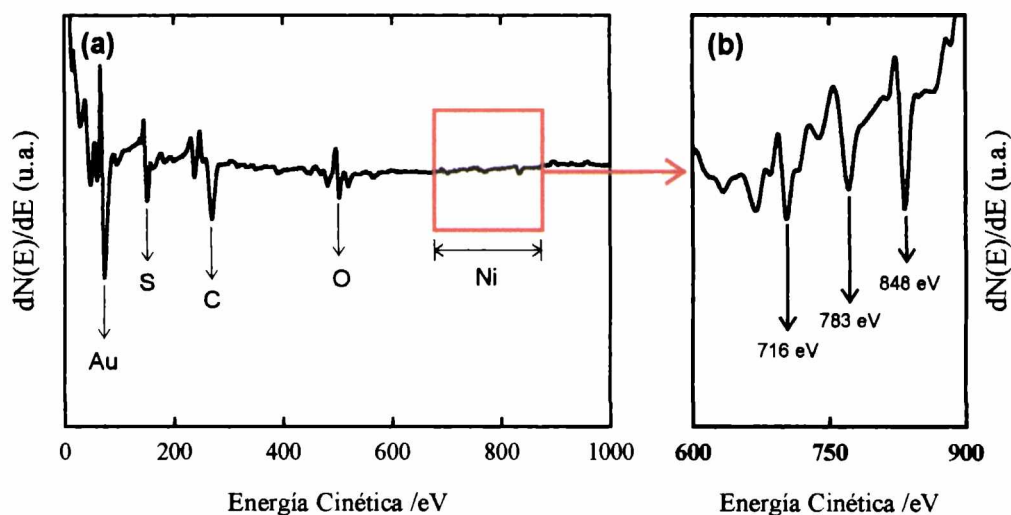


Figura 5.24. (a) Espectro de electrones Auger de un electrodo de Au(111) cubierto por una SAM de hexanotiol cuyo potencial fue barrido de  $-200$  hasta  $-490$  mV (vs ECS) en  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  1,14M +  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,25M +  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,61M. En el espectro se detallan las señales Auger correspondientes a: Au (NVV, 69eV), S (LVV, 152eV), C(KLL, 272eV), O (KLL, 508eV) y Ni (LMM, 716eV, 783eV y 848eV). (b) Ampliación de la región del espectro de electrones Auger donde se encuentran las transiciones LMM del Ni.

El otro hecho interesante derivado de la visualización mediante EC–STM está vinculado a los agregados nanométricos que se observan en la superficie del electrodo luego barrer desde  $-490$  mV hasta  $+290$  mV. En principio, se podría conjeturar que los agregados visualizados podrían corresponder a núcleos de cristalización del Ni que quedan en la superficie del Au(111) ó a micelas del alcanotiol que permanecerían fisisorbidas sobre el electrodo<sup>[5.55]</sup>. Con el fin estudiar la naturaleza de estos agregados superficiales se llevó a cabo la misma rutina de polarización utilizada en el EC–STM en una celda electroquímica convencional utilizando un electrodo de Au(111) recubierto con hexanotiol. El potencial del electrodo inicialmente polarizado a  $-200$  mV fue barrido hasta  $-490$  mV y luego la dirección del barrido de potencial fue invertida (en sentido anódico) hasta alcanzar un potencial de  $+290$  mV. Luego de alcanzar el potencial final de  $+290$  mV, el electrodo fue retirado de la celda electroquímica de un modo similar al descrito anteriormente, siendo su superficie analizada mediante espectroscopia Auger. El análisis del espectro electrones Auger (fig.5.25) determinó la ausencia de Ni en la superficie y la presencia de S en un cubrimiento inferior al esperado para la monocapa del alcanotiol.

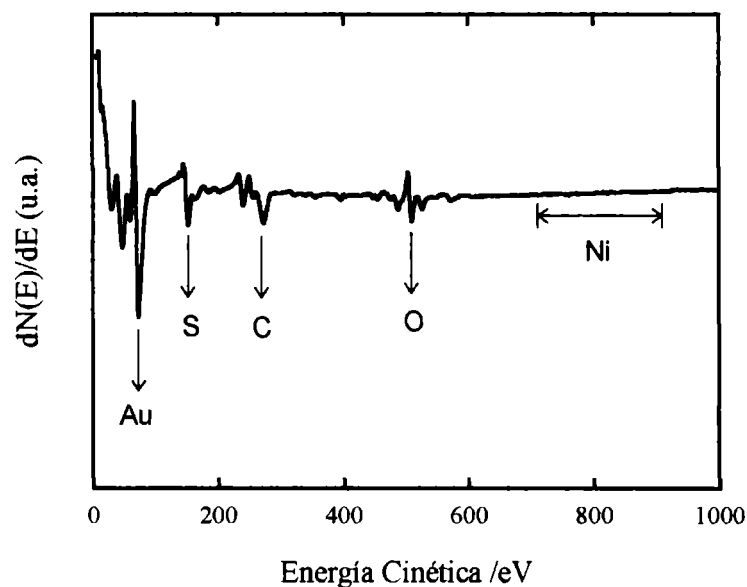


Figura 5.25. Espectro de electrones Auger de un electrodo de Au(111) cubierto por una SAM de hexanotiol cuyo potencial fue barrido de  $-490$  mV hasta  $+290$  mV (vs ECS) en  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $1,14\text{M}$  +  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $0,25\text{M}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,61\text{M}$ . En el espectro se detallan las señales Auger correspondientes a: Au (NVV,  $69\text{eV}$ ), S (LVV,  $152\text{eV}$ ), C (KLL,  $272\text{eV}$ ), O (KLL,  $508\text{eV}$ ) y la región en donde se encontrarían las señales del Ni (LMM,  $716\text{eV}$ ,  $783\text{eV}$  y  $848\text{eV}$ ).

Esta información derivada del análisis Auger es congruente con la hipótesis de que los agregados observados a  $+290\text{mV}$  corresponden a micelas del alcanotiol sobre el electrodo de Au. A este respecto, Morin *et al.*<sup>[5.55]</sup> demostraron que los tioles electrodesorbidos en medios ácidos originan micelas y que los alcanotioles de las mismas son electroadsorbidos lentamente a potenciales más anódicos que los correspondientes en medio alcalino. Esto refuerza la idea de que lo que se observa mediante EC–STM, a  $+290$  mV, en el baño de Watts son micelas de alcanotioles que sobreviven en la superficie del electrodo aún durante prolongados tiempos de polarización anódica. También se realizaron experimentos de STM *ex-situ* combinados con espectroscopia de electrones Auger en regiones de potencial más catódicas que las exploradas mediante EC–STM ( $E = -700$  mV). El espectro de electrones Auger (fig. 5.26) de un electrodo de Au(111) descubierto cuyo potencial fue barrido desde  $-200$  mV hasta  $-700$  mV e inmediatamente retirado *in vivo* del baño electrolítico muestra un cubrimiento superficial de Ni en el electrodo de Au de  $1,2 \pm 0,1$  ML.

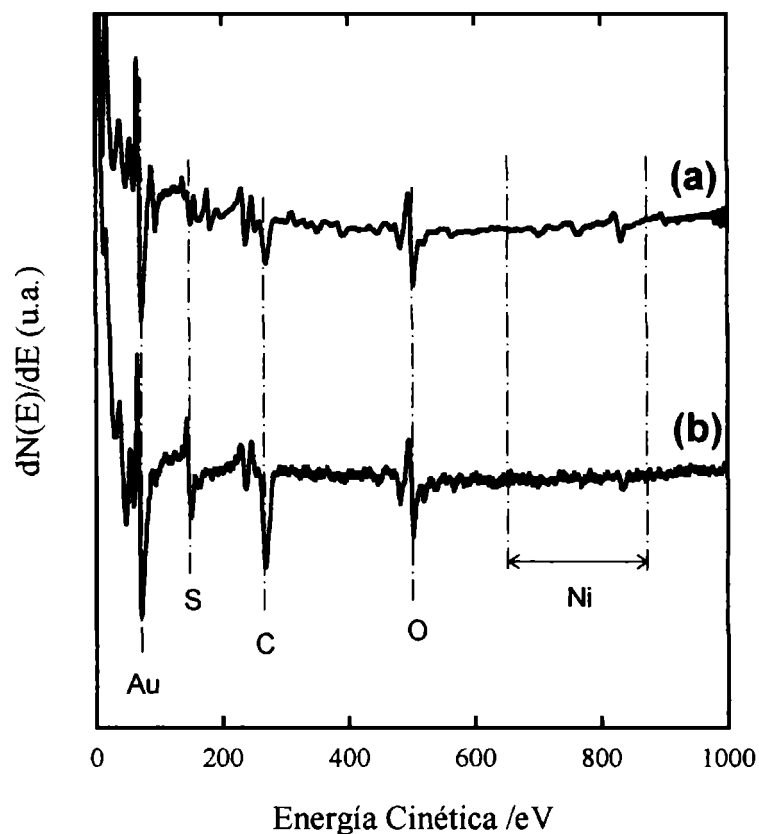


Figura 5.26. Espectro de electrones Auger de (a) un electrodo de Au(111) descubierto y (b) un electrodo de Au(111) cubierto por una SAM de hexanotiol polarizados a  $-700$  (vs ECS) en el electrolito de Watts. En el espectro se detallan las señales Auger correspondientes a: Au (NVV, 69eV), S (LVV, 152eV), C(KLL, 272eV), O (KLL, 508eV) y Ni (LMM, 716eV, 783eV y 848eV).

Cuado el mismo barrido de potencial ( $-200$  hasta  $-700$  mV) fue llevado a cabo sobre electrodos de Au(111) cubiertos con hexanotiol se obtuvo un cubrimiento de  $0,15 \pm 0,1$  ML, es decir mayor al observado para el electrodo de de Au(111) cubierto por la SAM, de acuerdo al análisis de los espectros Auger (fig. 5.26b). En concordancia, la visualización de dicha superficie mediante STM (fig.5.27) mostró la presencia de pequeños agregados de 6–8 nm de diámetro y 0,7 nm de altura que hemos atribuido a “clusters” de Ni.

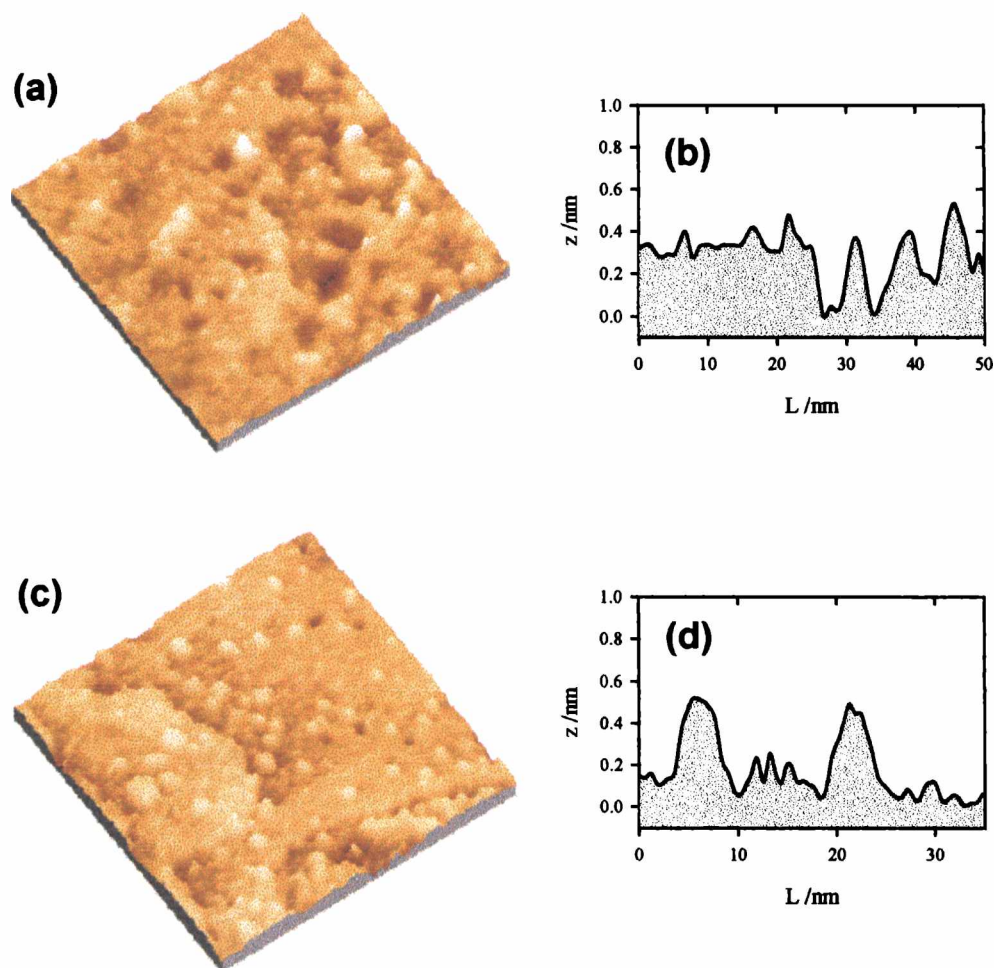


Figura 5.27. Imágenes STM ( $100 \times 100 \text{nm}^2$ ) con sus respectivas secciones transversales de (a)-(b) un electrodo de Au(111) descubierto y (c)-(d) un electrodo de Au(111) cubierto con una SAM de hexanotiol, polarizados a  $-700 \text{mV}$  (vs ECS) en el electrolito de Watts.

Esto indica que la SAM, a pesar de ser electrodesorbida en esa región de potenciales, permanece en la superficie formando agregados micelares que bloquean el proceso de electrocrystalización del Ni. Esto puede explicarse en base al efecto inhibitor que pueden ejercer las micelas remanentes en el entorno del electrodo sobre la descarga de iones Ni. A este respecto, Liu *et al.*<sup>[5.56]</sup> han estudiado detalladamente el efecto inhibitor de micelas de tensioactivos, fisisorbidas sobre electrodos, en procesos asociados a reacciones de corrosión. Estos autores han encontrado que diversos agregados micelares pueden actuar como agentes inhibidores altamente eficientes capaces de bloquear el transporte de especies iónicas.

Este efecto es más evidente cuando se trabaja a potenciales aún más catódicos fue evidenciado en mayor medida cuando se extendió el tiempo de polarización en el electrolito de Watts a valores aún más catódicos. Así, el análisis del espectro Auger (fig. 5.28) de un electrodo de Au(111) cubierto por una SAM de hexanotiol cuyo potencial fue barrido desde -200 hasta -860 mV, manteniendo en potencial del extremo catódico durante 20 s antes de retirar el electrodo, mostró un cubrimiento de Ni de solamente 0,2 ML  $\pm$  0,1. Por otra parte, el experimento análogo realizado sobre un electrodo Au sin modificar, pero sin extender el tiempo de polarización, dió como resultado la formación de multicapas en toda la extensión del electrodo.

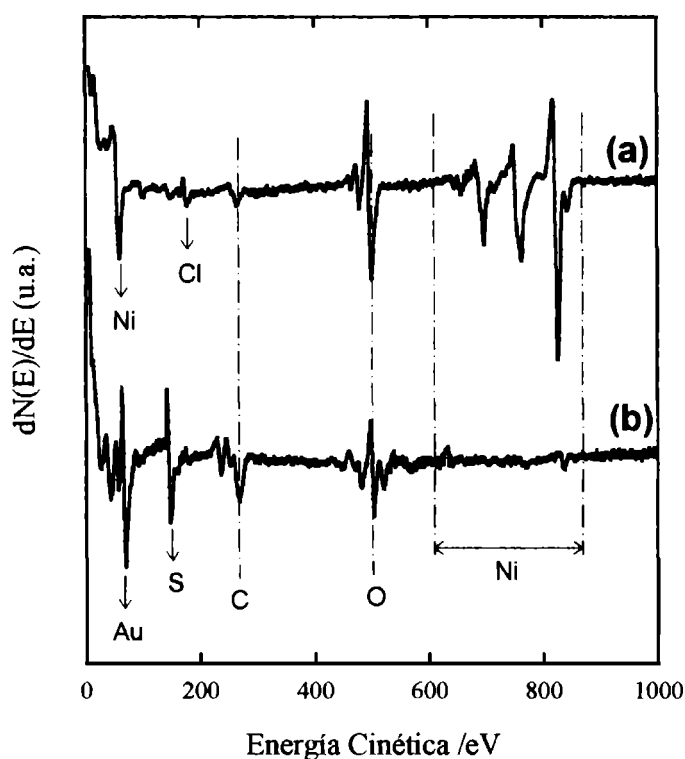


Figura 5.28. Espectro de electrones Auger de (a) un electrodo de Au(111) descubierto y (b) un electrodo de Au(111) cubierto por una SAM de hexanotiol polarizados a -860 mV (vs ECS) en el electrolito de Watts. En el caso del electrodo de Au(111) cubierto con la SAM de hexanotiol el tiempo de polarización fue de 20 s. En el espectro se detallan las señales Auger correspondientes a: Au (NVV, 69eV), S (LVV, 152eV), C(KLL, 272eV), O (KLL, 508eV) y Ni (MNN, 61eV; LMM, 716eV, 783eV y 848eV).

La visualización mediante STM de electrodo descubierto polarizado a  $-860$  mV mostró que las multicapas de Ni constituían una superficie rugosa que cubría todo el electrodo (fig. 5.29a). Por otra parte, el análisis mediante STM de la superficie del electrodo de Au(111) cubierto con hexanotiol, la cual fue polarizada durante 20 s a  $-860$  mV mostró claramente la presencia de pequeños agregados de Ni esparcidos sobre la superficie del electrodo de Au(111) (fig. 5.29c). Estos agregados de Ni resultaron ser, en promedio, de 20 nm de diámetro y 4 nm de altura.

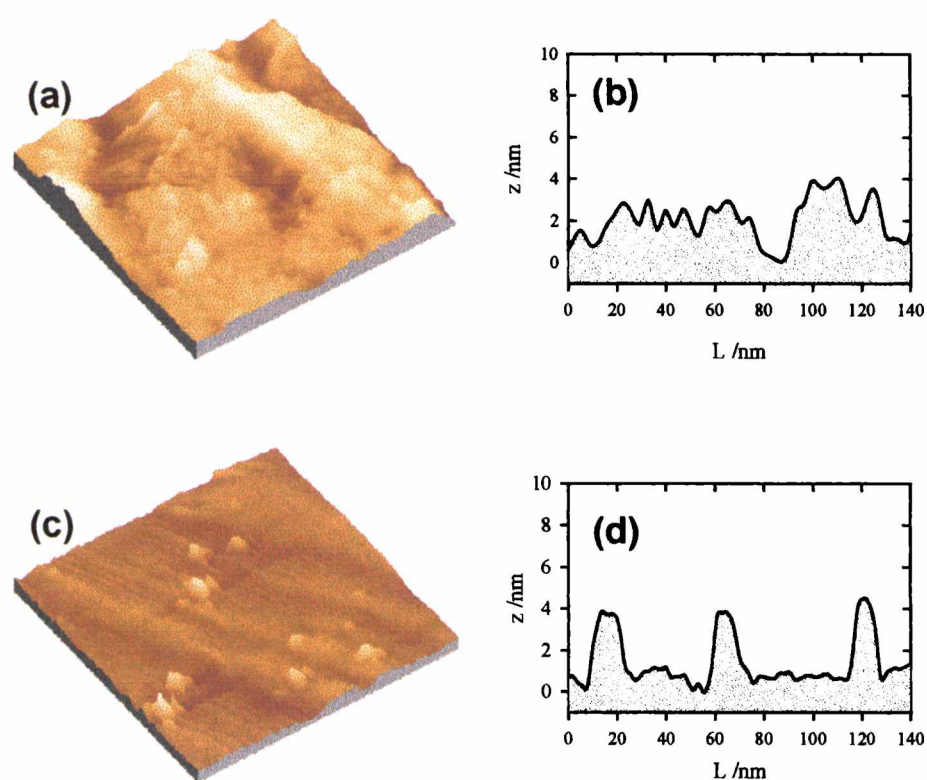


Figura 5.29. Imágenes STM ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ) con sus respectivas secciones transversales de (a)-(b) un electrodo de Au(111) descubierto polarizado a  $-860$  mV (vs ECS) en el electrolito de Watts y (c)-(d) un electrodo de Au(111) cubierto por una SAM de hexanotiol polarizado durante 20 s a  $-860$  mV (vs ECS).

Estos resultados indican claramente el efecto de los alcanotiolatos fisisorbidos, organizados en estructuras micelares sobre la superficie del electrodo, en la electrocrystalización de Ni. Los procesos que ocurren durante este proceso se muestran esquemáticamente en la fig. 5.30.

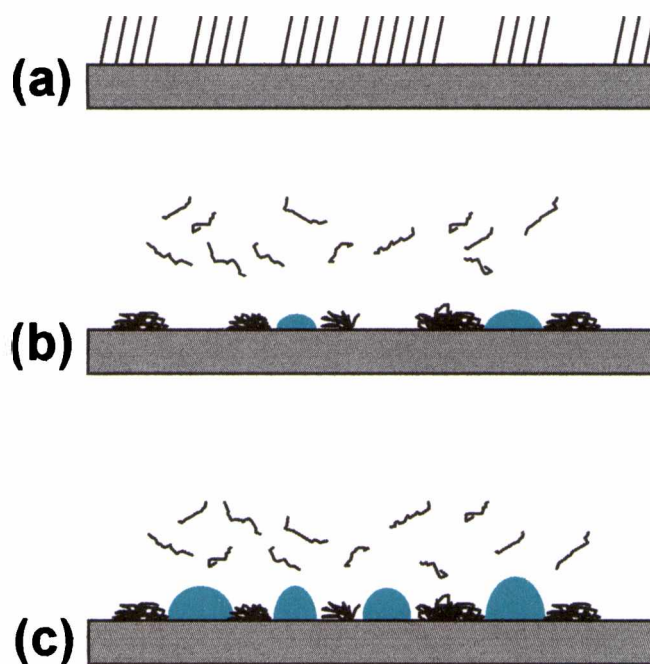


Figura 5.30. Esquema del mecanismo de electrodeposición de Ni en presencia de SAM electrodesorbidas. Luego de atravesar una región de potencial donde la SAM es estable (a) se lleva a cabo en forma conjunta la electrodesorción de la SAM y la nucleación del Ni en las zonas descubiertas del electrodo (b). Dada la estabilidad de las micelas en el medio ácido del electrolito de Watts, una fracción de éstas permanece en las inmediaciones del electrodo bloqueando la descarga de los iones  $Ni^{2+}$  en diferentes sitios de la superficie de éste. El depósito que se genera proviene del crecimiento de agregados tridimensionales (c) debido al crecimiento de los núcleos previamente formados en las zonas donde las micelas no bloquearon la descarga y la nucleación de los iones metálicos.

## 5.5. Conclusiones.

La electrodeposición metálica sobre SAMs puede ser discriminada inicialmente en dos regímenes bien definidos. Estos regímenes comprenden la deposición a subpotenciales (UPD) y a sobrepotenciales (OPD), en donde los mecanismos que operan sobre la SAM y el electrodepósito son claramente diferentes. En el régimen de UPD el depósito metálico se lleva a cabo en los defectos de la monocapa. En forma conjunta con el depósito a UPD se lleva a cabo la reorganización de la SAM en la interface a través de las denominadas



reacciones de “intercambio de lugar”. Esto es como consecuencia de que la energía superficial de la fase depositada es mayor que la del sustrato original. Los procesos, llevados a cabo en la región de UPD, son considerablemente lentos (alrededor de varios minutos). Como ejemplo de esto, no se alcanza a formar una monocapa completa (del metal depositado a UPD) aun después de una hora de polarización. En el caso de la electroposición a sobrepotenciales el efecto de la SAM se evidencia en la drástica modificación del área electroactiva del electrodo. De este modo, la presencia de la SAM, disminuye notablemente la densidad de núcleos de electrocrystalización para la formación de la película metálica. Esto origina que la velocidad de nucleación y crecimiento de la película metálica electrodepositada potencioestáticamente sea más lenta en presencia de la SAM ó que se requiera un mayor sobrepotencial cuando la película es crecida galvanostáticamente. No obstante, los aspectos cinéticos básicos asociados al proceso de electrodeposición no son alterados por la SAM, puesto que la pendiente de Tafel permanece invariante en presencia de la película autoensamblada. Otro rasgo importante, está asociado al hecho de que la SAM posee una escasa influencia en la morfología del electrodepósito masivo. Los cambios morfológicos de la SAM sólo son apreciados en las primeras etapas de la electrodeposición donde se observa una notable disminución de los núcleos de electrocrystalización. A diferencia de lo observado en UPD, cuando se deposita a sobrepotenciales la interface electrodo-SAM-electrodepósito permanece invariante aún para prolongados tiempos de polarización, no observándose el proceso de “intercambio de lugar”. Esto es como consecuencia que los tiempos característicos de las electrodeposición a sobrepotenciales involucran tiempos característicos mucho menores de manera que la monocapa es sepultada por el depósito antes de que pueda llevar a cabo cualquier reorganización en la interface. El detalle más destacable asociado a la electrodeposición masiva sobre SAMs concierne a la modificación de las propiedades de adherencia de los depósitos sin alterar considerablemente las características mecánicas o morfológicas. La influencia del alcanoil en los fenómenos de electrocrystalización se evidencia aún cuando la SAM es electrodesorbida. En estos casos, dependiendo de la estabilidad en el medio electrolítico, las micelas de las moléculas organoazufradas pueden modificar los estadios iniciales del proceso de electrodeposición a través de la inhibición de la descarga de los iones metálicos en ciertas regiones del electrodo.

## 5.6. Referencias

- [5.1] H.O. Finklea, “*Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*” R.A. Meyers (ed) (John Wiley & Sons, Chichester, 2000)
- [5.2] O. Cavalleri, S.E. Gilbert, K. Kern, *Chem.Phys.Lett.* **269** (1997) 479
- [5.3] S.E. Gilbert, O. Cavalleri, K. Kern, *J.Phys.Chem.* **100** (1995) 12123
- [5.4] H. Hagenström, M.A. Schneweiss, D.M. Kolb, *Langmuir*, **15** (1999) 7802
- [5.5] M.J. Esplandiú, H. Hagenström, *Solid State Ionics*, **150** (2002) 39
- [5.6] D.R. Jung, A.W. Czanderna, G.C. Herdt, *J.Vac.Sci.Technol.A* **14** (1996) 4797
- [5.7] O. Cavalleri, H. Kind, A.M. Bittner, K. Kern, *Langmuir* **14** (1998) 7292
- [5.8] L. Sun, R.M. Crooks, *J.Electrochem.Soc.* **138** (1991) L23
- [5.9] M. Nishizawa, T. Sunagawa, H. Yoneyama, *Langmuir*, **13** (1997) 5215
- [5.10] H. Hagenström, M.J. Esplandiú, D.M. Kolb, *Langmuir*, **17** (2001) 839
- [5.11] D. Oyamatsu, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *J.Electroanal.Chem.* **473** (1999) 59
- [5.12] M. Epple, A.M. Bittner, K. Kuhnke, K. Kern, W.-Q. Zheng, A. Tadjeddine, *Langmuir*, **18** (2002) 773
- [5.13] C.M. Whelan, M.R. Smyth, C.J. Barnes, *Langmuir* **15** (1999) 116
- [5.14] J.A.M. Sondag-Huethorst, L.G.J. Fokkink, *Langmuir*, **11** (1995) 4823
- [5.15] E.D. Eliadis, R.G. Nuzzo, A.A. Gewirth, R.C. Alkire, *J.Electrochem.Soc.* **144** (1997) 96
- [5.16] X.G. Zhang, X.H. Li, H.L. Li, *J.Colloid.Interface.Sci.* **234** (2001) 68
- [5.17] P.N. Ross en “*Structure of Electrified Interfaces*”, editado por P.N. Ross y J. Lipkowski (VCH Publishers, Weinheim, 1993)
- [5.18] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz en “*Electrochemical Phase Formation and Growth: An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*” (VCH, Weinheim, 1996)
- [5.19] C. Schönenberger, J.A.M. Sondag-Huethorst, L.G.J. Fokkink, *Langmuir*, **10** (1994) 611

- [5.20] H. Hagenström, M.A. Schneeweiss, D.M. Kolb, *Electrochim.Acta* **45** (1999) 1141
- [5.21] D.W.M. Arrigan, T. Iqbal, M.J. Pickup, *Electroanalysis* **13** (2001) 751
- [5.22] H. Shen, J.M. Mark, C.J. Seliskar, H.B. Mark, Jr., W.R. Heineman, *J.Solid.State.Electrochem.* **1** (1997) 241
- [5.23] D. Oyamatsu, M. Nishizawa, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *Langmuir*, **14** (1998) 3298
- [5.24] S.-S. Sung, M.D. Porter, *J.Electroanal.Chem.* **485** (2000) 135
- [5.25] D. Oyamatsu, H. Kanemoto, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *J.Electroanal.Chem.* **497** (2001) 97
- [5.26] S. Darby, T.V. Mortimer-Jones, R.L. Johnson, C. Roberts, *J.Chem.Phys.* **116** (2002) 1536
- [5.27] A.R. Miedema, *Z. Metallkd.* **69** (1978) 287
- [5.28] H. Cox, X. Liu, J.N. Murrell, *Mol.Phys.* **93** (1998) 921
- [5.29] J.N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces" (Academia Press, San Diego, 1994)
- [5.30] O.Cavalleri, A.M. Bittner, K.Kern, *Z.Phys.Chem.* **208** (1999) S17
- [5.31] H.O. Finklea, S. Avery, M. Lynch, T. Furtch, *Langmuir* **3** (1987) 409
- [5.32] C.E.D. Chidsey, *Science* **251** (1991) 919
- [5.33] M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, C.E.D. Chidsey, *J.Am.Chem.Soc.* **109** (1987) 3559
- [5.34] R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *Electrochim.Acta* **33** (1988) 1031
- [5.35] O. Azzaroni, M. Cipollone, M.E. Vela, R.C. Salvarezza, *Langmuir* **17** (2001) 1483
- [5.36] F. Hine, "Electrode Processes and Electrochemical Engineering" (Plenum, Nueva York, 1985)
- [5.37] P.L. Schilardi, S. Méndez, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *Langmuir* **14** (1998) 4308
- [5.38] M. Fleischmann, H.R. Thirsk, *Electrochim.Acta* **2** (1960) 22
- [5.39] J.Xu, H.-L. Li, Y. Zhang, *J.Phys.Chem.* **97** (1993) 11497

- [5.40] L.A. Bumm, J.J. Arnold, T.D. Dunbar, D.L. Allara, P.S. Weiss, *J.Phys.Chem.B* **103** (1999) 8122
- [5.41] T. Kondoh, M. Yanagida, K. Shimazu, K. Uosaki, *Langmuir* **14** (1998) 5656
- [5.42] A.-L. Barabási, H.E. Stanley, "Fractal Concepts in Surface Growth" (Cambridge University Press, Cambridge, 1995)
- [5.43] M. Schlesinger, M. Paunovic (eds.) "Modern Electroplating" (John Wiley & Sons, Nueva York, 2002)
- [5.44] A. Ghatak, K. Vorvolakos, H. She, D.L. Malotky, M.K. Chaudhury, *J.Phys.Chem.B* **104** (2000) 4018
- [5.45] B.-m. Zhang Newby, M.J. Chaudhury, H.R. Brown, *Science* **269** (1995) 1407
- [5.46] A.V. Zhuk, A.G. Evans, J.W. Hutchinson, G.M. Whitesides, *J.Mater.Res.* **13** (1998) 3555
- [5.47] J.P. Lee, Y.J. Jang, M.M. Sung, *Adv.Funct.Mater.* **13** (2003) 873
- [5.48] D.J. Olbris, A. Ulman, Y. Shnidman, *J.Chem.Phys.* **102** (1995) 6865
- [5.49] S. Zafeiratos, F.E. Paloukis, S.G. Neophytides, *J.Phys.Chem.B* **108** (2004) 1371
- [5.50] Lachenwitzer, O.M. Magnussen, *J.Phys.Chem.B* **104** (2000) 7424
- [5.51] F.A. Möller, J. Kintrup, A. Lachenwitzer, O.M. Magnussen, R.J. Behm, *Phys.Rev.B* **56** (1997) 12506
- [5.52] E. Gómez, R. Pollina, E. Vallés, *J.Electroanal.Chem.* **386** (1995) 45
- [5.53] F.A. Möller, O.M. Magnussen, R.J. Behm, *Phys.Rev.Lett.* **77** (1996) 5249
- [5.54] J.P. Hoare, *J.Electrochem.Soc.* **134** (1987) 3102
- [5.55] D.-F. Yang, C.P. Wilde, M. Morin, *Langmuir* **12** (1996) 6570
- [5.56] H. Ma. S. Chen, B. Yin, S. Zhao, X. Liu, *Corrosion Sci.* **25** (2003) 867

## Capítulo 6

# TÉCNICAS DE MICRO- Y NANO- FABRICACIÓN BASADAS EN ELECTRODEPOSICIÓN SOBRE MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS

### 6.1. Introducción

La fabricación y el estudio de nanosistemas se han transformado en un área de investigación sumamente activa dentro de diferentes disciplinas tales como la física, la química, la biología y la ciencia de materiales. Los sistemas que presentan dimensiones características entre 1–100 nm, exhiben características químicas y físicas sumamente peculiares e interesantes, tales como la exaltación de las propiedades catalíticas, excitación cuantizada ó la transición metal–aislante<sup>[6.1,6.2]</sup>. Sin lugar a dudas, la nanofabricación desempeña un rol fundamental en el desarrollo de las tecnologías emergentes. La capacidad de fabricar nanoestructuras garantiza la continuación en la miniaturización de dispositivos. A su vez, la miniaturización y la producción de circuitos microelectrónicos demandan un continuo esfuerzo en reducir las dimensiones con las cuales se trabaja comúnmente. Tal es el

caso de la *Semiconductor Industry Association* (SIA) que ha establecido que la dimensión mínima, de 250nm, con la que se construyen las memorias actualmente, debe ser reducida a 70 nm en el año 2010<sup>[6.3]</sup>. Con premisas similares, las industrias vinculadas a las tecnologías de la información han comenzado a diseñar medios para el almacenamiento de datos con dimensiones del orden de los 100nm, por ej: discos compactos con escrituras del orden de los 50 nm, los cuales podrían ser potencialmente “leídos” utilizando microscopios de barrido de sonda<sup>[6.4]</sup>. La capacidad de fabricar de un modo reproducible y preciso en la escala nanométrica permite explotar desde el punto de vista tecnológico diferentes fenómenos físicos que no podrían ser explotados en la escala microscópica, tal es el caso de los láseres de puntos cuánticos ó los nanomagnetos. Sin embargo, en todas las aplicaciones de las nanoestructuras, la fabricación de éstas siempre representa el primer gran desafío de su realización<sup>[6.5]</sup>.

La industria microelectrónica recurre rutinariamente a técnicas que podrían fabricar estructuras tan pequeñas como 100 nm. En el caso de la fotolitografía, la tecnología utilizada para manufacturar chips de computadoras y otros sistemas microelectrónicos, puede ser refinada hasta conseguir estructuras del orden de los 100nm. Pero llevar a cabo esa tarea es muy difícil y costoso desde el punto de vista económico. Varios adelantos técnicos se han realizado para extender los límites de la fotolitografía, pero aún sigue siendo dificultosa la fabricación en serie de estructuras con tamaños inferiores a los 100 nm mediante fotolitografía. Lo que impide su implementación a gran escala desde el punto de vista económico<sup>[6.6]</sup>.

Bajo este concepto, la industria microelectrónica se ha interesado profundamente en desarrollar nuevos métodos de nanofabricación de manera conseguir rutas alternativas para obtener estructuras más pequeñas de manera más sencilla, más rápida y menos costosa<sup>[6.6,6.8]</sup>. Con esta premisa fue creada la litografía con haces de electrones. En este método, el circuito es escrito sobre una delgada película polimérica con un haz de electrones. El haz de electrones no difracta en las escalas en lo que lo hace la luz, es así que mediante litografía electrónica es posible crear estructuras pequeñas con bordes bien definidos. Se han publicado resultados donde se han podido escribir líneas de unos pocos nanómetros de espesor sobre películas poliméricas depositadas sobre Si<sup>[6.6]</sup>. Sin embargo, el instrumental requerido para llevar a cabo las técnicas de litografía electrónica actualmente disponibles son sumamente costosos e imprácticos para la fabricación en serie de dispositivos. Puesto que cada estructura

es escrita por el haz de electrones el proceso en serie sería análogo al de copiar un manuscrito a mano. Otra técnica empleada es la litografía con rayos-X. En este caso la longitud de onda de la radiación empleada entre 0,1 y 10nm de manera que la pérdida en resolución como consecuencia de la difracción se ve sensiblemente minimizada<sup>[6.1]</sup>. Sin embargo, la radiación energética rápidamente daña muchos de los materiales utilizados en las lentes y en las máscaras.

La necesidad de encontrar rutas de nanofabricación más simples y menos costosas ha estimulado el desarrollo de los métodos que actualmente se los reconoce como métodos alternativos o no convencionales<sup>[6.5,6.7,6.8]</sup>. Como consecuencia del significativo impacto tecnológico que reviste a estos enfoques alternativos de nanofabricación, estas técnicas no convencionales han comenzado a ser estudiadas y desarrolladas con sumo interés por parte de la comunidad científica en los últimos quince años.

Generalmente se definen como técnicas de nanofabricación a como aquellas que son capaces de generar estructuras con al menos una dimensión característica entre 1-100nm<sup>[6.9]</sup>. El problema de la fabricación de nanoestructuras puede ser dividido en dos etapas fundamentales: *escritura* y *replicación*. La escritura y la replicación usualmente son diferentes clases de procesos con diferentes características y que, a su vez, enfatizan diferentes aspectos de la nanofabricación<sup>[6.5]</sup>. Ambos están conectados con la idea de un *master*, esto es, la estructura que proporciona el código que ha de ser replicado en múltiples copias. La escritura de las nanoestructuras ó la manufacturación de los *masters* usualmente es llevada a cabo mediante técnicas de haces de electrones ó iones enfocados, comúnmente denominadas “*técnicas litográficas duras*” La replicación de la nanoestructura es un proceso en el cual se transfiere el patrón, o sea, la información contenida en el *master*, a un material funcional de una manera sencilla, rápida y con un alto grado de fidelidad<sup>[6.5]</sup>.

Las técnicas para escribir nanoestructuras son muy costosas ó muy lentas como para ser utilizadas en la producción en serie de nanoestructuras. Es así que la replicación de un *master* provee un modo económico y conveniente de generar múltiples copias de las nanoestructuras escritas en éste. La combinación de alta precisión en la escritura del *master* con el bajo costo del proceso de replicación provee una ruta sencilla y efectiva para la nanofabricación. Dada la alta precisión de las técnicas litográficas éstas pueden ser utilizadas para escribir/generar el *master*, a pesar del alto costo de la implementación de la técnica. Luego, estas nanoestructuras pueden ser replicadas mediante procesos de bajo costo en otros

materiales. Con este enfoque, el costo del *master* puede representar una parte insignificante del proceso total de nanofabricación, en caso de que el número de réplicas obtenidas a partir de cada *master* sea elevado.

Para transferir patrones topográficos se han desarrollado métodos no-fotolitográficos, como técnicas alternativas de nanofabricación, entre los cuales se puede mencionar las técnicas de *printing*, *embossing* y *molding*<sup>[6.5,6.7]</sup>. De hecho, la técnica de “*replica-molding*” utilizando materiales poliméricos curables térmicamente ó mediante UV ha sido utilizado por la industria desde hace más de dos décadas<sup>[6.10]</sup> para la manufactura en serie de hologramas, rejillas de difracción y discos compactos. Estos sistemas requieren la replicación de estructuras con una fidelidad en el rango de los 200 nm a las 10  $\mu\text{m}$ . En estas técnicas, la resolución está determinada principalmente por las interacciones de van der Waals, las propiedades de mojado de las superficies, etc<sup>[6.5]</sup>. Las técnicas de replicación basadas en el contacto físico poseen la gran ventaja de poder producir estructuras complejas con una resolución de unos pocos nanómetros<sup>[6.11]</sup>.

La necesidad de implementar un método sencillo para replicar nanoestructuras hizo proliferar rápidamente una variedad de técnicas litográficas de *imprinting*<sup>[6.7]</sup>. Estos métodos poseen la ventaja de su flexibilidad y alta resolución. Dentro de los métodos con más perspectiva se encuentran (i) los métodos de *stamping* o de litografía blanda<sup>[6.12]</sup>, que utilizan un molde elastomérico para transferir un patrón a un determinado material (ii) La litografía de nanoimpresión (*nanoimprint lithography*) que utiliza moldeo compresivo de materiales termoplásticos<sup>[6.13]</sup> y (iii) la litografía *step and flash* que utiliza moldeo y fotopolimerización<sup>[6.14]</sup>.

La litografía de *nanoimprinting* es una actualización del proceso de *hot embossing* utilizada tradicionalmente para hacer copias de estructuras en relieve tales como los discos compactos. En lugar de forzar la impresión en un material polimérico masivo, la técnica de *nanoimprinting* utiliza una combinación de calor y presión para transferir una determinada nanoestructura a una película polimérica delgada. La técnica de SFIL (*step and flash lithography*) guarda un paralelismo con la replicación de grillas a escala industrial en la cual un polímero fotocurable es aplicado sobre un molde metálico y luego de aplicar radiación UV la película polimerizada moldeada es despegada del molde metálico. En la actualidad, se ha demostrado que esta técnica puede ser extendida a la escala por debajo de los 100 nm con potenciales aplicaciones en el campo de la microelectrónica<sup>[6.14]</sup>.



Generalmente en los procesos de replicación de micro- y nanoestructuras mediante técnicas de contacto físico (*imprinting*, *embossing*, etc) es necesario proveer una interface no-adherente entre la superficie estructurada que actúa como *master* y el polímero termoplástico, cuya topografía es moldeada por el *master*. Esto permite “*desmoldar*” la película polimérica sin degradar la fidelidad de la replicación. La adhesión durante la separación del molde puede causar daño a la réplica en la forma de abrasión ó de distorsión. Además, el molde puede quedar dañado mecánicamente ó contaminado por estructuras poliméricas residuales disminuyendo así el número de posibles ciclos de utilización. Estos efectos pueden ser disminuídos significativamente cubriendo la superficie del molde con una película ultra delgada antiadherente<sup>[6.15-6.17]</sup>. Esta técnica es empleada en microóptica y en otras áreas de la microtecnología, siendo de suma relevancia en el proceso de “*nanoimprint lithography*”, donde estructuras muy pequeñas deben ser transferidas a un polímero termoplástico. En el caso de las superficies metálicas utilizadas como *masters*, tal es el caso de los *stamps* de Ni, actualmente se han comenzado a utilizar polímeros fluorados ultradelgados, de aproximadamente 5 nm de espesor, como películas antiadherentes<sup>[6.15]</sup>.

Un detalle importante de las técnicas anteriormente mencionadas está relacionado al hecho de que el material moldeado *siempre* es un material polimérico. La posibilidad de extender este concepto de moldeo de alta fidelidad a otros materiales posibilitaría el diseño de nuevas rutas de micro- y nanofabricación para transferir de manera sencilla patrones topográficos a otros materiales tales como los metales, los semiconductores ó los materiales cerámicos. No obstante, un pregunta obvia que surge de este planteamiento es: ¿por qué es tan importante sintetizar un material con una topografía regular, estructurada y bien definida? La respuesta a esta sencilla pregunta yace en el hecho de que muchas veces las propiedades ó utilidades de un material dependen sensiblemente de la topografía de éste. Es así que la topografía muchas veces refleja sus propiedades químicas, adhesivas, tribológicas u ópticas<sup>[6.18]</sup>. Por ejemplo, se ha demostrado que el comportamiento electroóptico de diversas películas delgadas poliméricas ampliamente utilizadas en dispositivos electrónicos guarda una correlación con la topografía<sup>[6.19]</sup>. En el caso de los biomateriales, es bien sabido que las características topográficas controlan la interacción de éstos con diferentes componentes biológicos<sup>[6.20]</sup>. Otro ejemplo interesante es el desarrollo de películas poliméricas con topografías nanoestructuradas como recubrimientos antirreflectantes que dispersan eficientemente la luz reflejada<sup>[6.21]</sup>. Como una referencia de una aplicación masiva de

sustratos estructurados se puede mencionar a la industria de los discos compactos, donde en su mayoría utiliza sustratos de Ni microestructurados como *stamps* para transferir, mediante el contacto físico, la información contenida en su relieve topográfico a un sustrato de policarbonato<sup>[6.22]</sup>. Estos y muchos ejemplos más evidencian la importancia de desarrollar métodos alternativos para transferir patrones topográficos a las superficies de diferentes materiales. No obstante, el método alternativo desarrollado debe reunir los requerimientos de: reproducibilidad, bajo costo, simplicidad, alta fidelidad/resolución y aplicable a la producción en serie.

## 6.2. Micromoldeo Electroquímico Asistido por Monocapas Autoensambladas.

Tal como se detalló anteriormente la estrategia más comúnmente utilizada para transferir un patrón topográfico de un sustrato a otro es la técnica de moldeo. Para llevar a cabo exitosamente este proceso, el molde debe estar recubierto por una película anti-adherente de manera de posibilitar el despegue (“*delaminación*”) del material moldeado luego de haber estado en contacto con la superficie del molde. Esto es como consecuencia de que en muchos casos el material moldeado posee una gran afinidad por el material con el que está construido el molde, tornando sumamente dificultosa la separación de la muestra moldeada. Las monocapas autoensambladas poseen la capacidad de actuar como recubrimientos anti-adherentes debido a que los sustratos modificados por éstas presentan una considerable disminución de su energía superficial, siendo una condición propicia para favorecer la *delaminación*. Además, las monocapas autoensambladas al ser recubrimientos uniformes de espesor molecular (~ 2 nm), pueden ser utilizados como recubrimientos anti-adherentes en procesos de transferencia de patrones nanométricos. Bajo esta idea, las monocapas han sido y son utilizadas frecuentemente como recubrimientos antiadherentes en procesos de nanomoldeo de materiales poliméricos<sup>[6.11]</sup>. No obstante, la utilización de las SAMs como recubrimientos anti-adherentes en procesos de nanomoldeo de materiales de interés tecnológico, diferentes de los polímeros, es un tema que no ha sido investigado en profundidad y que merece ser estudiado en detalle. En el capítulo anterior se ha tratado de un

modo pormenorizado la electrodeposición de una fase metálica sobre sustratos modificados por SAMs, concluyéndose claramente que la presencia de la SAM modifica drásticamente la adherencia del electrodeósito y también dando indicios de que es posible transferir información del sustrato (por ej: rayas de pulido) a la película depositada. Por lo tanto, mediante la utilización de las SAMs sería factible diseñar una ruta electroquímica mediante la cual se pueda transferir en forma directa una topografía regular a un sustrato metálico.

La posibilidad de realizar con éxito este objetivo promovería grandes ventajas sobre otras técnicas utilizadas para generar patrones topográficos sobre superficies metálicas, las cuales son generalmente costosas y complejas.

En la actualidad la técnica más sencilla para obtener superficies metálicas con patrones estructurales bien definidos es a través de la evaporación sobre moldes poliméricos<sup>[6.22]</sup>. A partir de una muestra original (*master*) que puede ser construida litográficamente, se fabrica un molde polimérico, luego se evapora sobre este una película delgada altamente conformal de Ni seguida de la electrodeposición de una película gruesa de Ni para mejorar las propiedades de las películas<sup>[6.22]</sup>. Finalmente, la película metálica se despega del molde polimérico obteniéndose así una película metálica en cuya superficie se encuentra transferida la topografía del *master* original. Mediante esta técnica se fabrican comúnmente los *stamps* con lo cuales se replican los discos compactos. Tal como se describió anteriormente esta es una técnica de fabricación basada en la replicación. Sin embargo, en el caso de las películas metálicas existen técnicas para transferir un determinado patrón sobre una superficie metálica a través de la escritura. Tal es el caso de las técnicas de ablación comúnmente utilizadas para escribir patrones sobre una gran variedad de materiales. Dicha técnica consiste en remover y fundir material de la superficie selectivamente mediante la aplicación de pulsos cortos de láseres. Actualmente mediante la utilización de pulsos de 500 femtosegundos de duración de láseres ultravioleta (248 nm) se han podido escribir patrones submicrométricos sobre superficies de Ni, Au, Ag y Cu<sup>[6.23]</sup>. Otra técnica novedosa para escribir estructuras metálicas sobre diferentes superficies es la técnica de deposición enfocada por láseres<sup>[6.24,6.25]</sup>. Ésta técnica ha sido desarrollada inicialmente en 1992 por investigadores de AT&T Laboratories (EEUU)<sup>[6.24]</sup> y posteriormente perfeccionada por investigadores de la Universidad de Kontanz (Alemania)<sup>[6.25]</sup>. Mediante la aplicación de fuerzas ópticas utilizando luz láser se enfocan los átomos durante su deposición sobre un determinado sustrato. Inmediatamente por encima del sustrato un arreglo de “lentes atómicas” formado por láseres

enfoca los átomos depositados en pequeñas áreas de manera de crear el patrón superficial deseado. En la actualidad, mediante esta técnica se han podido construir superficies nanoestructuradas de cromo, aluminio y sodio sobre sustratos de silicio. Evidentemente, a pesar del alto grado de precisión de esta técnica para estructurar topografías en la nanoescala, la deposición metálica enfocada por láseres en un procedimiento inviable para la fabricación en serie de sustratos nanoestructurados.

En base a la información presentada en el capítulo anterior hemos estudiado la posibilidad de transferir un patrón topográfico desde un electrodo metálico cubierto por una SAM a una película metálica electrodepositada sobre éste. En particular, la fabricación de películas metálicas con patrones topográficos bien definidos han despertado interés dado que son generalmente utilizadas como sustratos para estudiar fluorescencia molecular de diversos compuestos<sup>[6.27]</sup>. Incluso, sustratos metálicos con topografías similares a las rejillas de difracción han comenzado a ser utilizados en el diseño de sensores ópticos y biosensores<sup>[6.28-6.30]</sup>.

El enfoque descrito en el presente capítulo difiere completamente de la estrategia utilizada por el método alemán LIGA (*Lithographie Galvanoformung Abformung*), el cual es una técnica de fabricación que también utiliza la electrodeposición metálica para transferir un patrón topográfico<sup>[6.26]</sup>. Brevemente, el proceso LIGA comprende inicialmente la escritura de una película polimérica mediante una técnica litográfica convencional. Luego, en los lugares “escritos” donde se removió el polímero se procede a electrodepositar. Una vez formada la película metálica en los sectores donde el polímero fue removido litográficamente, se procede a la remoción del resto de la película polimérica que no fue tratada litográficamente.

Con el fin de estudiar la posibilidad de desarrollar un método de micro- y nanofabricación basado en la transferencia de patrones topográficos desde un electrodo metálico a una película electrodepositada (fig.6.1) se utilizó un electrodo de Cu, modificado superficialmente por una SAM, cuya superficie contenía un patrón topográfico regular (fig. 6.2) micrométrico. La topografía de esta superficie podría describirse como una estructura regular en relieve de 600 nm de ancho y 85 nm de altura, con una periodicidad de 1,55  $\mu\text{m}$ . Dadas las características de la estructura en relieve, se determinó el ancho como la amplitud a mitad de altura del relieve.

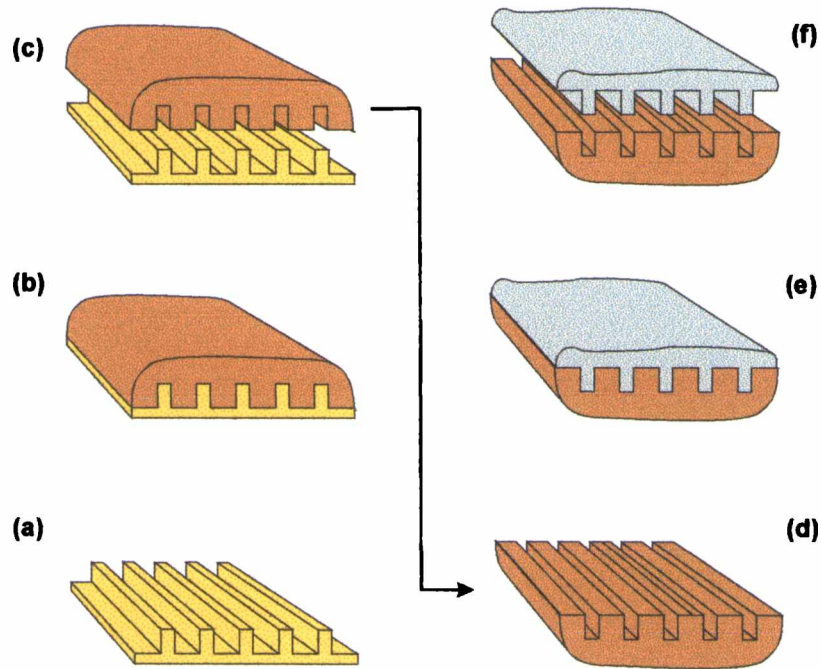


Figura 6.1. Esquema del procedimiento planteado para replicar el relieve superficial de un determinado sustrato mediante micromoldeo electroquímico. Una vez que la superficie corrugada es modificada con la SAM (a) sobre ésta se deposita electroquímicamente una película metálica (b). Esta película despegada (c) es utilizada como molde (d) para la posterior deposición (e) una la película metálica que contendrá en su superficie, una vez electrodepositada despegada del molde, una réplica (f) de la muestra original.

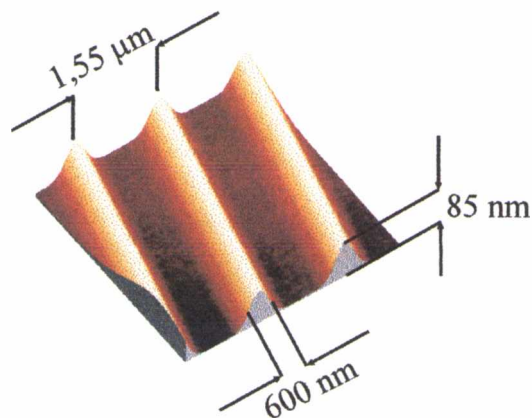


Figura 6.2. Imagen STM del electrodo de Cu utilizado como muestra "original" en los procesos moldeo electroquímico. En la figura se detallan las dimensiones características del relieve superficial del electrodo de Cu.

Inicialmente el electrodo de Cu microestructurado (fig 6.3a) se modificó superficialmente con una monocapa autoensamblada de dodecanotiol, mediante la inmersión del sustrato de Cu en una solución toluénica 7mM en dodecanotiol durante dos horas.

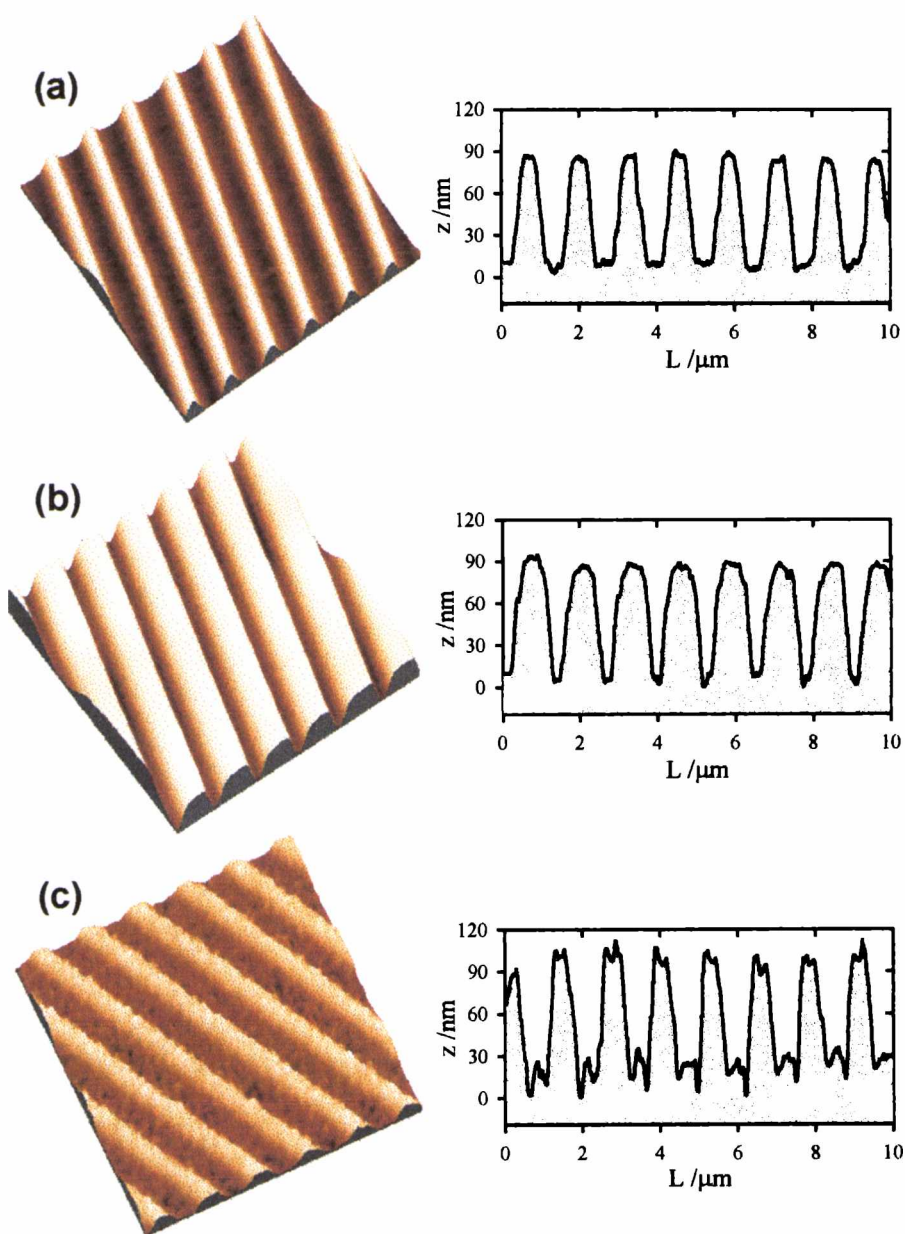


Figura 6.3. Imágenes STM ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) con sus respectivas secciones transversales de (a) superficie del electrodo de Cu utilizado como patrón topográfico "original", (b) "molde" de Cu, obtenido electroquímicamente, de la superficie "original", (c) "réplica" de la superficie "original" obtenida electroquímicamente a partir de la superficie "molde".

Una vez quimisorbida la monocapa, el sustrato fue transferido a tolueno puro durante 20–30 minutos de manera de remover las multicapas que podrían permanecer fisisorbidas sobre la superficie. *A posteriori*, se procedió a la electrodeposición de una película de Cu de aproximadamente 10 micras de espesor, utilizando el sustrato de Cu, microestructurado y cubierto por la SAM, como cátodo. La composición de baño electrolítico empleado fue: 0,6 M  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  + 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,025mM tiourea, siendo las condiciones de electrodeposición utilizadas 20 mA.cm<sup>-2</sup> de corriente de deposición catódica a 298 K.

Una vez electrodepositada, la película de Cu fue delaminada mediante la ayuda de pinzas delgadas. Es necesario destacar que la *delaminación* del electrodeposito mediante la utilización de pinzas delgadas no promueve daños ni en la muestra electrodepositada ni en el electrodo microestructurado.

Una vez despegada, se caracterizó mediante STM la superficie de la cara interna del electrodeposito, o sea la cara del electrodeposito que estaba en contacto con la superficie del electrodo “*master*” (fig. 6.3b). El análisis de la sección transversal de la película despegada muestra claramente que la cara interna de la película electrodepositada presenta un patrón topográfico que corresponde al “molde” de la superficie del electrodo “*master*”.

Es así que, a través de este procedimiento, se pudo obtener una superficie metálica estructurada que podría ser utilizada como molde para obtener réplicas de la superficie original. Bajo esta consigna, la superficie “molde” del patrón original obtenida electroquímicamente se modificó con una monocapa autoensamblada de dodecanotiol de manera similar a la que se modificó la superficie del “*master*”. Luego, ésta fue utilizada como cátodo en la subsiguiente electrodeposición de una película de Cu de aproximadamente 10 micras de espesor (fig. 6.1e). Nuevamente, luego de ser electrodepositada, la película fue despegada utilizando pinzas delgadas. El análisis de la superficie correspondiente a la cara interna de la película electrodepositada muestra, en este caso, que se ha transferido el patrón topográfico del electrodo “molde” a la película electrodepositada. Esto es, la topografía de la cara interna de la película despegada representa una réplica de la superficie del electrodo “*master*” (fig. 6.3c).

Sin embargo, en la figura 6.3 se evidencian ciertos factores, tales como la rugosidad o el tamaño de grano del depósito, que afectan sensiblemente la calidad de cada etapa de transferencia del patrón topográfico y que deben ser tenidos en cuenta cuando se intente utilizar esta estrategia para replicar electroquímicamente superficies estructuradas. En la

figura 6.4 se encuentran representadas las secciones transversales obtenidas del análisis de las imágenes de AFM a lo largo de los “valles” o las “cimas” de las topografías presentes en las superficies. En el caso de la superficie del “*master*” de Cu, la rugosidad a lo largo de los “valles” es de 3,0 nm. Puesto que en el proceso de moldeo las zonas de la superficie del “*master*” correspondientes a los “valles” servirán para moldear lo que serán “cimas” en la topografía de la película electrodepositada, una manera de estudiar como se propaga la rugosidad en la superficie estructurada en cada etapa de moldeo es comparar la rugosidad a lo largo de las cimas en la superficie moldeada con la rugosidad a lo largo de los “valles” de la superficie “*master*”. No obstante, es necesario notar que para una misma superficie estructurada no existen diferencias considerables entre la rugosidad a lo largo de las “cimas” y a lo largo de los “valles”.

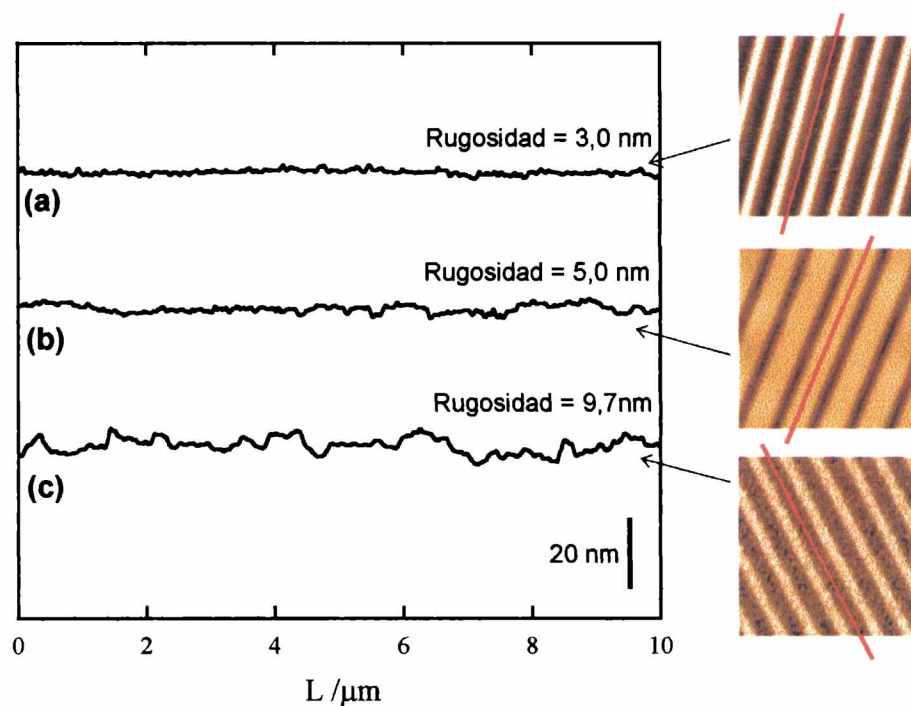


Figura 6.4. Secciones transversales, a lo largo de las cimas y los valles de la corrugación periódica, derivadas de las imágenes STM ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) para: (a) “*master*”, (b) “*molde*”, (c) “*réplica*”. Las líneas rojas trazadas sobre las imágenes STM indican las regiones donde se analizó la rugosidad.

La sección transversal a lo largo de las “cimas” de la película de Cu micromoldeada electroquímicamente muestra que, en este caso, la rugosidad es de 5,0 nm. A pesar de que el



baño de *electroplating* contenía tiourea como aditivo abrillantador (modificador del tamaño de grano del electrodeósito) se observó un aumento en la rugosidad que no afectó considerablemente la fidelidad del proceso de electromoldeo. Sin embargo, cuando la superficie “molde” es utilizada como electrodo para obtener una superficie “réplica” del electrodo original, se observa notoriamente que en este caso la rugosidad de los “valles” de la superficie réplica aumenta, aún más, alcanzando un valor cercano a los 10 nm. Esta propagación de la rugosidad no es un hecho trivial. En el caso de la superficie utilizada, el patrón topográfico posee una altura de 85 nm, por lo tanto, un valor de rugosidad de 10 nm a lo largo de los valles ó de las cimas introduce una distorsión que debe ser tenida en cuenta cuando se micromoldeen este tipo de sistemas. No obstante, esta rugosidad obtenida mediante el micromoldeo electroquímico es menor que la observada cuando se utilizan técnicas litográficas, tales como la ablación láser.

A través del ejemplo del Cu se ha demostrado la capacidad de las monocapas autoensambladas para ser utilizadas como recubrimientos moleculares antiadherentes en procesos de electromoldeo. Sin embargo, se deben tener cuenta diversos factores cruciales cuando se desea extender este procedimiento de micromoldeo electroquímico asistido por SAMs a otros materiales diferentes del Cu. De acuerdo a lo anteriormente discutido, los factores preponderantes que determinarían la implementación exitosa del proceso de micromoldeo serían: (i) la estabilidad electroquímica de la monocapa autoensamblada (ii) la morfología del material electrodepositado. El primero de éstos se debe precisamente a que una modificación considerable del cubrimiento de la SAM (por efecto de la electrodesorción total ó parcial de la SAM) durante el proceso de electrodeposición afectaría notoriamente el proceso de delaminación. Esto es como consecuencia de que la electrocristalización se lleva a cabo en las áreas descubiertas del electrodo. Por lo tanto al haber una disminución en el cubrimiento de la SAM existe una mayor “conectividad”, a través de los núcleos de electrocristalización, entre el electrodo y la película depositada. Esto impediría una delaminación eficiente de la película electrodepositada. El segundo factor, concerniente a la morfología del electrodeósito, se debe al hecho de que el tamaño de grano característico del depósito pueda competir, en tamaño, con las dimensiones características del patrón que se desea replicar. Cuanto menor sea el tamaño de grano del depósito mejor será la fidelidad del proceso de moldeo. Esto se encuentra esquematizado sencillamente en la figura 6.5 donde se observa que al emplear granos más pequeños, mejor se representa la estructura deseada. En el

caso de los procesos de deposición, los granos del material depositado representan los bloques de construcción (“*building blocks*”) de la película continua, que en las etapas iniciales recubren conformalmente al molde utilizado.

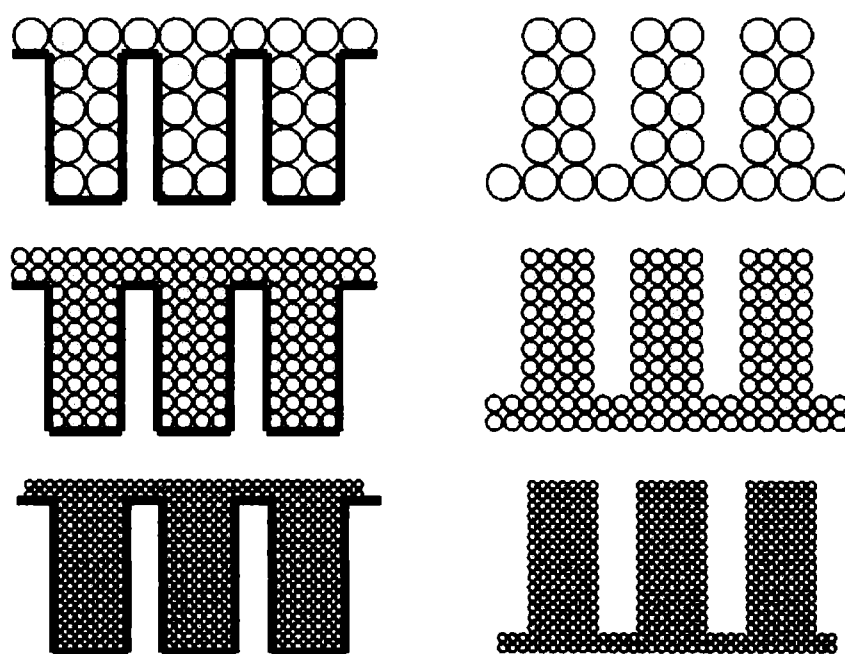


Figura 6.5. Representación sencilla utilizada para esquematizar la relevancia del tamaño de grano del depósito en la replicación de la corrugación superficial.

En el caso de la electrodeposición de Ni las condiciones electroquímicas requeridas para electroformar una película con buenas propiedades mecánicas requieren altas densidades de corriente y potenciales considerablemente catódicos<sup>[6.31]</sup>, en los cuales la monocapa puede ser electrodesorbida. Por otra parte, las condiciones de electrodeposición requeridas para obtener una película metálica de Ni con una morfología homogénea y de grano pequeño son más bastante complejas. Tal como se ha estudiado en el capítulo 4, el potencial de electrodesorción de la monocapa autoensamblada no sólo depende de la longitud de la cadena hidrocarbonada del alcanotiol sino que también depende (y sensiblemente) de la naturaleza de la superficie del electrodo metálico. Este efecto ha sido notorio cuando se intentaron repetir en Ni los resultados obtenidos en el micromoldeo electroquímico de Cu. Para ello se utilizó una solución de *electroplating* comúnmente denominada como Baño de Watts<sup>[6.31]</sup> cuya

composición era:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  1,14M +  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,25M +  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,61M, el pH de la solución se ajustó en 2 utilizando una solución diluida de HCl. La electrodeposición galvanostática se realizó aplicando una densidad de corriente catódica de  $40\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , siendo la temperatura del electrolito de 326K ( $53^\circ\text{C}$ ). Cuando se intentó utilizar un electrodo de Au, previamente modificado con una SAM de dodecanotiol, como plataforma para moldear la película de Ni electrodepositada, el depósito no pudo ser separado eficientemente del electrodo modificado. Este hecho puede ser explicado considerando los valores de potencial al cual está sometido la superficie del electrodo cuando se electrodeposita el Ni con una densidad de corriente de  $40\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En el transitorio de sobrepotencial de la figura 6.6 se encuentra representada la evolución temporal del potencial aplicado cuando se electrodeposita Ni sobre un electrodo de Cu descubierto y cubierto por una SAM de dodecanotiol.

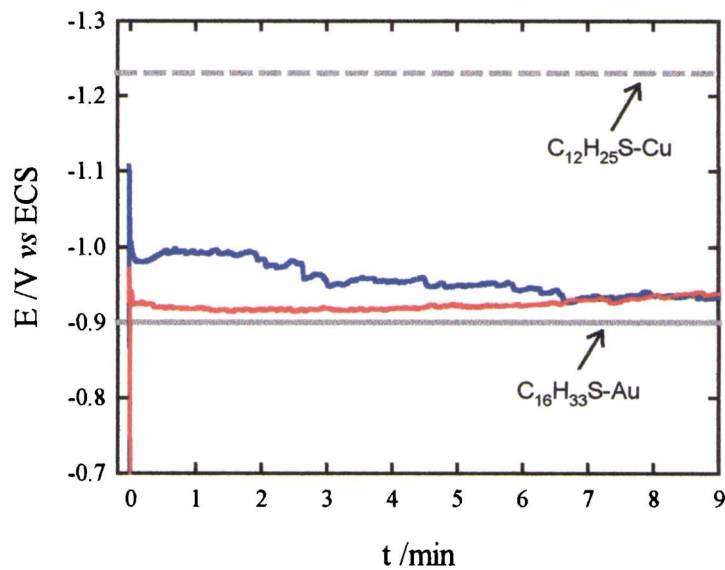


Figura 6.6. Transitorios de potencial (E) vs. tiempo (t) registrados al depositar Ni con una densidad de corriente de  $-40\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  sobre un electrodo de Cu sin modificar (trazo rojo) y modificado por una SAM de dodecanotiol (trazo azul). La líneas grises, "llena" y "a trazos", indican el potencial de electrodesorción, en medio ácido, del hexadecanotiol sobre Au y dodecanotiol sobre Cu, respectivamente. Electrolito:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  1,14M +  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,25M +  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,61M. T= 326 K.

La electrodeposición sobre el electrodo de Cu modificado por una SAM de dodecanotiol implica un sobrepotencial mayor que el correspondiente a un electrodo de Cu descubierto. Esta diferencia en el sobrepotencial se manifiesta principalmente en las primeras etapas de la electrodeposición. No obstante, al cabo de varios minutos los sobrepotenciales requeridos sobre ambas superficies es idéntico. Durante el transcurso de la electrodeposición galvanostática de Ni, el potencial aplicado al electrodo no superó (en sentido catódico) los  $-1,1$  V (*vs* ECS). Esto implica que en el caso del electrodo de Cu modificado por una SAM de dodecanotiol, la cual posee un  $E_p = -1,23$  V, las condiciones electroquímicas en las cuales se realizó la electrodeposición no afectaron la integridad de la SAM. En efecto, se necesitaría la aplicación de un potencial  $0,12$  V más catódico para promover la electrodesorción masiva de la monocapa de dodecanotiol quimisorbida sobre el electrodo de Cu. Sin embargo, en el caso de tratarse de una superficie de Au los potenciales aplicados en el transcurso de la deposición galvanostática (fig. 6.6, trazo azul) claramente reflejan condiciones más catódicas que el potencial de electrodesorción de un alcanotiol de cadena larga ( $n = 16$ ). Este hecho indica que en el caso de utilizar un electrodo de Au cubierto por una SAM de dodecanotiol, la electrodeposición de Ni se lleva a cabo sobre la superficie de Au en forma conjunta con la electrodesorción de la monocapa del alcanotiol. El efecto del largo de la cadena hidrocarbonada y de la naturaleza del metal sobre los potenciales de electrodesorción ha sido discutidos en detalle en el capítulo 4 de la presente Tesis. De este modo, utilizando un electrodo de Cu microestructurado modificado con una SAM de dodecanotiol fue factible delaminar sin inconvenientes la película de Ni electrodepositada. El análisis mediante AFM (fig. 6.7) de la superficie de la cara interna (en contacto con el electrodo microestructurado) mostró que el patrón topográfico fue transferido exitosamente del electrodo de Cu a la película de Ni de  $10\ \mu\text{m}$  de espesor. En el caso de la electrodeposición de Ni, el efecto del tamaño de grano en la fidelidad del proceso de electromoldeo se observa significativamente, especialmente en la propagación de la rugosidad en el proceso de moldeo (fig. 6.8). En el caso de micromoldeo electroquímico de Ni la rugosidad mostró un aumento de  $1,9$  nm (“*master*”) a  $10,4$  nm (“*molde*”). Este resultado muestra con claridad el rol que desempeñan las características morfologías de los electrodepósitos en la propagación de la rugosidad.

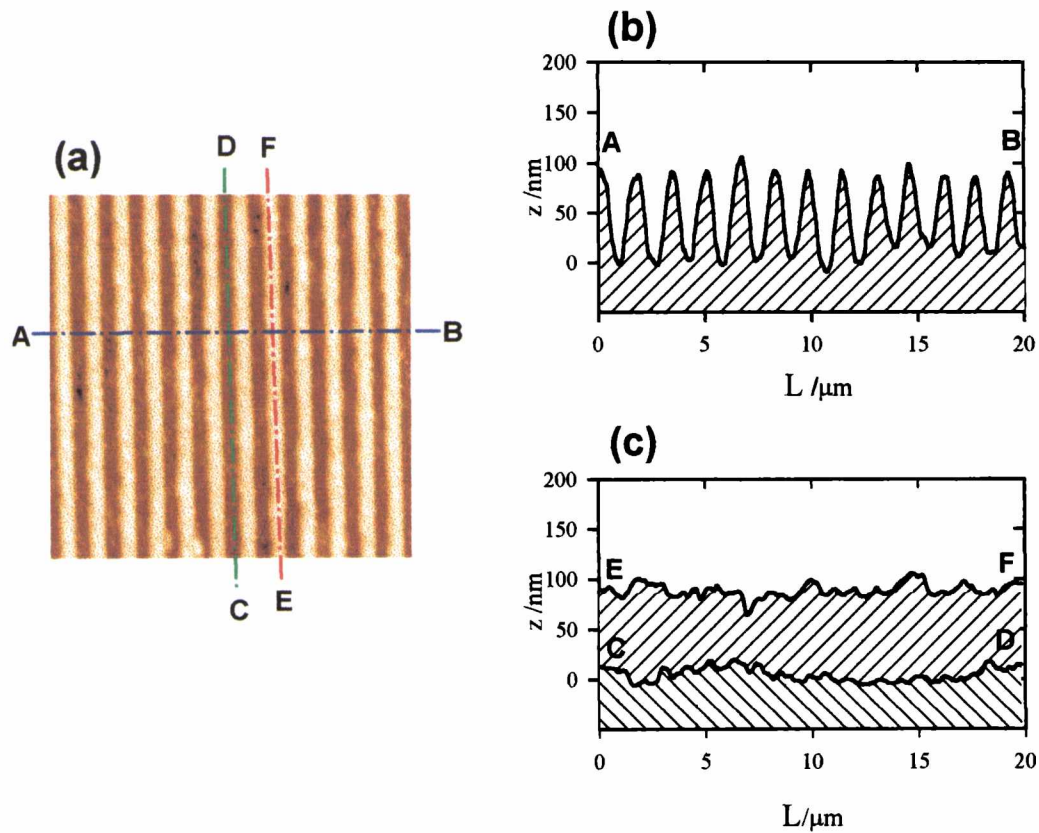


Figura 6.7. (a) Imagen AFM ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ) de la superficie de Ni obtenida mediante micromoldeo electroquímico. (b) Sección transversal trazada a través de la corrugación de la superficie de Ni. (c) secciones transversales trazadas a lo largo de las "cimas" y los "valles" de la topografía corrugada de la superficie Ni.

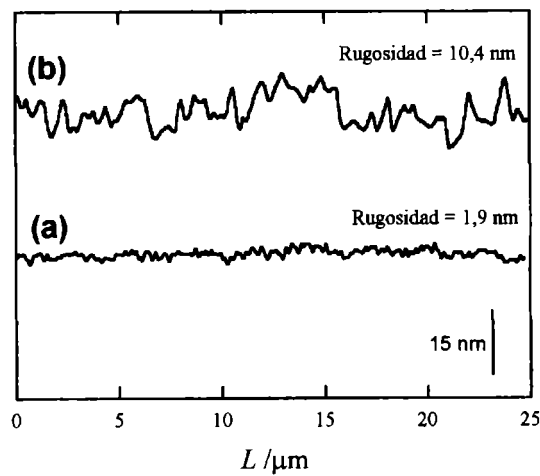


Figura 6.8. Secciones transversales obtenidas a lo largo de (a) los "valles" de la corrugación de la superficie "molde" de Cu y (b) las "cimas" de la corrugación de la superficie "moldeada" de Ni.

Estos resultados implican que la técnica de micromoldeo electroquímico puede ser implementada con éxito cuando las condiciones de electrodeposición no condicionan severamente la estabilidad electroquímica de la monocapa. Sin embargo en algunos casos existe la posibilidad de que, a pesar de que la monocapa es electrodesorbida en los primeros estadios de la electrodeposición, en los segundos posteriores del proceso de deposición las condiciones electroquímicas son propicias para la readsorción de la monocapa. De esta manera, en términos globales, la monocapa permanece sin mayores alteraciones sobre la superficie del electrodo que actúa como molde a lo largo de todo el proceso de electrodeposición. Este es el caso correspondiente al micromoldeo electroquímico de una aleación magnética ternaria de Fe, Co y Ni, generada mediante la co-deposición de Fe, Co y Ni a partir de un baño electrolítico de composición: 0,06 M  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  + 0,2M  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + 0,015 M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  + 0,4  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,028 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  +  $2,6 \cdot 10^{-4}$  M tiourea, pH = 2,8. Las condiciones electroquímicas requeridas para co-depositar la aleación de Fe, Co y Ni con una composición tal que la película micromoldeada electroquímicamente presente un comportamiento magnético blando<sup>[6,32]</sup> (una propiedad de alto interés tecnológico), implican la utilización de potenciales considerablemente catódicos, aún para SAMs quimisorbidas sobre electrodos de Cu. En la figura 6.9 puede observarse que en las etapas iniciales de la electrodeposición el potencial al cual se encuentra el electrodo “*master*” de Cu es más catódico que el correspondiente al potencial de electrodesorción de la SAM de dodecanotiol. Sin embargo, al cabo de unos pocos segundos las condiciones de electrodeposición se tornan menos catódicas. Es así que el potencial al cual se electrodeposita la aleación es algunos cientos de mV más anódicos que el valor de potencial inicial. Este desplazamiento del potencial aplicado hacia valores más anódicos podría promover la readsorción de las moléculas de dodecanotiol, contenidas en los agregados micelares, que pudieran haber sido electrodesorbidas en las primeras etapas de la electrodeposición. En un principio, esto parecería contradecir lo observado en el capítulo 4 donde, mediante EC–STM, se comprobó que las moléculas de hexanotiol un vez electrodesorbidas no son readsorbidas fácilmente, aún cuando el potencial del electrodo es desplazado hacia valores algunos cientos de mV más anódicos que el  $E_p$  de las mismas. No obstante, se debe considerar que en el presente caso estamos tratando con moléculas de dodecanotiol, donde la fuerza impulsora del

autoensamblado es considerablemente mayor como consecuencia de que la cadena hidrocarbonada es más larga. En la figura 6.9 se encuentran detalladas las zonas de estabilidad catódica para un electrodo de Au modificado con una SAM de hexadecanotiol y un electrodo de Cu modificado por una SAM de dodecanotiol.

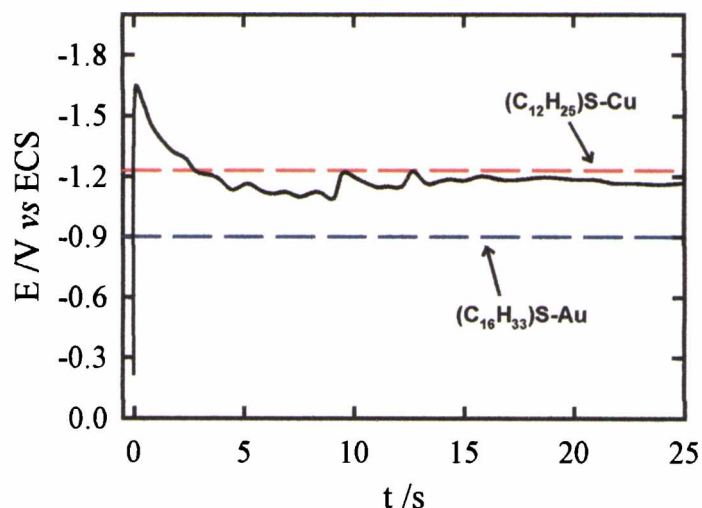


Figura 6.9. Transitorio de potencial (E) vs tiempo (t) obtenido al electrodepositar la aleación ternaria de  $Fe_{11}Co_{38}Ni_{51}$  con una densidad de corriente de  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Las líneas de trazos roja y azul representa los potenciales de electrodesorción, en medio ácido, del hexadecanotiol sobre Au y dodecanotiol sobre Cu. Electrolito:  $0,06 \text{ M CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,2\text{M NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,015 \text{ M FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,4 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,028 \text{ M NH}_4\text{Cl} + 2,6\cdot 10^{-4}\text{M tiourea}$ ,  $\text{pH} = 2,8$ .

Las imágenes de AFM obtenidas al caracterizar los depósitos de la aleación de  $Fe_{11}Co_{38}Ni_{51}$  electromoldeada (cuya composición fue determinada mediante EDAX) muestran la capacidad del método para moldear electrodepósitos aún en condiciones electroquímicas catódicas que podrían ser agresivas para la SAM.

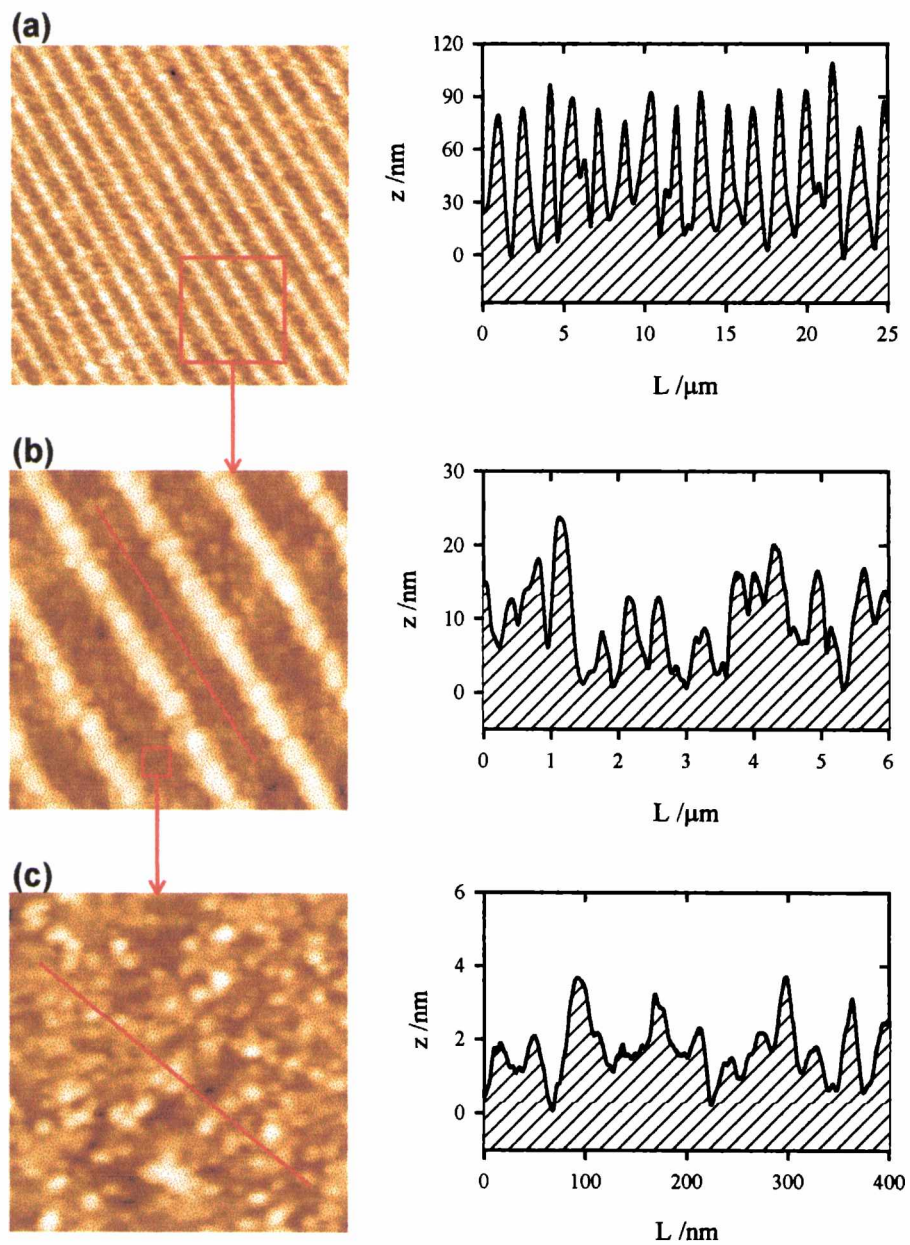


Figura 6.10. Imágenes AFM, en distintas magnificaciones, de la superficie de la aleación  $\text{Fe}_{11}\text{Co}_{38}\text{Ni}_{51}$  micromoldeada electroquímicamente, con sus respectivas secciones transversales: (a)  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ , (b)  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ , (c)  $500 \times 500 \text{nm}^2$ .

Nuevamente se observa como la morfología de la superficie del electrodepósito moldeado influye sobre la fidelidad del proceso del moldeo. En este caso, al igual que en el Ni y a diferencia del Cu, se evidencia que el tamaño de grano (300–400nm) de la aleación en algunos casos compite con los tamaños característicos del patrón que se quiere transferir. No



obstante, curiosamente, en la microestructura del depósito se observa que estos granos están constituidos por una sub-estructura de granos más pequeños de aproximadamente 20–30 nm (fig. 6.10c).

En el caso de la deposición sobre Au, las condiciones de electrodeposición de la aleación magnética requieren la aplicación de un potencial algunos cientos de mV más catódicos que el límite de la región de estabilidad de la monocapa. A diferencia del caso del Cu, esta condición catódica se extiende a lo largo de todo el proceso de electrodeposición, Esto implica que durante el curso de la electrodeposición la monocapa de hexadecanotiol se encuentra electrodesorbida formando micelas en las inmediaciones del electrodo, que paulatinamente van difundiendo hacia el seno de la solución, o que probablemente quedan atrapadas en la película depositada. Como consecuencia de este efecto no es posible aplicar el método de micromoldeo electroquímico utilizando un electrodo “molde” de Au para la electrodeposición de metales o aleaciones que requieran condiciones de deposición muy catódicas.

### 6.3. Moldeo electroquímico de superficies nanoestructuradas

De acuerdo a lo discutido anteriormente, se evidencia una vez más la importancia de la estabilidad electroquímica de la SAM y la microestructura del electrodepósito para llevar a cabo el proceso de micromoldeo electroquímico con alta fidelidad. En el caso de la electrodeposición del Cu en presencia de aditivos abrillantadores se ha demostrado que estos depósitos pueden alcanzar tamaños de grano uniformes de hasta 15–20 nm. Por lo tanto la rugosidad de estos depósitos es muy baja<sup>[6.33]</sup>. Esta baja rugosidad (grano muy pequeño) hace especialmente atractivo al Cu para intentar extender el proceso de micromoldeo al nanomoldeo electroquímico. Tendríamos entonces nuevas alternativas para preparar sustratos metálicos nanoestructurados de una manera reproducible, sencilla, no destructiva y de bajo costo. En la actualidad las técnicas más difundidas para nanoestructurar superficies metálicas implican la utilización de instrumental e insumos costosos, como el caso de la erosión con iones  $Ne^+$  de superficies monocristalinas<sup>[6.34,6.35]</sup>. Otras estrategias más sencillas como la del moldeo utilizando alúmina nanoestructurada<sup>[6.36]</sup> (“*templated growth*”) poseen la desventaja de que el proceso de moldeo incluye la disolución de la superficie nanoestructurada utilizada

como molde. Esto la convierte en una técnica destructiva no adecuada para la fabricación en serie de superficies nanoestructuradas, puesto que implica que el tiempo de vida útil de cada nanomolde se ve limitado a un sólo ciclo de moldeo.

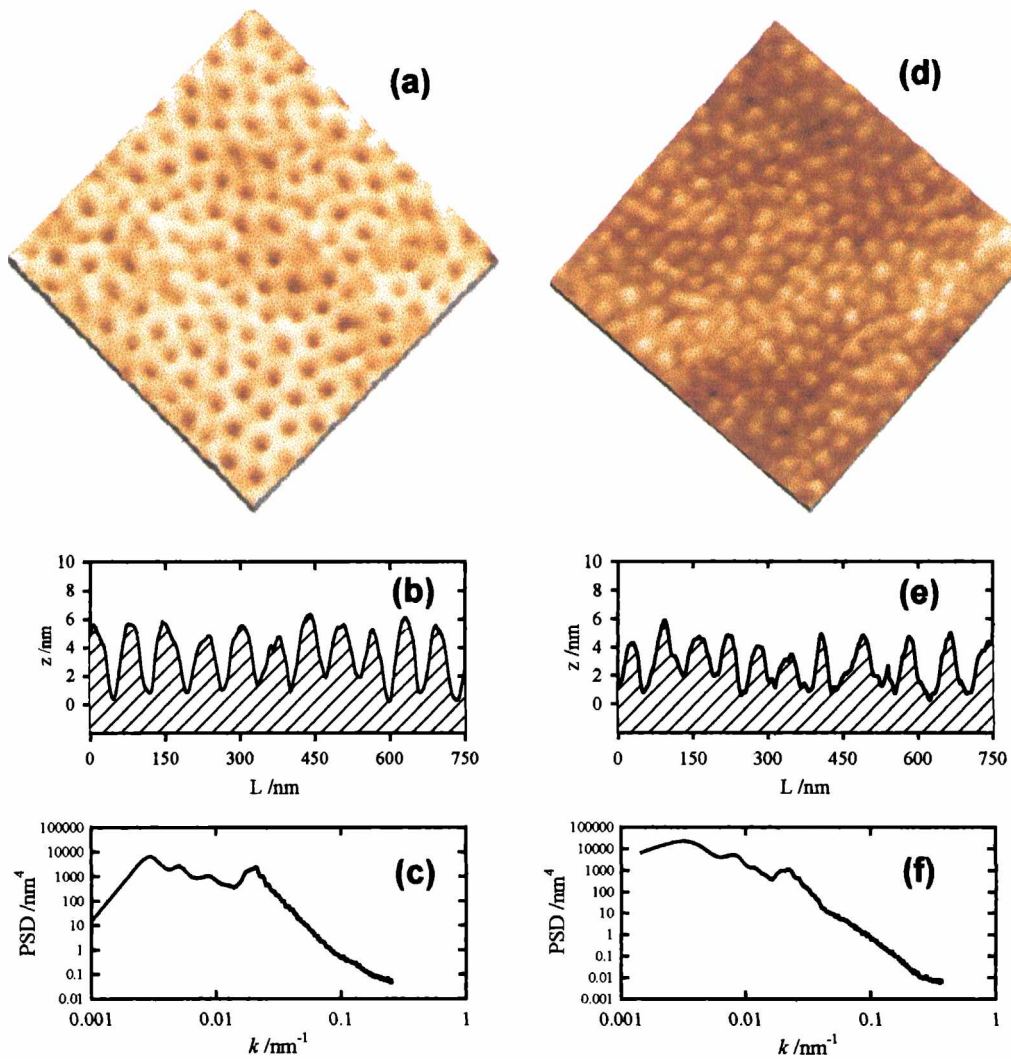


Figura 6.11. (a) Imagen AFM ( $800 \times 800 \text{ nm}^2$ ) de la superficie del electrodo de Au nanoestructurado utilizado como "master". (b) Sección transversal de la superficie de Au nanoestructurada. (c) Densidad espectral de potencia (PSD) de la superficie nanoestructurada de Au. (d) Imagen AFM ( $800 \times 800 \text{ nm}^2$ ) de la superficie de Cu nanomoldeada electroquímicamente. (e) Sección transversal de la superficie de Cu nanoestructurada mediante moldeo electroquímico. (f) Densidad espectral de potencia (PSD) de la superficie de Cu nanoestructurada.

Con el fin de estudiar la capacidad del método para nanomoldear superficies metálicas electroquímicamente se utilizó un electrodo nanoestructurado de Au (fig. 6.11a) el cual fue

previamente modificado con una SAM de dodecanotiol. Dicho electrodo nanoestructurado de Au estaba constituido por un arreglo de nanocavidades de  $5 \pm 1$  nm de profundidad ( $h$ ) con una separación de 50 nm entre cavidades. Siendo el diámetro ( $d$ ) de las nanocavidades de  $47 \pm 3$  nm. Luego, sobre este electrodo, se electrodepositó una película de Cu de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  de espesor aplicando una densidad de corriente catódica de 20  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  y utilizando un baño de *electroplating* cuya composición era 0,6 M  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  + 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,025 mM tiourea. Una vez depositada la película, ésta fue separada fácilmente del electrodo mediante la utilización de pinzas pequeñas, y la cara interna, en contacto con el electrodo, fue caracterizada mediante AFM.

La superficie nanomoldeada electroquímicamente presenta un arreglo de dots de  $h = 4 \pm 1$  nm y  $d = 49 \pm 4$  nm. Estas dimensiones son cercanas a las esperadas, de acuerdo a la nanoestructura del electrodo de Au ( $h = 5 \pm 1$  nm,  $d = 47 \pm 3$  nm). A su vez, de la representación de la densidad espectral de potencia (PSD) se obtuvo una distancia característica entre dots nanomoldeados de  $\sim 46$  nm. La figura 6.11 muestra que la superficie de Cu electrodepositada presenta nanodots que se corresponden con las nanocavidades presentes en el electrodo de Au nanoestructurado. Esto demuestra que el método es capaz de nanomoldear superficies metálicas mediante deposición electroquímica

#### 6.4. Tratamiento Post-Fabricación de Películas Metálicas Micromoldeadas Electroquímicamente.

La fabricación de dispositivos conteniendo arquitecturas en la micro- y nanoescala es uno de los tópicos más relevantes dentro de las tecnologías modernas, en particular en el campo de la investigación de los sistemas microelectromecánicos (MEMS) y los dispositivos miniaturizados<sup>[6.37]</sup>. En muchos casos, los procesos de microfabricación de dispositivos metálicos y semiconductores involucran diferentes técnicas de deposition tales como el electroless, deposición química desde fase vapor, deposición física desde fase vapor, electrodeposición, etc. de manera de producir tamaños de grano de una dimensión específica dependiendo de la técnica utilizada<sup>[6.31,6.38]</sup>. Por otra parte, diversas propiedades estructurales, físicas y químicas de los metales y las aleaciones tales como la ductilidad, conductividad eléctrica, textura ó la susceptibilidad magnética dependen sensiblemente del tamaño de

grano del material<sup>[6.39]</sup>. En la actualidad existen grandes esfuerzos de manera de desarrollar metales y aleaciones nanoestructurados, esto es metales y aleaciones con tamaños de granos de unos pocos nanómetros<sup>[6.39]</sup>. Sin embargo, la fabricación de dispositivos electrónicos requiere la utilización de materiales con un tamaño de grano grande de manera de disminuir la resistividad eléctrica. Por lo tanto, el desarrollo de métodos que permitan el control del tamaño de grano es crucial para el diseño de dispositivos estructurados con propiedades físicas específicas. En principio el tamaño de grano puede ser variado cambiando los parámetros de deposición: velocidad de crecimiento, concentración de los reactivos, temperatura del sustrato, potencial aplicado, etc. Sin embargo, la fabricación de películas estructuradas es un proceso difícil y complejo, que en muchos casos, requiere condiciones de deposición específicas que no pueden ser modificadas fácilmente. En estos casos, los tratamientos post-deposición de las películas estructuradas tales como el recocido térmico o la recristalización a temperatura ambiente pueden ser herramientas complementarias útiles para controlar las propiedades químicas, físicas y estructurales del material sin que el patrón topográfico registrado en la superficie del material sufra alteraciones considerables. Esto no es un caso trivial dado que es bien conocido que en muchos casos los tratamientos post-fabricación tales como el sinterizado ó la consolidación pueden alterar la arquitectura de la muestra fabricada<sup>[6.40]</sup>. Blakely *et al.*<sup>[6.41-6.42]</sup> han estudiado el efecto del recocido térmico en la evolución de la estructura de una superficie semiconductor de Si(100) cuya topografía se encuentra corrugada en forma de rejilla de difracción. Estos encontraron que a través del control de los procesos de transporte de materia que se llevan a cabo en la superficie del material es posible modular la corrugación de ésta.

En el caso de la presente Tesis los tratamientos post-fabricación fueron implementados con el fin de manipular el tamaño de grano de las películas micromoldeadas electroquímicamente sin alterar el patrón topográfico contenido en éstas. Para ello se utilizaron muestras de Cu (cuya temperatura de fusión,  $T_m$ , es 1356 K), moldeadas en la escala micrométrica de acuerdo al procedimiento electroquímico anteriormente descrito (fig. 6.3b).

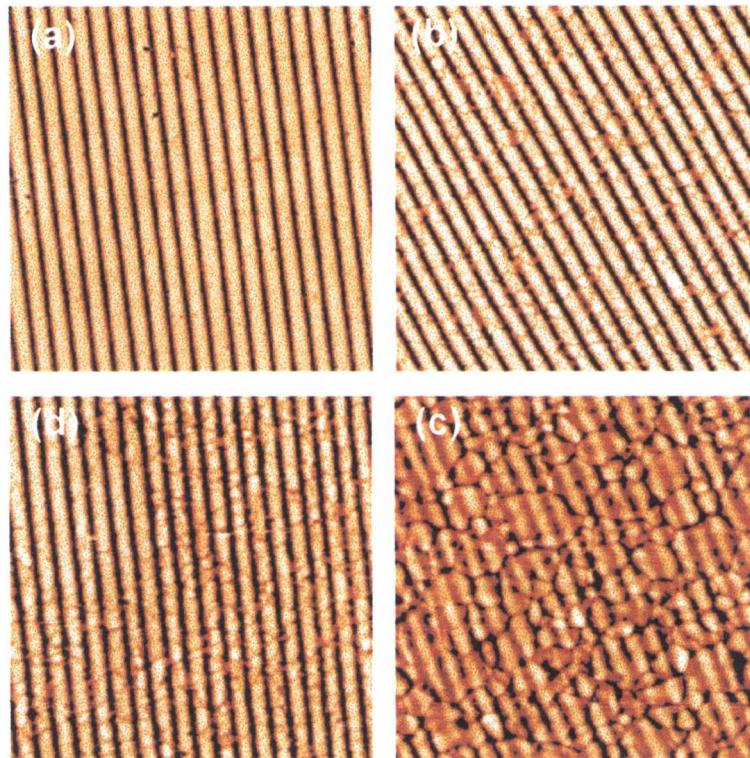


Figura 6.12. Imágenes AFM ( $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ ) de la superficie de Cu microcorrugada recocida durante  $t=10$  min. a: (a) 473 K, (b) 573 K, (c) 673 K, (d) 773 K.

Éstas fueron sujetas a diferentes recocidos térmicos a diferentes temperaturas ( $T$ ) en atmósfera de hidrógeno. Las imágenes de AFM de las muestras microestructuradas, luego de ser sometidas a diferentes temperaturas durante 10 minutos, se encuentran detalladas en la figura 6.12. Para  $T < 573$  K el tamaño de grano ( $d$ ) aumenta en forma conjunta con el incremento de temperatura, aunque la topografía permanece prácticamente inalterada. En efecto, cuando  $T$  aumenta de 293 a 573 K la altura de la microestructura que presenta la superficie disminuye sólo en un 5%, mientras que  $d$  aumenta marcadamente de 20 a 1500 nm.

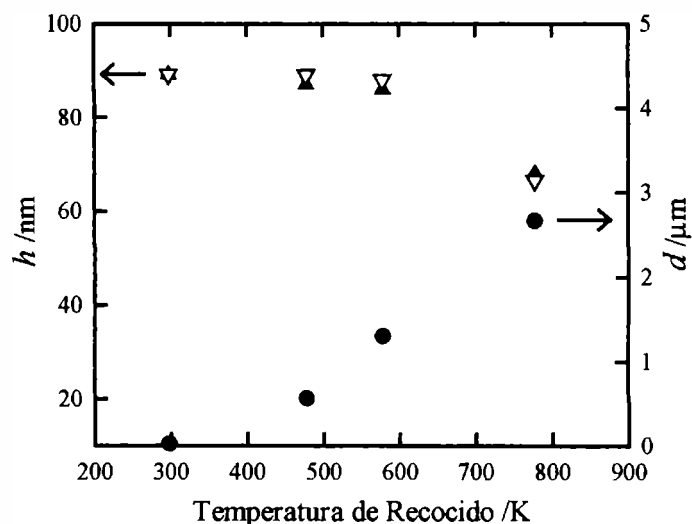


Figura 6.13. Representación de la altura de la corrugación ( $h$ ) ( $\nabla$ ) y el tamaño de grano ( $d$ ) ( $\bullet$ ) versus la temperatura de recocido ( $T$ ). El tiempo de recocido es  $t = 10$  min. La representación de  $h$  ( $\nabla$ ) vs  $T$  fue calculada utilizando la ecuación [6.3].

Por el contrario, para  $T = 773$  K ( $0,57.T_m$ ) la microestructura que presentaba la topografía del sustrato de Cu se ve claramente distorsionada. La altura de la estructura disminuyó en un 28 %. Finalmente, para  $T = 1073$  K, esto es,  $T > 0,57.T_m$ , la microestructura desaparece completamente (fig. 6.14).

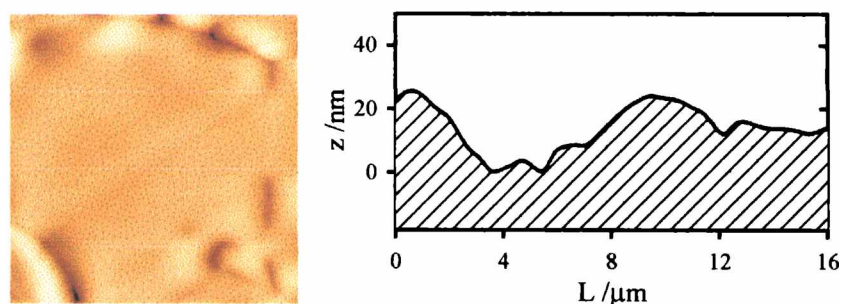


Figura 6.14. Imagen AFM ( $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ ), y su correspondiente sección transversal, de la superficie de Cu microcorrugada luego de ser recocida durante 10 min a  $T = 1073$  K.

La figura 6.13 también muestra que para el mismo tiempo de recocido,  $t = 10$  min,  $d$  se incrementa a medida que  $T$  aumenta. Para  $T < 573$  K el comportamiento del tamaño de grano con la temperatura puede ser descripta mediante la relación<sup>[6.44]</sup>:

$$d(T) = K e^{-E/2RT} \tag{6.1}$$

En la ecuación [6.1]  $K$  es una constante y  $E$  es la energía de activación para el crecimiento del grano del material. Cuando la temperatura es menor a  $0,5.T_m$  la contribución a la difusión en volumen al proceso de crecimiento del grano es prácticamente despreciable<sup>[6.45]</sup>. Esto implica que el proceso de crecimiento procede básicamente a través de difusión superficial de los adátomos de Cu. De la pendiente de la representación  $\ln d$  vs  $1/T$  se pudo obtener una estimación de la energía de activación,  $E = 64,8$  kJ/mol.

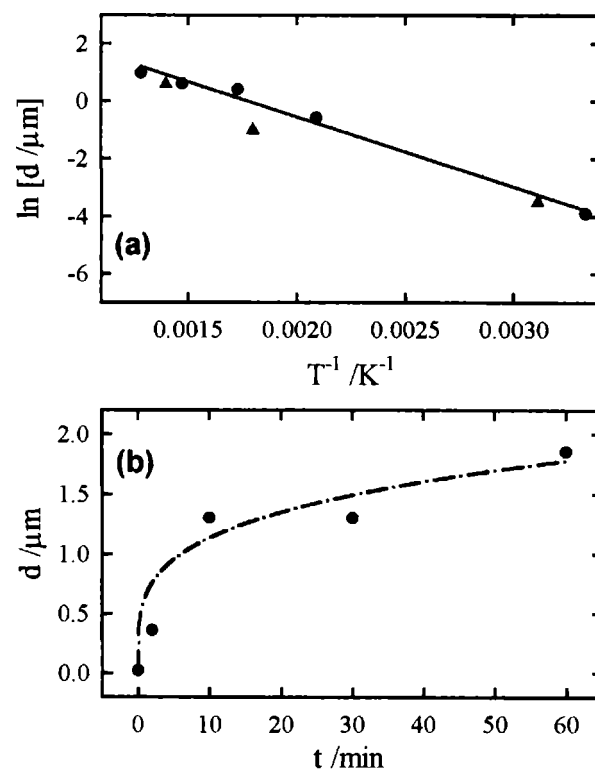


Figura 6.15. (a) Representación de  $\ln(d)$  vs  $1/T$  correspondiente a una película de Cu microcorrugada (●) y sin microcorrugar (▲). (b) Representación de  $d$  vs  $t$  para  $T = 573$  K. La línea llena corresponde al ajuste obtenido mediante la ecuación [6.2].

En la misma representación se han agregado datos obtenidos de la determinación del tamaño de grano de películas de Cu del mismo espesor pero sin poseer microestructura. Se puede observar que estos datos se ajustan sobre la misma recta correspondiente a la representación  $\ln d$  vs  $1/T$  obtenida a través de la determinaciones sobre la película microestructurada. Recientemente se han publicado resultados de  $E$  que se encuentran en el rango de los 65–85Kcal/mol<sup>[6.46]</sup>, en razonable concordancia con los 64,8 kJ/mol obtenidos en el presente trabajo de Tesis. La evolución temporal de  $d$  a  $T = 573$  K satisface una relación del tipo  $d \sim t^{1/4}$ . Esto sugiere que el “proceso de digestión de Ostwald” (*Ostwald ripening*)<sup>[6.44,6.45]</sup> está involucrado en la evolución del tamaño de grano del Cu (fig. 6.16).

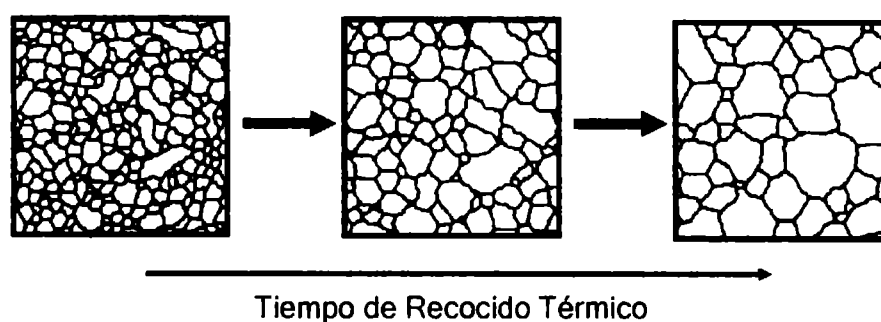


Figura 6.16. Esquema simplificado de la evolución del tamaño de grano, mediante el mecanismo de digestión de Ostwald (“*Ostwald ripening*”), a medida que transcurre el tiempo de recocido.

Para este tipo de procesos, se puede escribir,

$$d = K^{1/4} t^{1/4} \tag{6.2}$$

donde  $K = 2\gamma a^4 D_s / kT$ ,  $\gamma$  es la tensión superficial del Cu,  $a$  es el parámetro de red,  $D_s$  es el coeficiente de difusión superficial,  $t$  es el tiempo de recocido y  $k$  es la constante de Boltzmann. Mediante el ajuste de  $d$  vs.  $t$  de la ec. [6.2] utilizando para el Cu,  $\gamma = 900 \text{ erg.cm}^{-2}$  y  $a = 4.10^{-8} \text{ cm}$ , se estimó a  $T = 573 \text{ K}$  un coeficiente de difusión superficial aparente  $D_s =$



$2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . En el caso de la disminución de  $h$  con el tiempo para  $T = 573\text{K}$ , la evolución temporal de  $h$  pudo ser descrita mediante la ecuación<sup>[6.47]</sup>:

$$h(x, T) = h_0 e^{[-(2\pi/L)^4 Kt]} \text{sen}(2\pi x / L) \quad [6.3]$$

Donde  $h_0$  es el valor inicial de  $h$  y  $L$  es la longitud de onda del perfil periódico. De la pendiente de la representación lineal de  $\ln h$  vs  $t$  se obtuvo el valor  $K$ , y a través de ésta se obtuvo un valor de coeficiente de difusión,  $D_{sh}$ , de  $1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . En la figura 6.17 se muestran los perfiles experimentales derivados de las imágenes de AFM para  $t = 120 \text{ s}$  y  $t = 1800 \text{ s}$ .

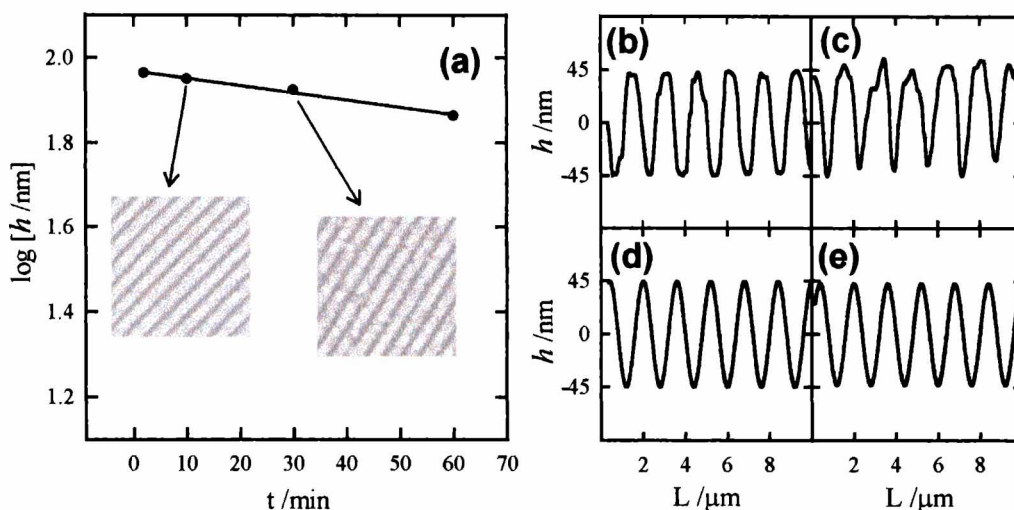


Figura 6.17. (a) Representación de  $\log(h)$  vs  $t$  para  $T = 573 \text{ K}$ . Las secciones transversales derivadas de las imágenes AFM para (b)  $t = 120 \text{ s}$ , (c)  $t = 1800 \text{ s}$  fueron simuladas utilizando la ecuación [6.3] con  $D_{sh} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  y (d)  $t = 120 \text{ s}$ , (e)  $t = 1800 \text{ s}$ .

Estos perfiles guardan una muy buena concordancia con aquellos estimados utilizando la ecuación [6.3] para los mismos tiempos con un valor de  $D_{sh} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Además, a partir de  $D_{sh}$  para  $T = 573\text{K}$ , se han estimado los valores de  $D_{sh}$  para diferentes temperaturas a través de la relación  $D_{sh}(T) = D_0 \cdot e^{-E/RT}$ . Luego, introduciendo los valores de  $D_{sh}$  en la ec.[6.3], ha sido posible reproducir la dependencia experimental de  $h$  con  $T$ , tal como se muestra con triángulos invertidos en la figura 6.13. La buena concordancia entre el valor experimental de  $h$  y el estimado utilizando ec.[6.3] para  $T = 773\text{K}$  indica que la disminución de la altura de la

microestructura está principalmente dominada por difusión superficial a  $T \sim 0,5.T_m$ . Contrariamente, para  $T = 1073K$  la ecuación predice una corrugación pequeña (fig. 6.18) que no fue observada en los experimentos debido a la destrucción completa de la microestructura por efecto de la significativa contribución de difusión en volumen del material.

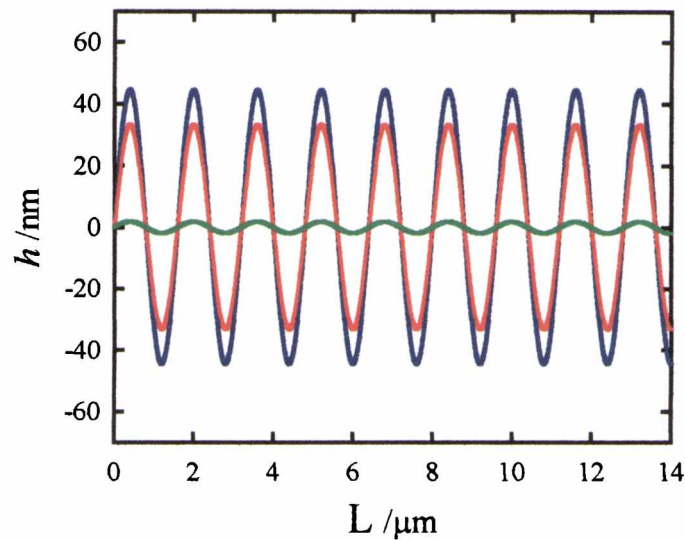


Figura 6.18. Secciones transversales simuladas utilizando la ecuación [6.3] y  $D_{sh} = 1.10 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para diferentes valores de temperatura ( $T$ ): 473 K (trazo azul), 773 K (trazo rojo) y 1073 K (trazo verde).

Esto demuestra que la disminución de la altura del perfil periódico es mucho más lenta que el crecimiento de grano a la misma temperatura, implicando así que el flujo de átomos de Cu desde las cimas de las microestructuras hasta los valles es pequeño. El lento transporte de masa hacia los valles podría estar relacionado a las barreras energéticas en los bordes de escalón que inhiben el movimiento de átomos de una terraza superior a una terraza inferior. Las barreras energéticas en los bordes de escalón son significativas en el caso del Cu y juegan un rol fundamental en el desarrollo de estructuras piramidales de Cu depositadas mediante epitaxia con haces moleculares<sup>[6.48]</sup>. Es así que el recocido térmico de corto tiempo permite el crecimiento del grano sin cambios significativos en las dimensiones características del patrón topográfico periódico.

En la figura 6.19 se muestra la representación de la resistividad ( $R$ ) vs el tiempo de recocido para las temperaturas de 298 y 573K. Para valores de  $T = 298K$ , el valor de  $R$  permanece constante con  $t$  (por lo menos para tiempos inferiores a las 200 horas). Sin

embargo, para  $T = 573\text{K}$ , el valor de  $R$  inicialmente disminuye, alcanzando para  $t = 40$  min un valor de constante que coincide con los valores de resistividad publicados para el Cu utilizados en microelectrónica<sup>[6.49]</sup>. En principio, el alto valor de  $R$  del Cu podría ser asignado a la presencia de huecos formados en el proceso de electrodeposición. Tal como fue informado previamente por Moffat *et al.*<sup>[6.49]</sup>, estos huecos aumentan la resistividad eléctrica de las películas delgadas de Cu electrodepositadas en microcircuitos.

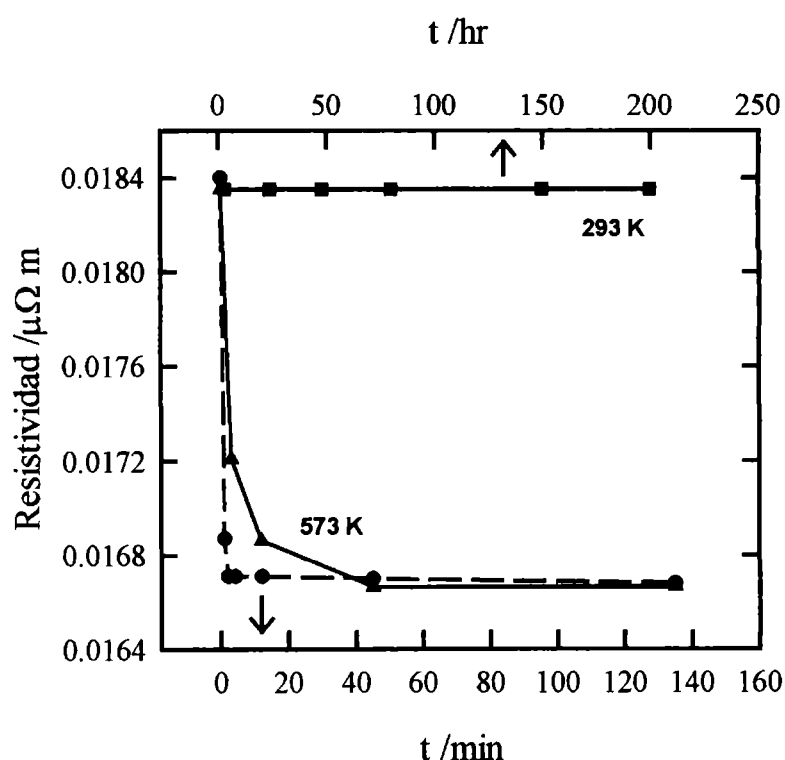


Figura 6.19. Representación de la resistividad ( $R$ ) versus  $t$  para muestras de Cu microcorrugadas ( $\blacktriangle$ ) y sin microcorrugar ( $\bullet$ ) recocidas a 573 K. Los símbolos  $\blacksquare$  representan  $R$  vs  $t$  durante la recristalización a temperatura ambiente de una muestra de Cu microcorrugada.

La representación de  $R$  vs  $t$  se comporta de acuerdo al modelo de Mayadas–Shatzkes<sup>[4.50]</sup>, el cual trata el efecto de las dispersiones en los bordes de grano sobre la resistividad del material. Es así que alto valor de  $R$  observado inicialmente, para  $t \rightarrow 0$ , podría ser relacionado al tamaño de grano pequeño (20nm) que constituye la película de Cu. El tamaño de grano de dimensiones reducidas (10–20nm) producido por el baño de *electroplating* ha sido relacionado a una reducida movilidad superficial de los átomos de Cu inducido por la

adsorción de tiourea durante la electrodeposición<sup>[6.51]</sup>. Un efecto similar sobre los adátomos metálicos ha sido observado en el caso de Au(111) con moléculas organoazufradas adsorbidas<sup>[6.52]</sup>. Esta interpretación está soportada por el hecho de que en el presente sistema la recristalización a temperatura ambiente es demasiado lenta como para ser detectada. Sin embargo, ésta se lleva a cabo en películas de Cu electrodepositadas en presencia de otros aditivos<sup>[6.49]</sup>.

De esta manera queda demostrado que un recocido controlado post-deposición puede ser utilizado para controlar el tamaño de grano de la película moldeada electroquímicamente. El proceso de recocido debe ser llevado a cabo durante cortos períodos de tiempo a temperaturas donde la difusión en volumen sea despreciable ( $T < 0,5T_m$ ). Bajo esta condición, el proceso de digestión de Ostwald es el principal proceso asociado al crecimiento del tamaño de grano. Este proceso es mucho más rápido que la disminución de altura de la microestructura por efecto de la difusión superficial. De este modo, para tiempos de recocido no muy prolongados, se lleva a cabo el crecimiento del grano sin mayores deformaciones de la microestructura del sustrato.

## 6.5. Conclusiones

Las propiedades anti-adhesivas de las monocapas autoensambladas pueden ser extendidas a procesos de moldeo mediante electrodeposición. De este modo, la electrodeposición masiva sobre SAMs puede ser utilizada con éxito para transferir un patrón topográfico a diversos materiales electrodepositados tales como los metales o las aleaciones. La aplicación de la técnica depende de la estabilidad electroquímica de la SAM en las condiciones catódicas de electrodeposición. De esta manera existe una correlación entre el material que se desea moldear y el potencial de electrodesorción ( $E_p$ ) de la SAM empleada. Esto indica que el material del electrodo “*master*” es una variable relevante en el proceso de micromoldeo electroquímico. En caso de utilizar “*masters*” metálicos sobre los cuales las SAMs poseen una alta estabilidad catódica (por ej: Cu) es posible micromoldear materiales que requieran condiciones de electrodeposición más extremas, tal es el caso de las aleaciones de Fe, Co y Ni. La fidelidad del proceso de micromoldeo electroquímico depende sensiblemente del tamaño de grano característico del material electrodepositado. A su vez, el

tamaño de grano se encuentra directamente vinculado a la propagación y al aumento de la rugosidad en los sucesivos ciclos de moldeo y replicación de la superficie original. No obstante, a pesar de esta limitación, las rugosidades obtenidas mediante el micromoldeo electroquímico son de menor magnitud que las resultantes al utilizar técnicas litográficas “duras” (por ej: ablación láser). La técnica de micromoldeo electroquímico puede ser extendida a la escala sub-100 nm con apreciable calidad en el caso de los materiales depositados utilizando baños de *electroplating* con aditivos abrillantadores donde el tamaño de grano es sumamente pequeño. El tamaño de grano final de las muestras micromoldeadas electroquímicamente y sus propiedades físicas pueden ser manipuladas a través de tratamientos térmicos post-fabricación. De este modo, utilizando recocidos térmicos de tiempos cortos es posible lograr un apreciable crecimiento del tamaño de grano y mejores propiedades de conductividad eléctrica sin provocar alteraciones en la topografía micromoldeada electroquímicamente.

## 6.6. Referencias

- [6.1] G.Timp, “*Nanotechnology*” (Springer-Verlag, Nueva York, 1999)
- [6.2] M.A. Kastner *Phys.Today* (1993) 24
- [6.3] L. Geppert, *IEEE Spectrum* (1996) 33
- [6.4] P.R. Krauss, S.Y. Chou, *Appl.Phys.Lett.* **71** (1997) 3174
- [6.5] Y. Xia, J.A. Rogers, K.E. Paul, G.M. Whitesides, *Chem.Rev.* **99** (1999) 1823
- [6.6] C.K. Marrian, D.M. Tennant, *J.Vac.Sci.Technol.A* **21** (2003) S207
- [6.7] C.M. Sotomayor-Torres “*Alternative Lithography: Unleashing the Potentials of Nanotechnology*” (Plenum Press, Nueva York, 2004)
- [6.8] J.C.Love, G.M. Whitesides *Scientific American* (2001) 33
- [6.9] H.I. Smith, H.G. Craighead, *Phys.Today* (1990) 24
- [6.10] H.C.H. van Rijsewijk, P.E.J. Legierse, G.E. Thomas *Philips Technol. Rev.* **40** (1982) 287

- [6.11] Y. Xia, J.J. McClelland, R. Gupta, D. Qin, X.-M. Zhao, L.L. Sohn, R.J. Celotta, G.M. Whitesides *Adv.Mater.* **9** (1997) 147
- [6.12] Y. Xia, G.M. Whitesides, *Ann.Rev.Mater.Sci.* **28** (1998) 153
- [6.13] S.Y. Chou, P.R. Krauss, P.J. Renstrom, *Science*, **272** (1996) 85
- [6.14] T. Bailey, B.J. Choi, M. Colburn, M. Meissl, S. Shaya, J.G. Ekerdt, S.V. Sreenivasan, C.G. Wilson *J.Vac.Sci.Technol.B* **18** (2000) 3572
- [6.14] S. Park, H. Schiff, C. Pedeste, B. Schnyder, R. Kötz, J. Gobrecht, *Microelectron.Eng.* (2004) en prensa
- [6.16] R.W. Jaszewski, H. Schiff, P. Gusing, G. Margaritondo *Microelectron.Eng* **35** (1997) 381
- [6.17] R.W. Jaszewski, H. Schiff, B. Schnyder, A. Scheuwly, P. Gröning, *Appl.Surf.Sci.* **143** (1999) 301
- [6.18] H. Assender, V. Bliznyuk, K. Profyrakis, *Science* **297** (2002) 973
- [6.19] Y. Nabetani, M. Yamasaki, A. Miura, N. Tamai, *Thin Solid Films* **393** (2001) 329
- [6.20] H. Shi, W.-B. Tsai, M.D. Garrison, S. Ferrari, B.D. Ratner, *Nature*, **398** (1999) 593
- [6.21] M. Ibn-Elhaj, M. Schadt, *Nature*, **410** (2001) 796
- [6.22] T.G. Bifano, H.E. Fawcett, P.A. Bierden *Precision Eng.* **20** (1997) 53
- [6.23] M. Fehuerhake, J.-H. Klein-Wiede, G. Marowsky, P. Simon, *Appl.Phys.A* **67** (1998) 603
- [6.24] J.J. McClelland, R.E. Scholten, E.C. Palm, R.J. Celotta *Science* **262** (1993) 877
- [6.25] B. Brezger, Th. Schulze, U Drodofsky, J. Stuhler, S. Nowak, T. Pfau, J. Mlynek *J.Vac.Sci.Technol.B* **15** (1997) 2905
- [6.26] N. Masuko, T. Osaka, Y. Ito, “*Electrochemical Technology: Innovation and New Developments*”(Gordon and Breach, Amsterdam, 1996)
- [6.27] P. Andrew, W.L. Barnes, *Phys.Rev.B* **64** (2001) 125405
- [6.28] C.R. Lawrence, N.J. Geddes, D.N. Furlong, J.R. Sambles, *Biosens. Bioelectronics*, **11** (1996) 389
- [6.29] S. Sainov, *Sens.Actuators A* **45** (1994) 1

- [6.30] G.P. Bryan-Brown, S.J. Elston, J.R. Sambles, *Opt.Commun.* **82** (1991) 1
- [6.31] M. Schelesinger, M. Paunovic “*Modern Electroplating*” (John Wiley & Sons, Nueva York, 2000)
- [6.32] T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, M. Ohashi, M. Saito, K. Yamada, *Nature* **392** (1998) 796
- [6.33] P.L. Schilardi, S. Méndez, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia *Langmuir* **14** (1998) 4308
- [6.34] S. Rusponi, G. Constantini, F. Buatier de Mongeot, C. Boragno, U. Valbusa, *Appl.Phys.Lett.* **75** (1999) 3316
- [6.35] D. Sekiba, S. Bertero, R. Buzio, F. Buatier de Mongeot, C. Boragno, U. Valbusa, *Appl.Phys.Lett.* **81** (2002) 2632
- [6.36] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, **268** (1995) 1466
- [6.37] M. Madou “*Fundamentals of Microfabrication*” (CRC Press, Boca Raton, 1997)
- [6.38] S.M. Rossnagel, *J.Vac.Sci.Technol.A* **21** (2003) S74
- [6.39] A.S. Edelstein, R.C. Cammarata (eds.) “*Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*”(Institute of Physics Publishing, Bristol, 1998)
- [6.40] W.S. Beh, Y. Xia, D. Qin, *J.Mater.Res.* **14** (1999) 3995
- [6.41] S. Tanaka, C.C. Umbach, J.M. Blakely *Appl.Phys.Lett.* **68** (1996) 1966
- [6.42] J.M. Blakely, C.C. Umbach, *Micron* **30** (1999) 3
- [6.43] S. Tanaka, C.C. Umbach, J. Blakely *Surf.Sci.* **372** (1997) L298
- [6.44] A. Zangwill “*Physics at Surfaces*” (Cambridge University Press, Cambridge, 1988)
- [6.45] J.A. Venables “*Introduction to Surface and Thin Film Processes*” (Cambridge University Press, Cambridge, 2000)
- [6.46] L. Lu, R. Tao, L.B. Wang, B.Z. Ding, K. Lu, *J.Appl.Phys.* **89** (2001) 191
- [6.47] J. Lapoujoulade *Surf.Sci.Rep.* **20** (1994) 191
- [6.48] J. Camarero, J. Ferrón, V. Cros, L. Gómez, A.L. Ángel de Parga, J.L. Gallego, J.E. Prieto, J.J. de Miguel, R. Miranda *Phys.Rev.Lett.* **81** (1998) 850

- [6.49] T.P. Moffat, J.E. Bonevich, W.H. Huber, A. Stanishevsky, D.R. Kelly, G.R. Safford, D. Josell *J.Electrochem.Soc.* **147** (2000) 4524
- [6.50] A.F. Mayadas, M. Schatzkes, *Phys.Rev.B* **1** (1970) 1382
- [6.51] L. Vázquez, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *Phys.Rev.Lett.* **79** (1997) 709
- [6.52] O. Chailapakul, R.M. Crooks, *J.Am.Chem.Soc.* **115** (1993) 12459



## Capítulo 7

# MICRO- Y NANOFABRICACIÓN MEDIANTE DEPOSICIÓN POR MÉTODOS FÍSICOS SOBRE MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS

### 7.1. Fabricación de superficies metálicas nanoestructuradas mediante evaporación térmica sobre monocapas autoensambladas.

El desarrollo de técnicas de replicación basadas en el moldeo de películas metálicas evaporadas sobre sustratos nanoestructurados cubiertos por monocapas autoensambladas promovería una ruta sencilla y directa para la fabricación en serie de superficies metálicas nanoestructuradas. La fabricación de superficies metálicas micro- y nanoestructuradas ha sido un tema que en los últimos años ha despertado un gran interés en la comunidad científica como consecuencia de sus potenciales aplicaciones en diversos campos tecnológicos, tales como la tribología, la optoelectrónica, o la catálisis. Para ello, generalmente se ha recurrido a los enfoques descendentes (“*top-down approach*”) utilizando técnicas litográficas sumamente costosas<sup>[7.1]</sup>, o los enfoques ascendentes (“*bottom-up approach*”), los cuales se

basan principalmente en la formación de nanoestructuras a través de fenómenos de autoorganización<sup>[7.2]</sup>. En estos casos, los átomos o las moléculas espontáneamente se ordenan de un modo medianamente uniforme formando grandes arreglos de nanoestructuras. Este tipo de fenómenos se los puede observar en diferentes procesos asociados a reacciones superficiales, crecimiento epitaxial, o a la erosión de superficies mediante bombardeo iónico. La generación de superficies metálicas nanoestructuradas mediante fenómenos de autoorganización estimulados por la erosión con iones ha sido extensivamente estudiada por Valbusa *et al.*<sup>[7.3, 7.4]</sup>, con particular énfasis en el desarrollo de superficies nanoestructuradas de Cu y Ag. Estos han demostrado que mediante el bombardeo con iones  $\text{Ne}^+$  sobre sustratos monocristalinos de Cu y Ag, es posible generar superficies metálicas con una corrugación ordenada de escala nanométrica. No obstante, si bien el método es ingenioso y sumamente interesante, es imposible de ser implementado para la fabricación en serie de superficies nanoestructuradas. Para la generación de cada superficie nanoestructurada, el punto de partida del proceso de erosión es un sustrato masivo monocristalino. Si consideramos que el precio de un sustrato metálico monocristalino es cercano a 1000–2000 US\$, es lógico suponer que la técnica de erosión es inviable para nanoestructurar en gran escala superficies metálicas debido al alto costo de implementación de la técnica. Aunque los fenómenos de organización por bombardeo iónico ocurren tanto sobre metales como semiconductores, en la actualidad los sustratos semiconductores (en especial el silicio) poseen la ventaja de ser de superior calidad y de mayor estabilidad. Dada la simplicidad y sencillez asociada a los fenómenos de autoorganización, se han comenzado a diseñar rutas de nanofabricación basadas en el empleo de superficies autoorganizadas que difieren de los procesos de erosión. Tal es el caso de la fabricación de nanoestructuras metálicas utilizando como intermediarios películas poliméricas autoorganizadas (*self-organized block-copolymers*)<sup>[7.5]</sup>. A su vez, es necesario destacar que las superficies generadas mediante procesos autoorganizados poseen la desventaja de que en muchas ocasiones el control sobre la estructura, tamaño o forma de la nanoestructura es escaso. Sin embargo, en las aplicaciones nanotecnológicas de estas superficies, muchas veces la uniformidad de la nanoestructura es una prioridad que se encuentra por encima de la forma específica de esta. Bajo este concepto, los fenómenos de autoorganización en superficies han comenzado a mostrarse como estrategias alternativas prometedoras para la nanofabricación en gran escala y con bajo costo.

De acuerdo a los resultados derivados de las experiencias electroquímicas realizadas en procesos de moldeo es lógico suponer que es posible llevar a cabo procesos de moldeo y replicación con alta fidelidad en la nanoescala, siempre y cuando la técnica de deposición metálica sea compatible con la estabilidad de la SAM, que actúa como recubrimiento molecular anti-adherente. A su vez la técnica de deposición debe posibilitar la formación de películas de morfología uniforme y baja rugosidad con tamaños de grano muy pequeños. Una técnica sencilla y altamente difundida que reúne estas características es la evaporación metálica en vacío. Las técnicas de deposición física desde fase vapor cubren una variedad de técnicas que incluyen evaporación, deposición mediante ablación láser y distintas variantes de la deposición mediante descarga catódica, también conocida como *sputtering*<sup>[7,6]</sup>. Los procesos de deposición física desde fase vapor generalmente involucran átomos individuales o pequeños agregados de átomos que son evaporados de la fuente sólida ó líquida. Estas especies transitan a través de la cámara evacuada y finalmente colisionan sobre una superficie sólida en la cual los átomos pierden su energía cinética quedando inmovilizados formando una película sobre el sustrato. Esto implica que para remover los átomos de la fuente original se puede utilizar calentamiento de la fuente o el bombardeo de la misma utilizando electrones, átomos, iones o fotones.

En los procedimientos de evaporación del tipo térmico, el material se calienta (fig.7.1) a temperaturas elevadas hasta alcanzar una presión de vapor suficientemente alta, de manera que una fracción apreciable de átomos o moléculas de superficie pasa al estado de vapor antes de condensarse formando una capa delgada. Uno de los métodos más comunes de calentamiento consiste en el paso de una corriente eléctrica a través del propio material o a través de un soporte adecuado.

Como técnica de deposición, la evaporación tiene indudables ventajas asociadas a la sencillez de montaje y a la posibilidad de evaporar materiales en forma simple (polvo, hilo, pastilla, etc.). Cuando se trata de materiales de bajo punto de fusión, lo cual constituye la mayor parte de las aplicaciones comerciales, la evaporación puede llevarse a cabo mediante equipos de diseño relativamente sencillos y de bajo costo. No obstante, en todos los casos la evaporación metálica requiere que el proceso se realice en vacío para evitar los problemas asociados a la oxidación en altas temperaturas del sustrato ó de la película depositada

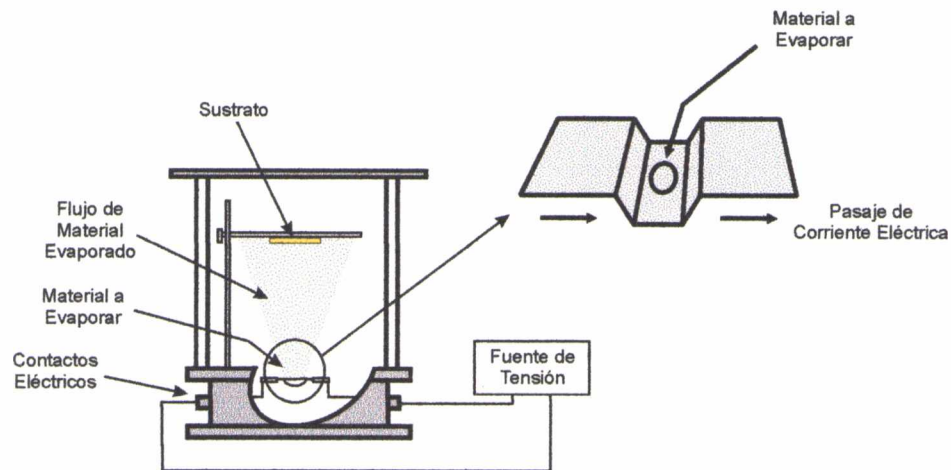


Figura 7.1. Esquema de la cámara de evaporación utilizada para preparar las películas metálicas mediante evaporación térmica en vacío.

La presión de vapor depende sensiblemente de la temperatura, lo cual hace que la velocidad de evaporación sea muy sensible a los cambios locales de temperatura, dificultando en muchos casos el control del proceso. Arbitrariamente, se elige como la temperatura de evaporación de un material, aquella para la cual la presión de vapor es 10–2 mbar. Bajo estas condiciones la velocidad de crecimiento del espesor de la película condensada es de 0,1–1 nm.s<sup>-1</sup>, lo cual resulta en tiempos razonables de deposición cuando se desean obtener recubrimientos de algunos cientos de nm de espesor.

Desde el punto de vista experimental, es preciso tener en cuenta diversos aspectos relacionados con el proceso de evaporación. La evaporación térmica se lleva a cabo generalmente con una presión residual de cámara,  $p$ , por debajo de los 10<sup>-4</sup> mbar. En estas condiciones, el recorrido libre medio de las partículas evaporadas es  $l > 50$  cm. Esto implica que  $l$  es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío, y por lo tanto las partículas evaporadas describen esencialmente trayectorias rectilíneas, sin colisiones en la fase gaseosa, hasta alcanzar el sustrato. Se dice entonces, en contraste con otros métodos, que la evaporación térmica es un proceso direccional, y solamente la superficie del sustrato que está “a la vista” de la fuente de evaporación queda recubierta. Debe considerarse además que en las condiciones óptimas de evaporación en vacío (10<sup>-6</sup> mbar), el tiempo para formar una monocapa de gas residual sobre cualquier superficie en el interior de la cámara es de 1 segundo (suponiendo que las moléculas del gas residual quedan adsorbidas). Esto implica que en el caso de la evaporación de metales altamente reactivos parte del material evaporado se

puede encontrar en un estado oxidado<sup>[7.7]</sup>. Otro hecho importante, que debe ser considerado en estos procesos, es la energía cinética media de los átomos evaporados,  $E_c$ . De acuerdo a la teoría cinética de los gases, esta energía está dada por:  $E_c = (3/2) kT_{evap}$ . Para las temperaturas típicas de evaporación (por ej: Au,  $T_{evap} = 1400^\circ\text{C}$ ), esta energía es muy baja, del orden de unos 0,2 eV, y por lo tanto mucho menor que la energía de enlace de los átomos de un material.

La evaporación metálica sobre SAMs ha sido un tópico de investigación considerablemente activo en la última década<sup>[7.8-7.24]</sup>. Uno de los intereses primarios de estas investigaciones se ha debido al hecho de que las SAMs han sido utilizadas como superficies orgánicas modelo para estudiar los fenómenos químicos que ocurren en los procesos de metalización de polímeros. También, el interés en estudiar la interacción de las SAMs con metales depositados desde fase vapor se debe al creciente desarrollo de la disciplina denominada comúnmente “*electrónica molecular*”<sup>[7.8, 7.15]</sup>. En este caso la evaporación metálica era llevada a cabo con el fin de construir los contactos eléctricos de los circuitos formados con las moléculas de la SAM. En el caso de la presente Tesis, el interés radica en extender los resultados de nano/micro moldeo y replicación obtenidos mediante electrodeposición metálica sobre “*templates*” recubiertos con SAMs a la evaporación térmica en vacío.

La evaporación metálica sobre SAMs ha sido extensivamente estudiada por los grupos de Alvin Czanderna<sup>[7.11]</sup> (National Renewable Energy Laboratory – USA) y David Allara<sup>[7.21-7.24]</sup> (Penn State University – USA). Estos autores han encontrado que el grupo funcional terminal de la monocapa autoensamblada juega un rol preponderante en las características que presenta la interface metal/SAM/metal. De acuerdo a la polaridad y a la naturaleza química del grupo terminal y las características del metal evaporado se pueden dar diferentes situaciones bajo las cuales se puede describir la interface. En el caso de grupos terminales con gran afinidad por el metal evaporado, la película depositada permanecerá sobre la SAM. Sin embargo, en el caso de que el metal evaporado posea poca afinidad por el grupo terminal, lo que se llevará a cabo es la paulatina difusión y/o penetración de los átomos evaporados a través de la SAM hasta llegar al sustrato o la re-emisión de los átomos depositados como consecuencia del bajo “*sticking*” de la superficie<sup>[7.11]</sup>. Al evaporar un metal sobre un sustrato modificado con SAMs existen diferentes posibilidades acerca de la evolución del sistema, metal/SAM/sustrato, tal como se muestra esquemáticamente en la fig. 7.2.

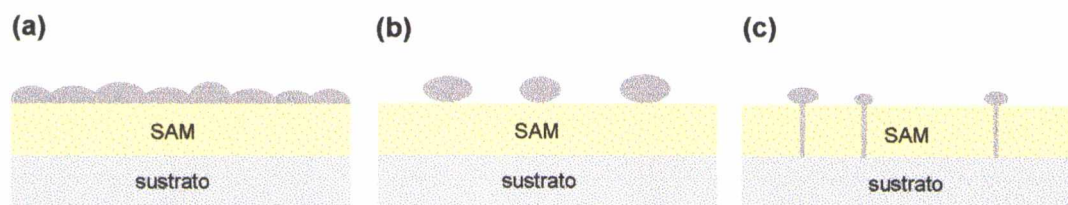


Figura 7.2. Esquema idealizado de la interface depósito/SAM/sustrato. (a) Fuerte interacción del grupo funcional terminal de la SAM con el material depositado, (b) Interacción débil entre el depósito y el grupo terminal de la SAM, (c) interacción sumamente débil entre el material depositado y el grupo terminal de la SAM.

Existe coincidencia en la literatura de que las características de la “interfase” sustrato/SAM/metal dependen casi exclusivamente de la naturaleza del grupo terminal de la monocapa autoensamblada<sup>[7.10-7.18]</sup>. En el caso de que el metal evaporado posea una elevada afinidad química por el grupo terminal de la SAM (por ej: Cu y -SH) éste es depositado en forma homogénea sobre la monocapa sin evidencia de penetración a través de la SAM (fig 7.2). Los metales evaporados que poseen una interacción débil con el grupo terminal de la SAM (por ej: Cu y -OH), al ser depositados sobre la SAM forman películas altamente irregulares como consecuencia de un mojado ineficiente de la superficie. Sin embargo, en estos casos tampoco se observa la penetración de la SAM por parte de los átomos evaporados (fig. 7.2b). Diferente es el caso de los metales evaporados que poseen una interacción muy débil con los grupos funcionales de la SAM. En estos casos se observa el efecto conjunto de la inhomogeneidad morfológica de la película evaporada y una considerable penetración de la SAM (fig. 7.2c). Mediante XPS y espectroscopia de iones dispersados (ISS) Herdt y Czanderna<sup>[7.11]</sup> estudiaron la interacción de metales nobles, tales como Au, Ag y Cu, con SAMs terminadas con diversos grupos funcionales. Uno de sus estudios más importantes mostró que estos metales difunden hacia la interface sustrato/SAM, en caso de que no se lleve a cabo ninguna reacción química entre el grupo terminal y el metal evaporado. La difusión hacia la interface SAM/sustrato ocurre generalmente en las primeras etapas de la deposición, o sea, en la adsorción inicial. También este efecto se ha observado en procesos de evaporación en donde el sustrato modificado inicialmente se encontraba enfriado y luego su temperatura era subsecuentemente elevaba. Este fenómeno de difusión se ha encontrado en una amplia variedad de películas metálicas depositadas y SAMs con diferentes terminaciones, tales como Cu depositado sobre SAMs terminadas en grupos -CN y -OH, Ag sobre SAMs

terminadas en grupos  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{COOH}$ , y Au sobre SAMs terminadas en grupos  $-\text{CH}_3$ . En el caso de la evaporación de Cu sobre SAMs terminadas en grupos  $-\text{COOCH}_3$  y  $-\text{COOH}$ , la reacción con el oxígeno superficial de la SAM suprime la difusión del Cu a través de ésta. Similarmente en el caso de Ag, depositada sobre SAMs de diferentes longitudes terminadas en  $-\text{COOH}$ , la interacción con los átomos de oxígeno de los grupos carboxílicos reduce considerablemente la velocidad de difusión a bajas temperaturas. Otra tendencia, comúnmente observada, es una disminución en la velocidad de difusión hacia la interface SAM/sustrato a medida que se incrementa el largo de la cadena carbonada y fuertes desviaciones del modo de crecimiento capa-a-capas una vez que es suprimida la difusión. La competencia entre la difusión de los metales nobles dentro de la SAM y la reacción de estos sobre las SAMs es consistente con los resultados obtenidos para estos metales sobre superficies poliméricas. La ausencia de crecimiento capa-a-capas, aún cuando el metal adsorbido no difunde dentro de la SAM es consistente con los resultados obtenidos en sistemas poliméricos.

Recientemente, algunos estudios han sido extendidos a la adsorción de metales más reactivos sobre las superficies de las SAMs con diferentes grupos terminales. Allara *et al.*<sup>[7.21]</sup> han estudiado la adsorción Ti sobre SAMs terminadas en grupos  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{COOCH}_3$ ,  $-\text{CN}$  y  $-\text{OH}$ . En este caso no se observó penetración en ninguna de las SAMs, probablemente debido a la fuerte interacción de Ti con todos los grupos terminales. De hecho, se han observado enlaces Ti-C cuando el Ti fue evaporado sobre grupos terminales relativamente inertes como los grupos  $-\text{CH}_3$ . Todos estos procesos de adsorción resultaron en una fuerte desviación del modo de crecimiento capa-a-capas. Es así que siguiendo los cambios en la energía de ligadura correspondientes al pico Ti 2p (en XPS) en función del cubrimiento, estos pudieron monitorear el crecimiento de islas metálicas. Como resultado se obtuvo que en el caso de los depósitos de Ti crecidos sobre SAMs terminadas en grupos  $-\text{CH}_3$  constituían islas de mayor tamaño que las crecidas en condiciones similares sobre SAM terminadas en grupos  $-\text{COOCH}_3$ . La difusión superficial del Ti fue utilizada para explicar la formación de islas de mayor tamaño sobre superficies menos reactivas. Se supone que el Ti difunde una determinada distancia sobre la superficie de la SAM luego de la adsorción. La difusión se lleva a cabo hasta que el Ti reacciona con un grupo terminal de la SAM o se incorpora a una isla metálica sobre la superficie de la SAM. Puesto que las superficies terminadas en grupos  $-\text{CH}_3$  son menos reactivas que las superficie terminadas en  $-\text{COOCH}_3$ , el Ti puede difundir

una mayor distancia antes de reaccionar con los grupos  $-\text{CH}_3$ . Como consecuencia de esto, existirá una menor cantidad de sitios de nucleación para el crecimiento de islas. Estos mismos efectos se han evidenciado en la metalización con Cu de superficies poliméricas de poliariéter fluoradas. Du *et al.*<sup>[7.24, 7.25]</sup> observaron que la morfología del depósito y el tamaño de las islas depositadas dependía del método de deposición. En el caso de las películas de Cu depositadas mediante pulverización catódica (*sputtering*), estos observaron la presencia de islas más pequeñas que las obtenidas mediante evaporación. Este comportamiento fue interpretado en base a la posibilidad de que el proceso de *sputtering* genere sitios defectuosos en la superficie del polímero de manera que estos actúen como sitios de nucleación. En el caso del Cu evaporado, las islas observadas fueron de mayor extensión aunque en menor densidad debido al menor número de sitios de nucleación.

La difusión dentro de la SAM fue también estudiada mediante múltiples técnicas experimentales para el caso del Al evaporado sobre SAMs terminadas en  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{COCH}_3$ ,  $-\text{COOCH}_3$ . Estos estudios sugieren que a bajos cubrimientos de Al sobre una superficie metilada, los átomos metálicos pueden difundir a través de la SAM y reaccionar con el Au o a la cabeza azufrada. Un mecanismo para describir la penetración del Al a través de la SAM fue propuesto por Garrison *et al.*<sup>[7.27, 7.28]</sup>. Estos propusieron que la movilidad de las cabezas azufradas de la SAM es lo suficientemente grande como para generar huecos a través de los cuales puedan acomodarse los átomos de Al. Si se encuentra presente un átomo de Al difundiendo en la SAM, este puede penetrar el volumen libre, reaccionar con el azufre y reducir la movilidad de la correspondiente cabeza azufrada con la cadena carbonada. Es así que se esperaba que la penetración saturara con un cubrimiento cercano a la monocapa, cuando todas las cabezas azufradas de los grupos tiol no poseen ya suficiente movilidad para generar vacancias y permitir la penetración y el acomodamiento del aluminio. Consistentemente con esta teoría, se ha encontrado que luego de la adsorción de una monocapa de Al, el metal se deposita encima de la SAM<sup>[7.22]</sup>.

Con estos conocimientos previos, se llevaron a cabo diversos experimentos de evaporación metálica sobre sustratos nanoestructurados modificados con monocapas autoensambladas. El sustrato utilizado en estos casos fue una superficie autoorganizada de Si nanoestructurada (fig. 7.3) mediante bombardeo con iones  $\text{Ar}^+$  (fig. 7.3). La preparación de las muestras nanoestructuradas de Si se llevó a cabo en el Departamento de Física e Ingeniería de Superficies del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid<sup>[7.29]</sup>.



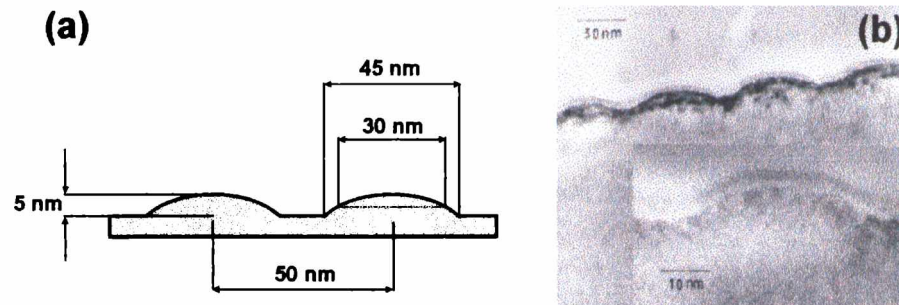


Figura 7.3. (a) Esquema de la vista lateral de la superficie de SiO<sub>2</sub>/Si nanoestructurada, en donde se detallan las dimensiones características de las nanoestructuras. (b) Imagen TEM de la superficie nanoestructurada de SiO<sub>2</sub>/Si [cortesía de M. Varela y C. Ballesteros (Universidad Carlos III de Madrid)].

Los sustratos nanoestructurados (fig.7.4a) fueron tratados químicamente con solución piraña (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) durante veinte minutos. Si bien la exposición del sustrato de Si al aire promueve la generación de SiO<sub>2</sub> nativo, en muchos casos esta película puede ser defectuosa. De este modo, mediante el tratamiento químico, se forma una película homogénea de SiO<sub>2</sub> sobre la superficie de Si. Luego, una vez enjuagado y seco, el sustrato de Si es sumergido durante 30 minutos en una solución 7 mM de octadeciltriclorosilano (OTS) en hexano (fig.7.4b). Luego, la superficie derivatizada fue tratada con ultrasonido en hexano puro de manera de remover las moléculas de OTS que pudieran haber quedado fisisorbidas.

Los sustratos derivatizados con el OTS posteriormente se introdujeron en la cámara de una evaporadora Edwards (fig.7.1) llevándose a cabo la metalización mediante el calentamiento de una película metálica de aproximadamente 100 nm (fig.7.4c). Los metales utilizados en la evaporaciones fueron Au, Cu y Al, dado que existe una variada información en la literatura acerca de la evaporación de estos sobre SAMs<sup>[7.11]</sup>.

Una vez finalizada la metalización del Si y con el fin de reforzar las propiedades mecánicas de las películas metálicas evaporadas, se electrodepositó una película de Cu de 10 μm de espesor (fig. 7.4d). Luego, la película evaporada “reforzada” fue retirada (“delaminada”) fácilmente de la superficie nanoestructurada de Si mediante la utilización de una pinza pequeña, como las que se utilizan frecuentemente para manipular piezas frágiles y pequeñas, o bien, utilizando una cinta adhesiva (fig. 7.4e).

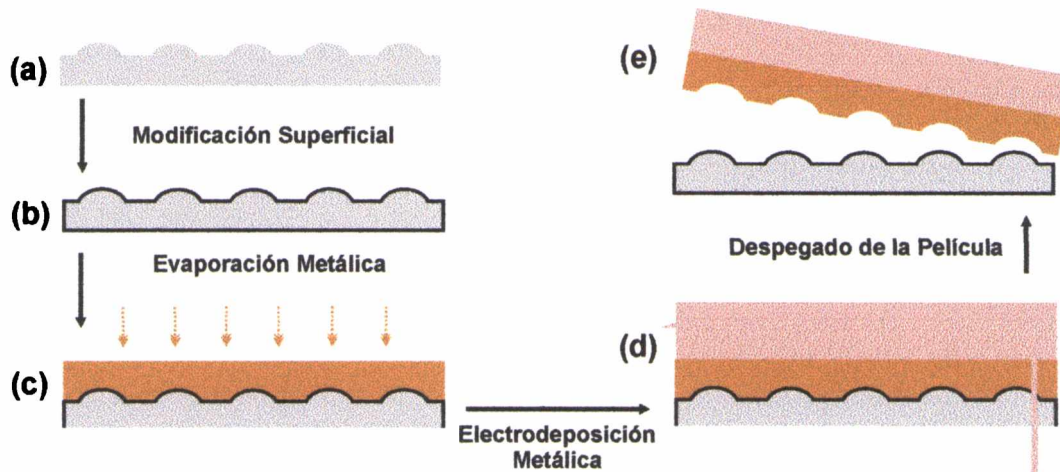


Figure 7.4. Esquema del procedimiento utilizado para nanomoldear las películas evaporadas. Inicialmente la superficie nanoestructurada de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (a) es modificada con una SAM de OTS (b). Sobre esa superficie modificada se evapora (c) una película metálica de 200. Luego, se electrodeposita (d) una película de  $\text{Cu}$  de 10  $\mu\text{m}$  de espesor para mejorar las propiedades mecánicas de la película evaporada. Finalmente, la película es removida mecánicamente (e).

En esta etapa, se evidencia claramente el rol que desempeña la SAM de OTS como recubrimiento antiadherente. Como es sabido, existen muchos metales (por ej: el  $\text{Au}$ ) que presentan una baja adherencia al  $\text{Si}$  cuando son evaporados sobre este, sin embargo la presencia de la SAM posibilita un proceso de despegado de la película mucho más eficiente que en ausencia de ésta. En particular, en el caso del  $\text{Au}$ , a pesar de ser fácilmente despegado del sustrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , el proceso de nanomoldeo es mucho más deficiente en ausencia de la SAM de OTS. El efecto antiadherente de la SAM es decisivo en el caso del delaminado de metales (por ej: el  $\text{Cu}$ ) con mucha más afinidad por el  $\text{Si}$ .

Una vez despegada, la superficie de la película evaporada que está en contacto con la superficie de  $\text{Si}$  fue caracterizada mediante AFM. En la figura 7.5 puede observarse como los nanodots de  $\text{Si}$  modificado con la SAM de OTS han sido utilizados con éxito para moldear nanocavidades en la película de  $\text{Au}$  evaporada.

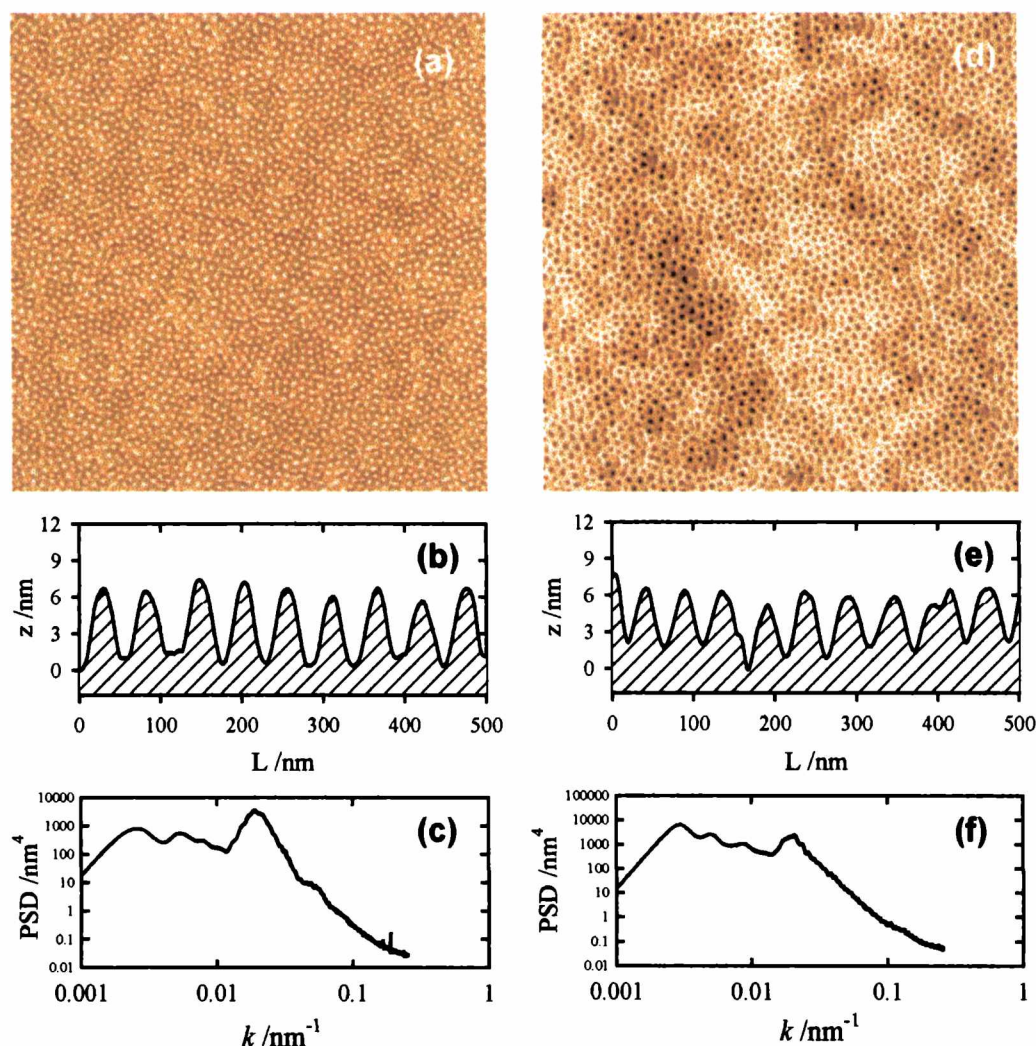


Figura 7.5. (a) Imágen AFM ( $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ) de la superficie nanoestructurada de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . (b) Sección transversal de la superficie nanoestructurada de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . (c) Representación de la densidad espectral de potencia (PSD) de la superficie nanoestructurada de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . (d) Imágen de AFM ( $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ) de la superficie nanomoldeada de Au. (e) Sección transversal de la superficie nanomoldeada de Au. (f) Representación de la densidad espectral de potencia (PSD) de la superficie de Au nanomoldeada.

De manera conjunta con el análisis de la sección transversal, que cuantifica la altura ó profundidad,  $h$ , y el diámetro  $d$  de las nanoestructuras, se utilizó la densidad espectral de potencia. Esta proporciona información acerca del “orden bidimensional” presente en la superficie siendo posible estimar en términos cuantitativos la calidad del moldeo en la nanoescala. En la figura 7.5a puede observarse la superficie nanoestructurada de Si, cuya superficie esta conformada por un arreglo de “nanodots” de  $d = 46 \pm 3 \text{ nm}$  y  $h = 6 \pm 1 \text{ nm}$ , separados entre sí a una distancia de  $52 \pm 4 \text{ nm}$ . Un análisis similar sobre la superficie

nanoestructurada de Au muestra que ésta está formada por nanocavidades de  $d = 48 \pm 4$  nm y  $h = 5 \pm 2$  nm. Esto implica que la superficie moldeada de Au presenta ligeras diferencias con respecto al valor esperado para las nanocavidades en Au ( $d = 46$  y  $h = 6$ ). En particular, la ligera pérdida de altura de la nanoestructura moldeada podría deberse a la relajación de la superficie metálica como consecuencia de la difusión superficial

Por otra parte, debe considerarse que, en general, los tamaños de grano de las películas evaporadas son de algunos nanómetros (5–10nm). Como consecuencia de esto, las longitudes características de la nanoestructura moldeada son del mismo orden de magnitud que los “bloques de construcción” con los cuales se quiere construir el molde (fig. 7.6). Por ejemplo, el diámetro de una grano de Au es  $\sim 10$ nm y la nanoestructura que se desea recubrir conformalmente con la película de Au posee una altura de 6 nm. Bajo este esquema se podría considerar el proceso de moldeo en la nanoescala como satisfactorio, sin dejar de considerar que el tamaño de grano de la película evaporada constituye una de las dimensiones críticas del proceso de moldeo.

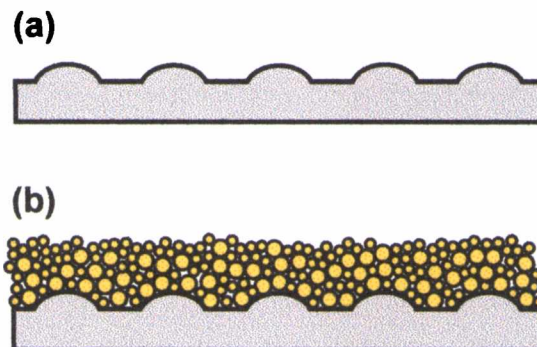


Figura 7.6. Esquema describiendo la importancia del tamaño de grano del depósito al evaporar sobre superficies nanoestructuradas (a) con la finalidad de obtener películas que recubran uniformemente el sustrato (b).

El análisis de los espectros de densidad de potencia (PSD) muestra que durante el proceso de moldeo el orden bidimensional disminuye sólo ligeramente, o sea hay una menor correlación espacial entre las nanoestructuras que conforman la superficie. Esto puede apreciarse claramente puesto que el máximo de la PSD de la superficie de Au es mucho menos pronunciado que la de Si. Sin embargo, a pesar de que posee un menor orden superficial, la distancia media entre nanocavidades es  $51 \pm 4$  nm de la muestra moldeada es prácticamente



la misma que la distancia *dot-dot* (52 nm) de la muestra original. Esta ligera variación en correlación espacial en la superficie moldeada puede deberse a que por efectos secundarios ocurridos durante o después de la evaporación en el material depositado (por ej: efectos de capilaridad), la muestra evaporada presenta una cierta rugosidad característica.

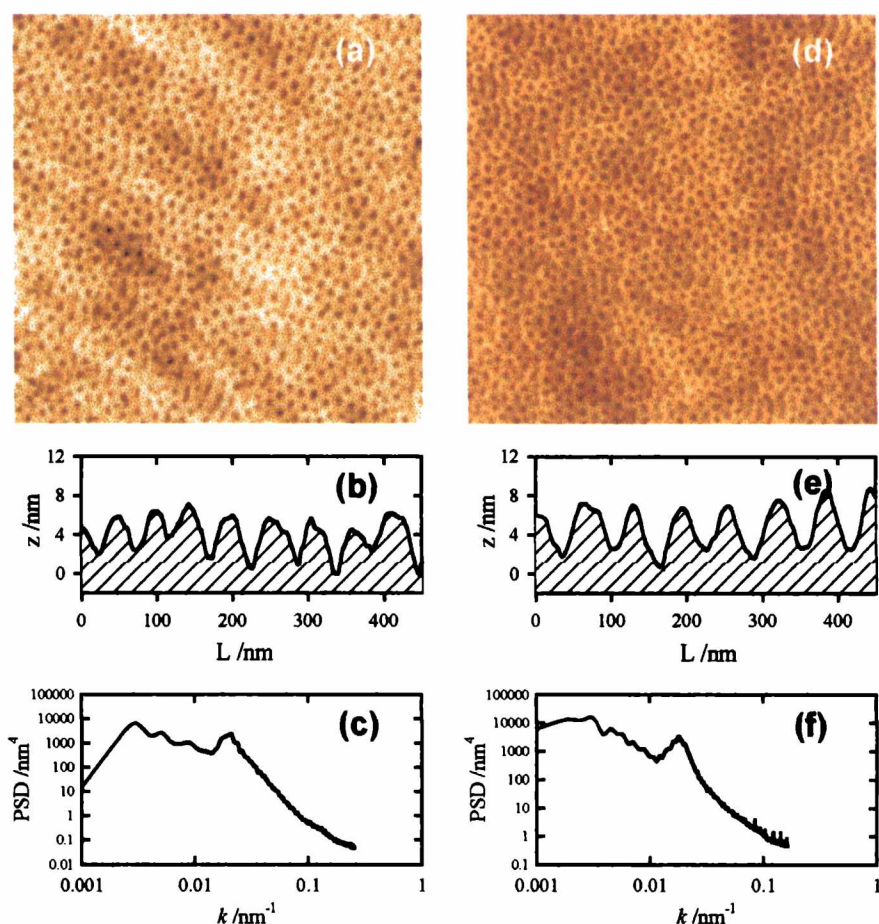


Figura 7.7. (a) Imagen AFM ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) de la superficie nanoestructurada de Al obtenida mediante evaporación + moldeo, (b) Sección transversal de la superficie nanoestructurada de Al. (c) Densidad espectral de potencia (PSD) de la superficie nanoestructurada de Al. (d) Imagen AFM ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) de la superficie nanoestructurada de Cu obtenida mediante evaporación + moldeo. (e) Sección transversal de la superficie nanoestructurada de Cu (f) Densidad espectral de potencia (PSD) de la superficie nanoestructurada de Cu.

El mismo proceso de moldeo de la película evaporada se llevó a cabo metalizando con Al y Cu, en vez de Au (fig. 7.7). La superficie nanoestructurada de Al (fig 7.7a) obtenida estuvo formada por nanocavidades de  $h = 5 \pm 2 \text{ nm}$  y  $d = 48 \pm 4 \text{ nm}$  con una distancia de  $54 \pm$

4 nm entre cavidades. En el caso de la superficie de Cu (fig. 7.7d), las dimensiones de las nanocavidades moldeadas fueron  $h = 5 \pm 2\text{nm}$  y  $d = 47 \pm 5\text{nm}$ . Siendo además la distancia entre cavidades de  $56 \pm 5\text{ nm}$ , un distancia similar a las obtenidos en las películas de Au y Al.

Nuevamente, al igual que el caso de la estabilidad electroquímica durante los experimentos de electrodeposición, en el caso de la evaporación metálica existen diversos factores que muchas veces pueden condicionar la capacidad de las monocapas para actuar como recubrimientos moleculares antiadherentes. Un detalle importante es el aumento de la temperatura del sustrato a lo largo de la evaporación. En ciertos casos la contribución al calentamiento del sustrato por parte de la radiación proveniente de la fuente de evaporación puede promover severos daños a la monocapa autoensamblada, y más aún cuando se intenta emplear un metal que requiere altas temperaturas de evaporación. Maboudian *et al.*<sup>[7.30]</sup> han estudiado el comportamiento térmico de SAMs de alquilsilanos encontrando que estos se degradan a temperaturas cercanas a los 400 °C. Durante los experimentos de evaporación de Al, realizados en la presente Tesis, se encontró que este era un detalle crucial puesto que en muchos casos la película evaporada no era factible de ser “*delaminada*” de la superficie nanoestructurada como consecuencia de que la SAM estaba dañada o había sido desorbida por efecto de la temperatura. Una manera de evitar este inconveniente es alejar el sustrato de la fuente de evaporación, ó en su defecto refrigerar el sustrato en el transcurso de la misma.

Tal como se comentó anteriormente, los resultados presentados en las figuras 7.5 y 7.7 demuestran la capacidad de las SAMs de silanos para ser utilizadas en procesos de moldeo en la nanoescala. Obviamente, esto es como consecuencia de la contribución conjunta de las propiedades antiadherentes de las SAMs y la morfología y el tamaño de grano de la película evaporada que permite recubrir uniformemente al sustrato desde las primeras etapas (fig. 7.6). Una vez obtenida la superficie metálica estructurada con nanocavidades, el siguiente desafío es determinar si ésta puede ser utilizada como nanomolde para replicar la superficie original de Si nanoestructurado. Con este fin, superficies nanoestructuradas de Au (fig.7.5d) fueron derivatizadas con SAMs de dodecanotiol. Luego, sobre estas superficies nanoestructuradas de Au se llevaron a cabo los experimentos de evaporación de manera similar a las realizadas previamente sobre la superficie nanoestructurada de Si/SiO<sub>2</sub>. En este caso el efecto de la temperatura es mucho más importante debido a que las SAMs de

alcanotioles sobre superficies metálicas son desorbidas con facilidad por encima de los 100°C, sufriendo además transiciones orden–desorden por debajo de esta temperatura<sup>[7.31]</sup>.

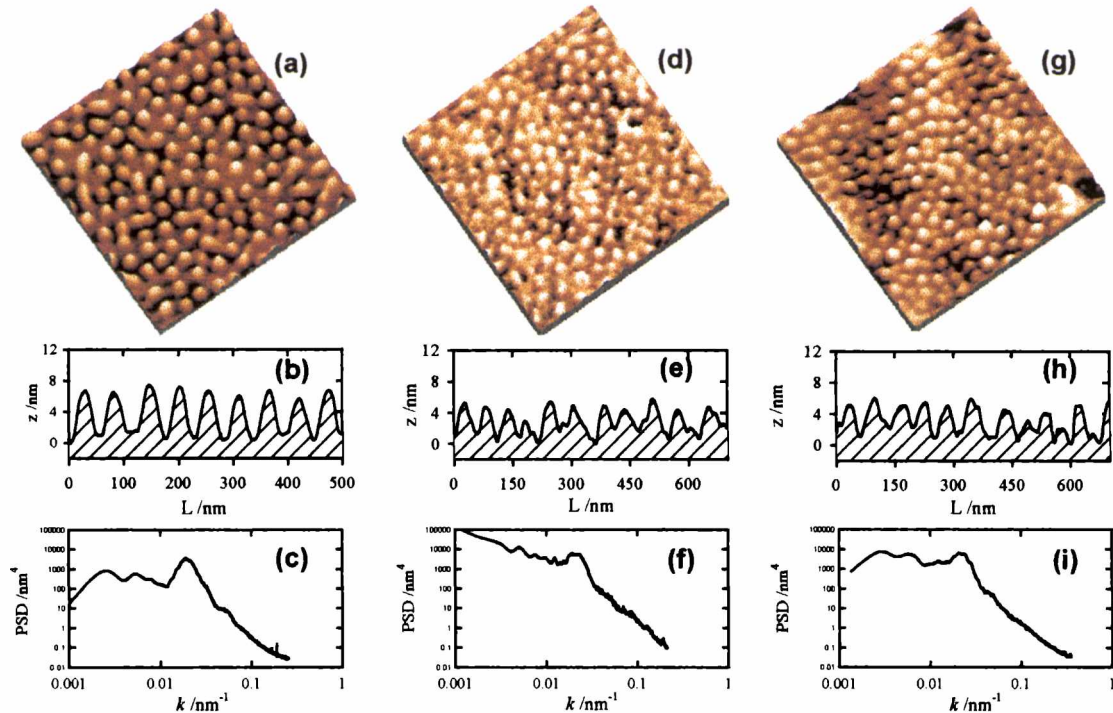


Figura 7.8. (a) Imagen AFM (800 x 800 nm<sup>2</sup>) de la superficie nanoestructurada de SiO<sub>2</sub>/Si utilizada como “master” (b) Sección transversal de la superficie nanoestructurada de SiO<sub>2</sub>/Si.(c) Densidad espectral de potencia (PSD) de la superficie nanoestructurada de SiO<sub>2</sub>/Si. (d) Imagen AFM (800 x 800 nm<sup>2</sup>) de la superficie nanoestructurada “replicada” de Au obtenida a través de la evaporación sobre moldes nanoestructurados.(e) Sección transversal de la superficie “replicada” de Au, (f) Densidad espectral de potencia (PSD) de la superficie nanoestructurada de Au.(g) Imagen AFM (800 x 800 nm<sup>2</sup>) de la superficie nanoestructurada “replicada” de Cu obtenida a través de la evaporación sobre moldes nanoestructurados.(h) Sección transversal de la superficie “replicada” de Cu. (i) Densidad espectral de potencia (PSD) de la superficie nanoestructurada de Cu.

Sin embargo, las películas evaporadas de Au y Cu depositadas sobre el sustrato nanoestructurado de Au pudieron ser separadas de la superficie “molde”, luego de electrodepositar sobre éstas una película de Cu de 10 μm de espesor con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de las películas evaporadas. Las imágenes de AFM muestran que las superficies de Au y Cu son réplicas de la superficie original de SiO<sub>2</sub>/Si (fig. 7.8). El simple análisis visual de las imágenes de AFM muestra la calidad del proceso de replicación. Tanto los *dots* de Au (fig. 7.8d) como los de Cu (fig 7.8g) poseen dimensiones características  $h = 5 \pm 2 \text{ nm}$  y  $d = 48 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ . En el caso de las réplicas metálicas el diámetro de las nanoestructuras replicadas es sólo ligeramente mayor tanto al valor esperado ( $d = 46 \pm 3 \text{ nm}$ ). El ensanchamiento del máximo de la PSD evidencia que nuevamente se ha perdido orden

bidimensional. Lo cual es comprensible si se considera que la replicación representa dos etapas de moldeo consecutivas. No obstante, a pesar de la menor correlación espacial entre las nanoestructuras, la PSD (fig. 7.8) igualmente presenta un máximo definido asociado a una distancia entre *dots* de  $48 \pm 4$  nm y  $50 \pm 4$  nm para el Cu y el Au, respectivamente.

Nuevamente debe destacarse el rol determinante del tamaño de grano en la fidelidad del proceso de nanoreplicación. En la figura 7.9 claramente puede observarse como cada *dot* de Au ó de Cu está constituido por un “*racimo*” de granos de aproximadamente 7–10 nm de diámetro del material depositado.

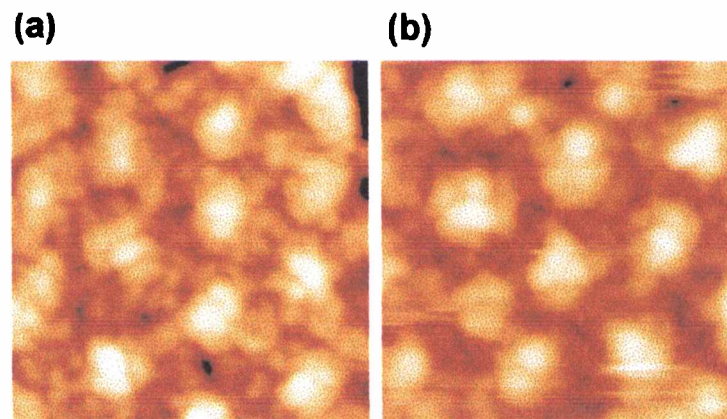


Figura 7.9. Imágenes AFM ( $250 \times 250$  nm<sup>2</sup>) de los “nanodots” de (a) Au y (b) Cu obtenidos mediante replicación de la superficie original de SiO<sub>2</sub>/Si a través de procesos consecutivos de evaporación-moldeo → evaporación-replicación.

Un detalle importante concerniente al proceso de moldeo está asociado a estado final del molde luego de retirar la película moldeada. Tal como se comentó anteriormente, cuando los átomos evaporados poseen una afinidad limitada por los grupos terminales de la SAM, como lo es el caso del Cu con los grupos  $-CH_3$ , estos tienden a difundir hacia el sustrato ó penetrar la SAM a través de los defectos de ésta.



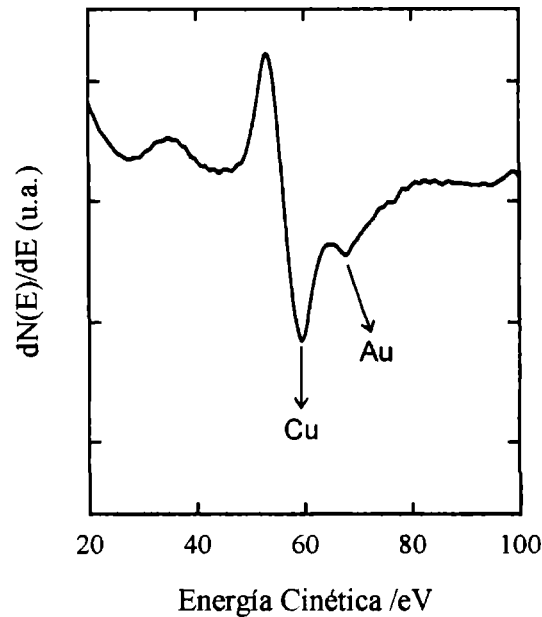


Figura 7.10. Espectro de electrones Auger de una superficie de Cu sobre la cual se depositaron y se delaminaron 100 nm de Au, de acuerdo al procedimiento descrito en la fig 7.4. En el espectro se indican las señales correspondientes a las transiciones Auger de Cu (MVV, 61 eV) y Au (NVV, 69 eV). El contenido de Au en la superficie de Cu es cercano al 5%.

La figura 7.10 muestra el espectro de electrones Auger de una superficie de Cu, modificada con una SAM de dodecanotiol, sobre la cual se evaporó y se delaminó una película de Au. En el espectro puede apreciarse la presencia de Au a través de la señal Auger localizada a 69 eV correspondiente a una transición Auger NVV del Au. De la relación de señales del Cu (MVV, 61 eV) y del Au (NVV, 69 eV) se determinó que la cantidad de Au remanente en la superficie de Cu luego de retirar la película evaporada es cercana al 5%. Esto indica que la difusión de los átomos evaporados a través de los defectos de la SAM probablemente sea uno de los factores más sensibles que limite el número de veces que un determinado nanomolde pueda ser utilizado, en caso de que éstos modifique la nanomorfología del “*template*”.

## 7.2. Micromoldeo de superficies cerámicas depositadas mediante pulverización catódica reactiva (“sputtering” reactivo).

Los materiales comúnmente utilizados en microingeniería son el silicio, los plásticos, y algunos metales. Sin embargo, el uso de materiales cerámicos en el desarrollo de nuevas tecnologías de microsistemas es de sumo interés puesto que los materiales cerámicos poseen una muy buena estabilidad mecánica, resistencia térmica y química y en ciertos casos presentan propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de gran interés tecnológico<sup>[7.32-7.34]</sup>. No obstante, los microcomponentes cerámicos no son frecuentemente empleados debido al alto costo de su producción en gran escala. Mayormente, los esfuerzos para estructurar materiales duros ó cerámicos se han realizado en la escala micrométrica a través de técnicas litográficas duras, tales como la erosión con láseres<sup>[7.34]</sup> o con haces de iones enfocados<sup>[7.35]</sup>. También se ha recurrido a la implementación de las técnicas litográficas blandas (“*soft lithography*”)<sup>[7.36-7.39]</sup> con el fin de obtener estructuras cerámicas mediante el moldeo de precursores cerámicos sol-gel ó en algunos casos mediante el moldeo de suspensiones de partículas cerámicas que luego son consolidadas. Al igual que en el caso de las técnicas litográficas duras, la implementación de técnicas litográficas blandas ha sido llevada a cabo en su mayor extensión en la escala de varias decenas de micrones.

En particular, la posibilidad de diseñar una estrategia para transferir un patrón topográfico a una superficie cerámica dura a través de una técnica sencilla, rápida y económica, implicaría un impacto considerable en diversos campos tecnológicos. Tal es el caso de las superficies cerámicas estructuradas en la escala submicrométrica, las cuales han demostrado ser una prometedora alternativa para reemplazar los tradicionales *stamps* de Ni utilizados en la fabricación en serie de discos compactos<sup>[7.40]</sup>. La industria de los discos compactos (CDs) y los discos digitales versátiles (DVDs) ha demostrado ser una industria floreciente con enormes perspectivas para los próximos años. Como un ejemplo ilustrativo se podría mencionar que, en el año 1997, se produjeron  $1,6 \cdot 10^9$  unidades (CDs +DVDs) para satisfacer las demandas del mercado estadounidense. Siendo éste un mercado que se encuentra en continuo crecimiento, considerando que la demanda del mercado de CDs + DVDs de los Estados Unidos fue de  $4,3 \cdot 10^9$  unidades durante el año 2003. En la actualidad, la industria de la fabricación de CDs y DVDs involucra, a nivel mundial, la producción de  $1,2 \cdot 10^{10}$  unidades, de acuerdo a información suministrada por la *Internacional Recording Media Association* (IRMA). En la fabricación de estos dispositivos se utilizan *stamps* de Ni, cuyo costo de fabricación oscila entre los 400 y 800 U\$, siendo su tiempo de vida útil de aproximadamente 3000 ciclos de impresión, o sea la fabricación de 3000 unidades. Este

tiempo de vida útil se ve afectado por el notorio desgaste que sufre la superficie metálica del *stamp* a lo largo de los consecutivos ciclos de *imprinting* sobre la matriz polimérica de policarbonato. Tal como puede desprenderse de este hecho, el tiempo de vida útil de estas superficies microestructuradas podría verse modificado en caso de utilizar *stamps* fabricados en otros materiales de mayor dureza, tales como los cerámicos.

Al igual que anteriormente se extendieron los resultados obtenidos en el micro- y nanomoldeo electroquímico a la nanoestructuración de películas metálicas depositadas por evaporación térmica, en este caso se estudiará la posibilidad de extender la técnica de micro- nanomoldeo y replicación a materiales cerámicos depositados mediante “*sputtering reactivo*”. Esta técnica ha demostrado una gran potencialidad para crecer películas de materiales cerámicos. Las ventajas asociadas a la utilización de las técnicas de “*sputtering*” están relacionadas a que: son técnicas de deposición a baja temperatura, poseen la versatilidad suficiente para depositar multicapas de materiales de diversa naturaleza y es sencillo depositar compuestos con una composición definida<sup>[7.41]</sup>.

La técnica de “*sputtering*” difiere fundamentalmente de la evaporación en la cinética del proceso de emisión de las partículas. En las técnicas basadas en la evaporación, los átomos son emitidos térmicamente mediante el calentamiento de una región macroscópica de un determinado material hasta el punto de fusión. Un evento de *sputtering* ocurre cuando una partícula energética impacta una superficie, la cual se la denomina “blanco”. La partícula incidente generalmente es un ion de un gas inerte. No obstante, cualquier ion, átomo ó molécula puede ser utilizada si tiene la energía suficiente. El impacto de la partícula energética sobre la superficie produce la dislocación de uno o más átomos superficiales. Estos átomos dislocados, que poseen, una considerable energía cinética, se mueven hacia el interior del material promoviendo dislocaciones adicionales de átomos. Este procedimiento continúa hasta que la energía cinética inicial es dispersada entre un cierto número de átomos y la energía cinética residual es insuficiente para dislocar más átomos. Con el tiempo, la energía remanente es adsorbida como fonones y como consecuencia de esto la temperatura del blanco se ve incrementada. Durante este proceso de colisiones multiatómicas, los átomos cercanos a la superficie pueden ser dislocados con suficiente energía como para superar la energía de ligadura y de esta manera ser emitidos desde el blanco<sup>[7.6]</sup>. Estos átomos emitidos luego se depositan sobre otra superficie ó sustrato, llamando a este proceso “*sputtering*”. En la figura 7.11 se representa un esquema de la descarga eléctrica en un sistema de “*sputtering*”.

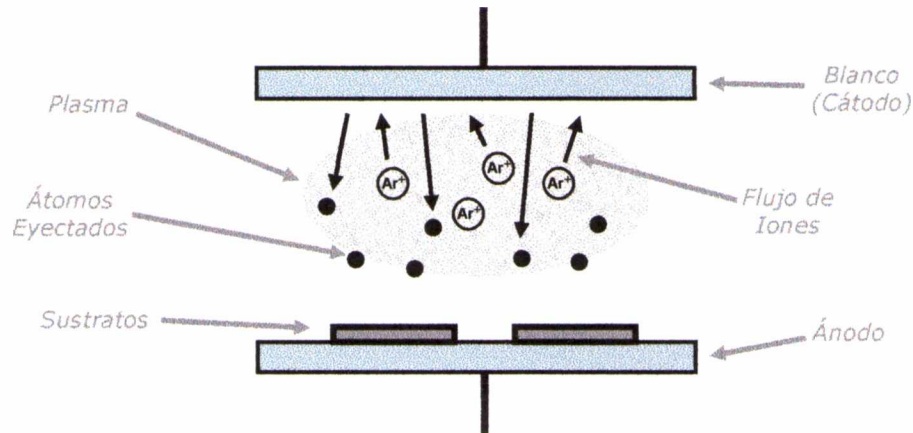


Figura 7.11. Esquema simplificado de los procesos comúnmente llevados a cabo en la cámara de “*sputtering*” durante el proceso de deposición.

El electrodo superior está conectado al terminal negativo de la fuente de alimentación, el cual actúa como cátodo de la descarga eléctrica, y está formado por el material a evaporar. Este cátodo, está sometido al bombardeo intenso de los iones positivos de la descarga una vez que son acelerados desde el plasma como consecuencia de la caída de potencial asociada a la funda del plasma. El bombardeo de los iones no sólo produce el efecto de *sputtering* sino que además produce la emisión de electrones secundarios que son acelerados hacia el plasma. Una vez en el plasma, estos electrones tienen energía suficiente para producir nuevos iones mediante procesos de ionización en cascada por impacto con los átomos del gas, compensando la pérdida de carga producida por colisiones de las especies cargadas en las paredes de la cámara de vacío y en los electrodos. La aplicación de un campo magnético externo permite aumentar considerablemente la velocidad de pulverización, lo que ha dado lugar a un uso muy extendido dentro de las tecnologías de las capas delgadas. Una de las grandes ventajas del *sputtering* magnetrón es la posibilidad de aislar el porta-sustratos de la región de descarga, lo cual reduce la radiación de alta energía del plasma sobre los sustratos.

Una de las formas del “*sputtering*” consiste en pulverizar el metal en presencia de un gas reactivo. Esta técnica es conocida como “*sputtering* reactivo”. Sin embargo, la atmósfera del gas reactivo cambia las condiciones de descarga, ya que el gas interactúa no solo con el material pulverizado que se condensa sobre los sustratos sino también en la superficie del

blanco<sup>[7.6]</sup>. A pesar de que el control del proceso de “*sputtering* reactivo” puede ser complejo, la técnica ha demostrado ser sumamente valiosa para la preparación de películas delgadas de una gran variedad de compuestos, tales como nitruros, óxidos ó carburos<sup>[7.7]</sup>.

Tal como se comentó anteriormente, en los últimos años ha habido una creciente motivación en el desarrollo de técnicas para fabricar superficies duras de topografía controlada, siendo la razón fundamental de esta motivación la preparación de “*stamps*” para la fabricación de CDs y DVDs. Sin embargo en la última década, con el advenimiento de las técnicas de “*nanoimprinting*”<sup>[7.42,7.43]</sup> ha surgido un enorme interés en la síntesis de superficies duras estructuradas en la escala nanométrica. En la presente sección se discutirán los resultados obtenidos al aplicar las SAMs como recubrimientos antiadherentes en procesos de micro- y nanomoldeo de materiales cerámicos duros depositados por “*sputtering*” reactivo.

Los materiales cerámicos fueron depositados por “*sputtering*” reactivo magnetrón en el Departamento de Física e Ingeniería de Superficies del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid<sup>[7.44, 7.45]</sup>. Los materiales fueron nitruro de titanio (TiN) y nitruro de aluminio (AlN), ambos de amplio interés tecnológico en diversas aplicaciones tales como herramientas de imprinting ó los dispositivos fotónicos y electroópticos. Se utilizó una cámara de deposición de forma cilíndrica de 40 cm de diámetro y 45 cm de largo, rodeada por una camisa refrigerante. Los gases, Ar y N<sub>2</sub>, fueron introducidos en la cámara a través de reguladores de flujo separados. El sistema de vacío consistía en una bomba mecánica y una bomba turbomolecular. La presión base de trabajo fue de 10<sup>-6</sup> mbar. Al igual que en la electrodeposición y la evaporación metálica, en el caso del “*sputtering reactivo*” existen ciertas condiciones de deposición que pueden afectar severamente la integridad del recubrimiento molecular antiadherente. Una de las mayores limitaciones para extender la estrategia de micro/nanomoldeo a esta técnica de deposición yace en el alto contenido energético de las especies que llegan al sustrato. En los últimos años se ha comenzado a estudiar la interacción de SAMs con partículas energéticas de diferente naturaleza<sup>[7.46-7.51]</sup>. En general, se ha observado que la colisión de especies conteniendo energías mayores a 10–15eV en altas dosis produce un rápido deterioro de la SAM. Chenakin *et al.*<sup>[7.48, 7.49]</sup> han estudiado la interacción de diferentes SAMs sobre Ag con iones He<sup>+</sup>. Estos encontraron que la irradiación de SAMs de hexadecanotiolato con haces de iones He<sup>+</sup> de 800 eV de energía produce un rápida degradación de la estructura molecular. La etapa inicial está dominada por la alta

velocidad de fragmentación de las cadenas hidrocarbonadas y la formación de dobles enlaces C=C. Esta degradación de la SAM aumenta notoriamente con la dosis. Una segunda etapa de degradación involucra la ruptura del enlace Ag-S y la eyección de especies azufradas. Esto ocurre cuando la energía de los iones incidentes se encuentra en el rango de energías de 800–1900 eV. Por otra parte, estos mismos autores, han estudiado el efecto del sustrato en la degradación de la SAM, observando que sobre el Au(111) es mucho mayor la eficiencia en la degradación de la película autoensamblada que sobre la Ag(111). Esto implica que las SAMs sobre Au(111) se tornan sumamente sensibles a la irradiación pudiendo ser dañadas severamente, en mucha mayor extensión que la misma monocapa en Ag(111). Sin embargo, también existe la posibilidad de degradar las monocapas colisionando especies altamente reactivas que posean unos pocos eV de energía. Jacobs *et al.*<sup>[7.46]</sup> han estudiado la interacción de O<sup>+</sup> de 5 eV con SAMs de decanotiol, observando una rápida degradación de la cadena carbonada, aun en bajas. Aproximadamente, 4 átomos de C son removidos cuando un ion O<sup>+</sup> colisiona contra la SAM. El comportamiento es diferente cuando especies poco reactivas de baja energía colisionan contra la SAM. Existen diversos estudios teóricos y experimentales que han demostrado que una SAM de hexadecanotiolato protege al sustrato de colisiones energéticas puesto que la SAM actúa como un baño térmico que disipa eficientemente la energía cinética de los iones que colisionan sobre ella. Es así que las especies que colisionan con la SAM son “*termalizadas*” como consecuencia de la transferencia de energía de la partícula a la SAM<sup>[7.51]</sup>. En general, se denomina *termalización* a la transferencia de energía ocurrida a través de las colisiones entre especies. De este modo, la energía transferida a la SAM es redistribuida en los diferentes modos de vibración, estiramiento y deformación de las moléculas que conforman la monocapa. En congruencia con esto, se han reportado estudios pormenorizados donde se revela la marcada influencia de la masa de las moléculas que forman la SAM en la dinámica de transferencia de energía en colisiones gas-superficie.

Tal como es sabido, las propiedades de las películas depositadas dependen considerablemente de la temperatura del sustrato como así también de la composición y de la energía del flujo de partículas que le llegan. En particular, la energía de las partículas afecta diferentes procesos, los cuales son importantes para la composición y la microestructura de la película formada. Estos procesos involucran la movilidad superficial de las partículas depositadas o en algunos casos la movilidad de átomos del sustrato como consecuencia de las colisiones o *re-sputtering* de los átomos de la película depositada.

Durante los experimentos realizados en la presente Tesis, el TiN se depositó utilizando las condiciones que normalmente se emplean para obtener películas duras<sup>[7.44,7.45]</sup>. Para tal fin se utilizó un flujo de gases de 11 sccm (centímetros cúbicos de gas en condiciones estándar por minuto) con una composición de 93% Ar + 7 % N<sub>2</sub>. La presión total de trabajo fue de 2.10<sup>-3</sup> mbar y la distancia blanco-sustrato de 6,5 cm. Como sustrato se utilizó una superficie de Cu, estructurada en la escala submicrométrica (fig. 7.12), previamente cubierta con una SAM de dodecanotiol, sobre el cual se depositaron aproximadamente 600 nm de TiN utilizando un blanco de Ti (fig. 7.13).

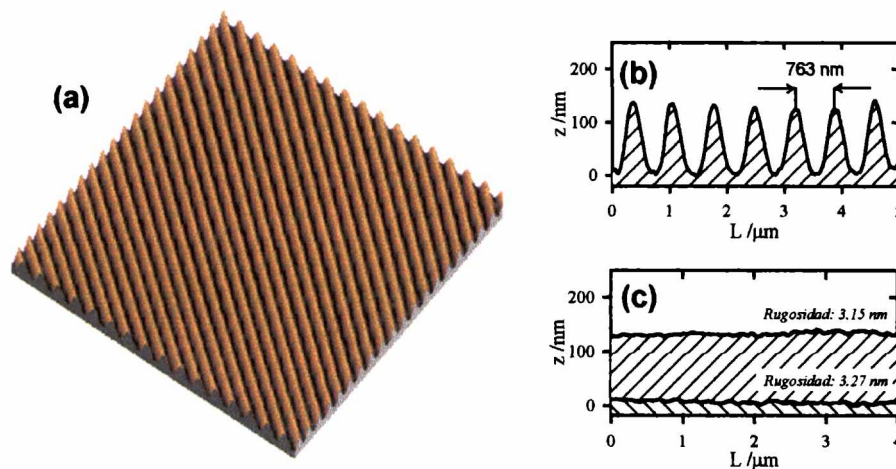


Figura 7.12. (a) Imagen AFM (20 x 20 μm<sup>2</sup>) de la superficie de Cu utilizada como "master" en los procesos de deposición mediante "sputtering". a) Sección transversal trazada a través de la topografía microestructurada. (b) Sección transversal trazada a lo largo de las "cimas" y los valles de la microestructura.

Una vez colocado el sustrato en la cámara se procedió al depósito de una película de TiN de aproximadamente 800 nm de espesor, bajo las condiciones anteriormente mencionadas. Al retirar la muestra de la cámara de *sputtering*, una vez finalizado el proceso, se observó que la muestra había sido severamente dañada durante el proceso de pulverización catódica. Tal como se comentó anteriormente el proceso de *sputtering* puede involucrar energías considerablemente altas que incluso puedan provocar una significativa erosión del sustrato, como lo fue en este caso. De este modo se reconfiguraron las condiciones de *sputtering* de manera que los sustratos no se vean expuestos significativamente al plasma que se genera en las inmediaciones del blanco y que además las especies emitidas desde el blanco

sean termalizadas por el gas inerte presente en la cámara de *sputtering*. En esta nueva configuración, con una distancia sustrato–blanco de 26,5 cm (configuración lejana), se depositó la película de TiN sin alterar las otras condiciones experimentales. La apariencia de los mismos fue completamente diferente a la observada anteriormente utilizando la configuración cercana. La caracterización mediante AFM de la *cara externa* de las películas depositadas sobre el sustrato estructurado en la escala submicrométrica muestra que la película cerámica depositada guarda algo de conformalidad con respecto al sustrato sobre la cual fue depositada (fig.7.14).

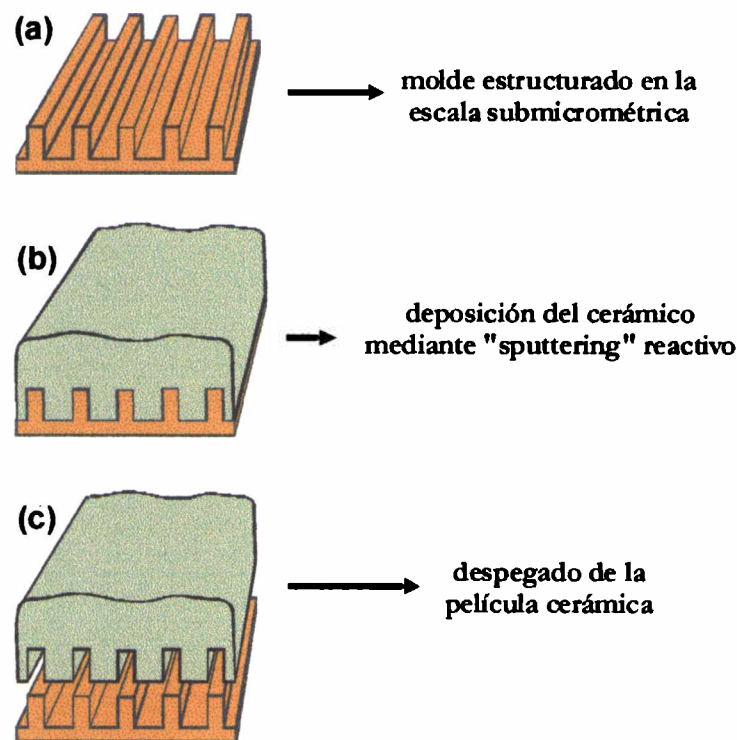


Figura 7.13 Esquema del procedimiento utilizado para estructurar en la escala submicrométrica la película cerámica. (a) Un molde de Cu (a) modificado superficialmente con una SAM de dodecanotiol se utiliza como sustrato para la deposición por sputtering reactivo. (a) Luego, sobre éste se deposita, mediante sputtering reactivo utilizando la "configuración lejana", 600 nm del material cerámico. (c) Finalmente, la película cerámica es retirada del molde utilizando una cinta adhesiva

Una vez caracterizada la película depositada, mediante la ayuda de una cinta adhesiva se despegó la película cerámica depositada sobre el sustrato estructurado modificado con la



SAM. Se observó que el *delaminado* de la película cerámica fue completo y con la realización de un mínimo esfuerzo para separar la película depositada del sustrato modificado. La utilización de una cinta adhesiva se debe a que, a pesar de su dureza, la película cerámica es sumamente frágil siendo factible de ser dañada en caso de que se utilicen pinzas pequeñas. Una vez despegada, se procedió a la caracterización de la superficie cerámica que estaba en contacto con el sustrato microestructurado (cara interna de la película cerámica).

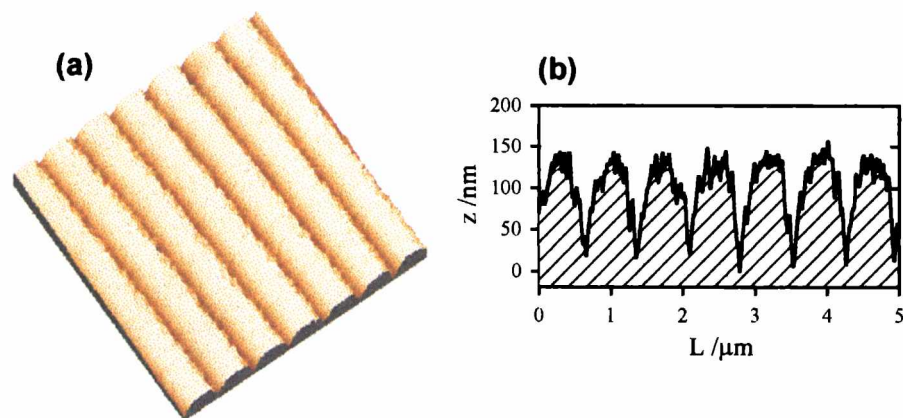


Figura 7.14. (a) Imagen AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) con su respectiva (b) sección transversal de una película de nitruro de titanio de 600 nm de espesor depositada mediante “*sputtering reactivo*” sobre una superficie de Cu estructurada en la escala submicrométrica (fig.7.13). La imagen corresponde a la cara externa del depósito antes de delaminar la película

En la figura 7.15 puede observarse claramente el grado de fidelidad con la cual la película de TiN ha sido moldeada utilizando SAMs como recubrimientos moleculares antiadherentes durante el proceso de moldeo. El rol determinante de la SAM en el proceso moldeo quedó evidenciado cuando se realizaron experimentos de prueba en “*configuración lejana*” utilizando el mismo sustrato en ausencia de la SAM. En estos casos fue imposible *delaminar* por cualquier medio la película de TiN. La figura 7.15 esta constituida por una serie de imágenes de AFM en diferentes magnificaciones de la superficie de TiN obtenida mediante la técnicas de micromoldeo aplicada al proceso de *sputtering* reactivo. En esta serie de imágenes puede evidenciarse como la técnica de micromoldeo puede ser aplicada satisfactoriamente para la estructuración de grandes áreas de superficies cerámicas con una muy baja densidad de defectos en la superficie moldeada. Las muestras cerámicas obtenidas

fueron de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  de área, y la sucesiva caracterización mediante AFM en diferentes zonas de la película cerámica mostraron topografías similares con un muy bajo nivel de defectos.

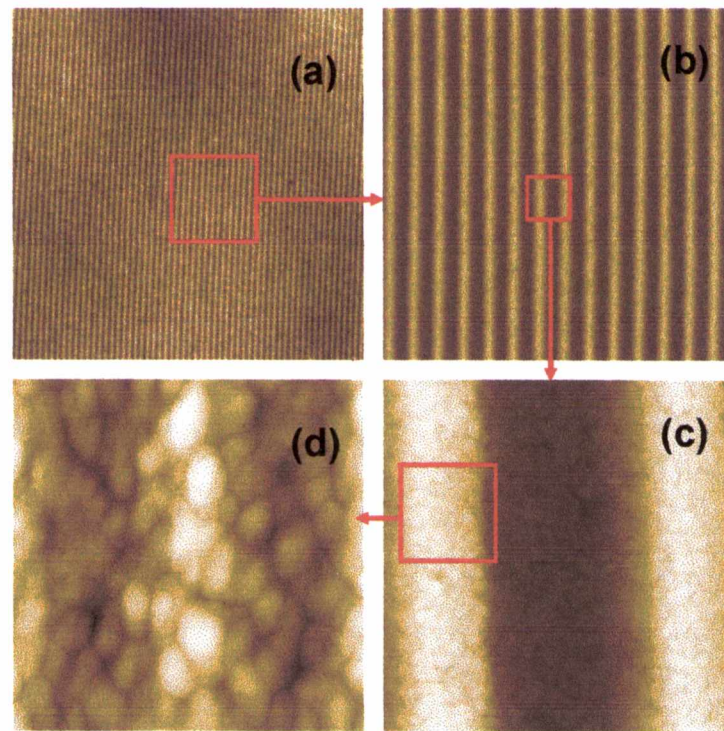


Figura 7.15. Imágenes AFM en distintas magnificaciones de la superficie de TiN moldeada mediante "sputtering reactivo" sobre superficies modificadas con SAMs. (a)  $45 \times 45 \mu\text{m}^2$ , (b)  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ , (c)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ , (d)  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ .

Es evidente que un factor relevante para alcanzar un alto grado de fidelidad en el moldeo está asociado a la utilización de una técnica de deposición capaz de formar películas uniformes con un tamaño de grano pequeño (fig. 7.15c). En el caso de los depósitos de TiN, la figura 7.15d muestra que la estructura regular en relieve de la película está formada por granos pequeños de aproximadamente 20–30 nm de diámetro.

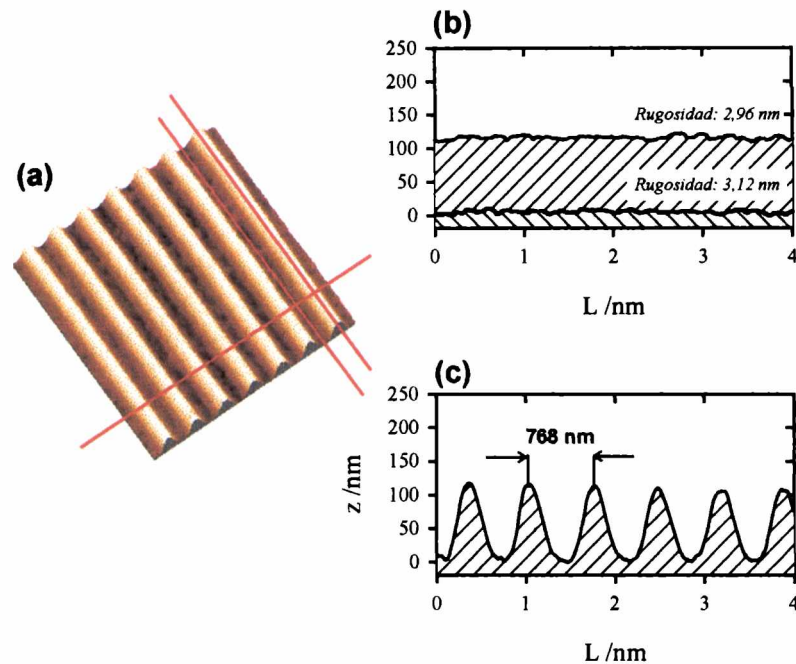


Figura 7.16. (a) Imagen AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) de la superficie de TiN moldeada en la escala submicrométrica. (b) Sección transversal, y rugosidad, a lo largo de las "cimas" y los "valles" de la corrugación. (c) Sección transversal a través de la corrugación submicrométrica.

El hecho de que la superficie estructurada esté formada por granos pequeños de tamaño medianamente uniforme implica que la rugosidad de las estructuras formadas por estos granos sea muy baja. El análisis de las secciones transversales del AFM trazadas en diferentes direcciones sobre la superficie (fig. 7.16) demuestra la capacidad del método para moldear películas de TiN en la escala submicrométrica. Estos mismos resultados pudieron ser extendidos a la deposición por "sputtering reactivo" de películas de AlN. Para la deposición de las películas de AlN se utilizó un blanco de aluminio con un flujo de gases de 29,5 sscm ( $20\% \text{Ar} + 80\% \text{N}_2$ ) y una presión total de  $4 \cdot 10^{-3}$  mbar. En la figura 7.17 se muestra una imagen de AFM de una película de AlN (de 500 nm de espesor) moldeada en la escala submicrométrica. Al igual que en el caso del TiN, la rugosidad a lo largo de las *cimas* y los *valles* es sumamente pequeña comparada con la altura del relieve replicado.

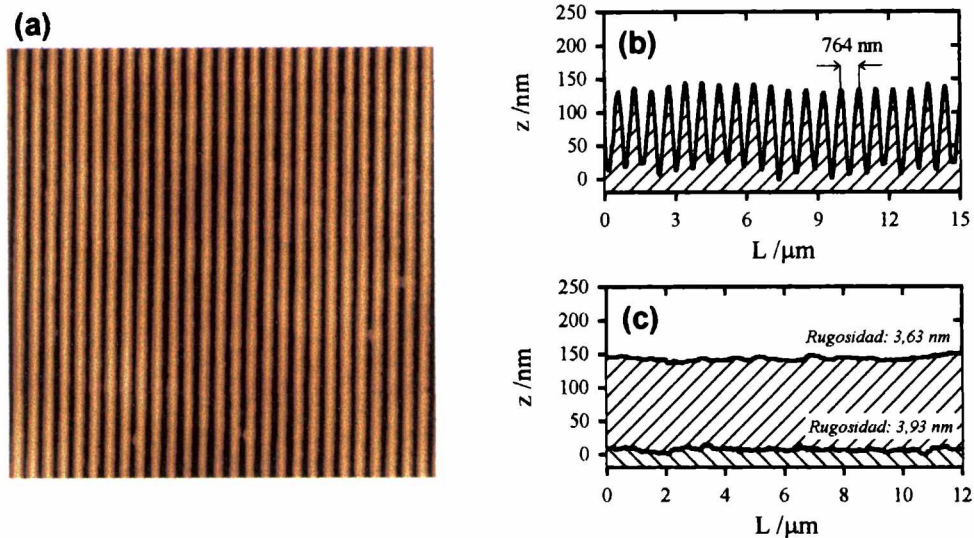


Figura 7.17. (a) Imagen AFM ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ) de la superficie de nitruro de aluminio (AlN) moldeada en la escala submicrométrica. (a) Sección transversal obtenida atravesando la corrugación del sustrato de AlN (b) Sección transversal, y rugosidad, obtenida lo largo de las “cimas” y los valles” de la superficie corrugada de AlN.

Un detalle importante que merece ser discutido está vinculado a la dureza de las películas depositadas. Tal como se detalló anteriormente, las condiciones de *sputtering* requeridas para que la SAM no se dañara implicaron una modificación sustancial en la distancia blanco–sustrato (“*configuración lejana*”) y en las energías de las especies que llegan al sustrato. Tal como era de esperar, este cambio en las condiciones de *sputtering*, se vió reflejado en la dureza de las películas depositadas. Las películas de TiN depositadas utilizando la configuración “tradicional” cercana generalmente poseen una dureza entre los 21–24 GPa<sup>[7.44,7.45]</sup>, en cambio las películas depositadas en la nueva configuración lejana presentaron una dureza de alrededor de 13–15 GPa. En primera instancia, esta disminución en aproximadamente un 40% en dureza de la película depositada implicaría un efecto catastrófico en la utilización de estas películas. Sin embargo, es necesario notar que los sustratos micro- y nanoestructurados de  $\text{SiO}_2$  que comúnmente se utilizan en las técnicas de *imprinting* poseen una dureza de 7–9 GPa. Es así que a pesar de una notable disminución de la dureza como consecuencia de la nueva configuración de deposición adoptada, las películas cerámicas estructuradas son aún más duras que las herramientas de *imprinting* actualmente empleadas. Con el fin de probar la potencial aplicación de estas superficies cerámicas estructuradas como *stamps* en procesos de *imprinting* se procedió a la construcción de un

*stamp* de  $1\text{cm}^2$  a partir de esta técnica de moldeo (fig.7.18). Para ello inicialmente se depositó una película de TiN de 800nm de espesor sobre la superficie de Cu microcorrugada, previamente cubierta con una SAM de dodecanotiol. Luego, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de la delgada película cerámica se depositó sobre ésta, mediante “*sputtering*”, una película de Ti de 2  $\mu\text{m}$ . *A posteriori*, sobre la película de TiN/Ti se evapora una película delgada de Cu (100nm) para conferirle propiedades conductoras al depósito. Una vez finalizada la evaporación, se electrodepositó una película de 15  $\mu\text{m}$  de Cu.

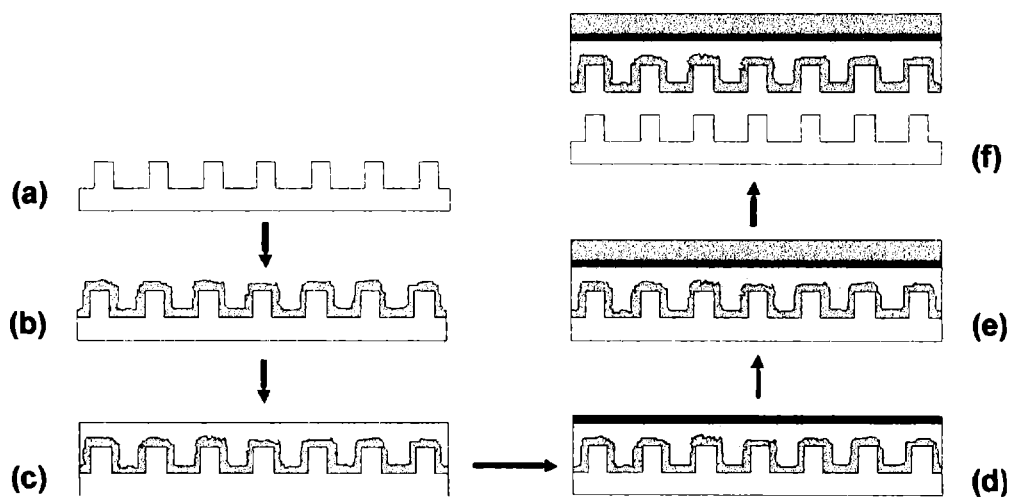


Figura 7.18. Esquema del procedimiento utilizado para fabricar el “stamp” de TiN. Inicialmente, sobre una superficie corrugada de Cu, que ha sido previamente modificada con una SAM de dodecanotiol (a), se deposita mediante sputtering reactivo una película de TiN (~600 nm) (b). A posteriori se deposita por sputtering reactivo una película de Ti (~2  $\mu\text{m}$ ) (c) y sobre ésta se evapora Cu (~100 nm) (d). Luego, con el fin de conferirle buenas propiedades mecánicas al “stamp”, se deposita una película gruesa de Cu (~10  $\mu\text{m}$ ) (e). Finalmente, la película moldeada con sus consecutivos depósitos es removida mecánicamente del molde (f).

De este modo se fabricó un robusto *stamp* de TiN para utilizar en procesos de *imprinting*. Dada la considerable dureza del TiN, el *stamp* de TiN fue utilizado para transferir, mediante contacto físico a temperatura ambiente, el patrón contenido en su superficie a un sustrato de Cu liso (fig. 7.19). El sustrato de Cu, estaba constituido por una película de Cu evaporada sobre un sustrato de vidrio liso al que previamente se le evaporó un 1nm de Cr. En este caso, el Cr actuó promoviendo la adherencia de Cu evaporado al vidrio. De otra manera, debido a la baja adherencia, en el proceso de *imprinting* “en frío” la película de Cu podría quedar adherida al “*stamp*”. Una vez que el *stamp* de TiN se colocó sobre la superficie de Cu, se



aplicó sobre éste una presión de 80 MPa durante tres horas (fig. 7.19). Una vez retirado el *stamp* de TiN, la superficie de Cu presentaba una topografía microestructurada que se corresponde con la del *stamp* de TiN.

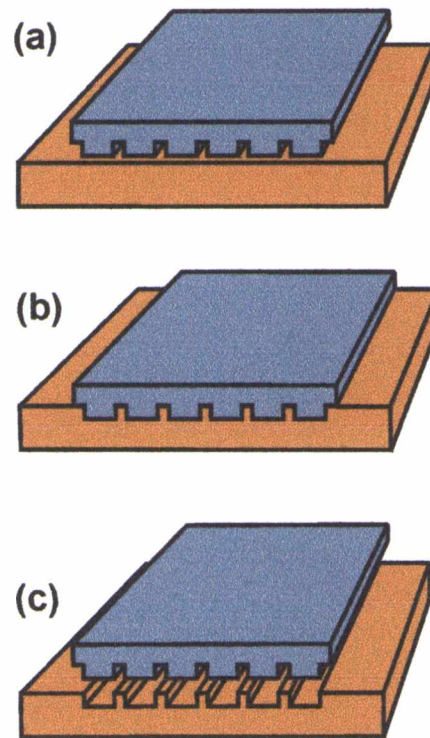


Figura 7.19. Esquema del procedimiento empleado para transferir mediante contacto físico ("stamping") el relieve superficial del "stamp" al sustrato metálico. (a) Inicialmente, el "stamp" se coloca sobre el sustrato. (b) Luego, se ejerce una determinada presión durante un determinado lapso de tiempo. (c) Finalmente, el "stamp" es retirado de la superficie del sustrato.

Las microestructuras de la película de Cu moldeada "en frío" presentan una altura de 91 nm, algo menor que la del *stamp* de TiN (100 nm) (fig.7.20). Esta variación puede ser ocasionada por efectos debidos a las propiedades plásticas y elásticas del sustrato de Cu. De este modo, se demuestra que las películas cerámicas moldeadas por esta técnica, a pesar de poseer menor dureza que las obtenidas en la "configuración cercana", pueden ser utilizadas como *stamps* en procesos de "imprinting".

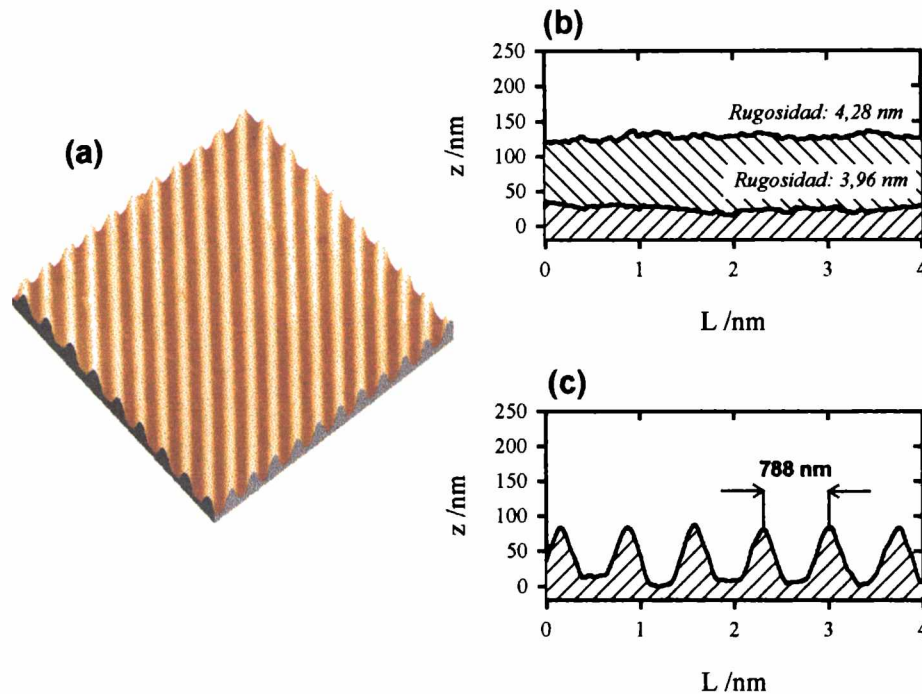


Figura 7.20. (a) Imagen AFM ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) del sustrato de Cu corrugado mediante "imprinting" utilizando el "stamp" de TiN. (b) Sección transversal, y rugosidad, de la superficie de Cu a lo largo de las "cimas" y los "valles" de la corrugación. (c) Sección transversal obtenida atravesando la corrugación del sustrato de Cu.

### 7.3. Moldeo de superficies cerámicas en la nanoescala.

En la sección anterior se ha demostrado que la deposición mediante *sputtering reactivo* sobre sustratos microestructurados permite moldear materiales cerámicos con cierto grado de facilidad. Actualmente existe un considerable interés en desarrollar métodos para estructurar sustratos cerámicos en la nanoescala. Este interés radica en la posibilidad de preparar materiales inorgánicos nanoestructurados con potenciales aplicaciones como membranas selectivas, catalizadores de próxima generación ó materiales fotónicos. Con este objeto se han desarrollado diversos métodos en los últimos años. Sin embargo, pocos de ellos han demostrado ser eficientes para estructurar superficies cerámicas por debajo de la barrera de los  $100\text{nm}$ <sup>[7.52]</sup>. Chan *et al.*<sup>[7.53]</sup> utilizando precursores poliméricos han logrado sintetizar sustratos de oxycarburo de silicio nanoestructurado. Por otra parte, Park *et al.*<sup>[7.54]</sup> utilizando técnicas litográficas en conjunto con polímeros autoorganizados han logrado

nanoestructurar superficies de nitruro de silicio. Con el mismo enfoque utilizado a lo largo del presente capítulo, hemos intentado extender el moldeo de superficies cerámicas de TiN y AlN a la nanoescala. Para ello, esta vez se utilizó una superficie de Si/SiO<sub>2</sub> nanoestructurada mediante bombardeo iónico y cubierta con una SAM de octadeciltriclorosilano (OTS) similar a la utilizada en las experiencias de evaporación metálica. Las condiciones de sputtering utilizadas para depositar las películas de TiN y AlN fueron las mismas que las descritas anteriormente. Una vez depositadas las películas de cerámicas, luego de ser retiradas del sustrato con ayuda de una cinta adhesiva, se caracterizaron las superficies que estaban en contacto con el sustrato nanoestructurado. En las figuras 7.21 y 7.22 puede observarse la manera en que los *nanodots* presentes en la superficie de Si moldearon nanocavidades de  $h = 5 \pm 1$  nm y  $d = 48 \pm 3$  nm en las películas cerámicas de TiN (fig. 7.21) y  $h = 6 \pm 1$  y  $d = 49 \pm 3$  nm en la película de AlN (fig.7.22). El análisis de la PSD (fig 7.23) de ambas superficies nanoestructuradas convalida lo observado en la imágenes AFM donde se puede observar que calidad del moldeo es superior en la película de TiN. Sin embargo, debe notarse que existe la posibilidad de que en algunos casos la morfología de las nanocavidades pueda verse afectada por efectos de convolución punta–muestra en la adquisición de la imagen de AFM.

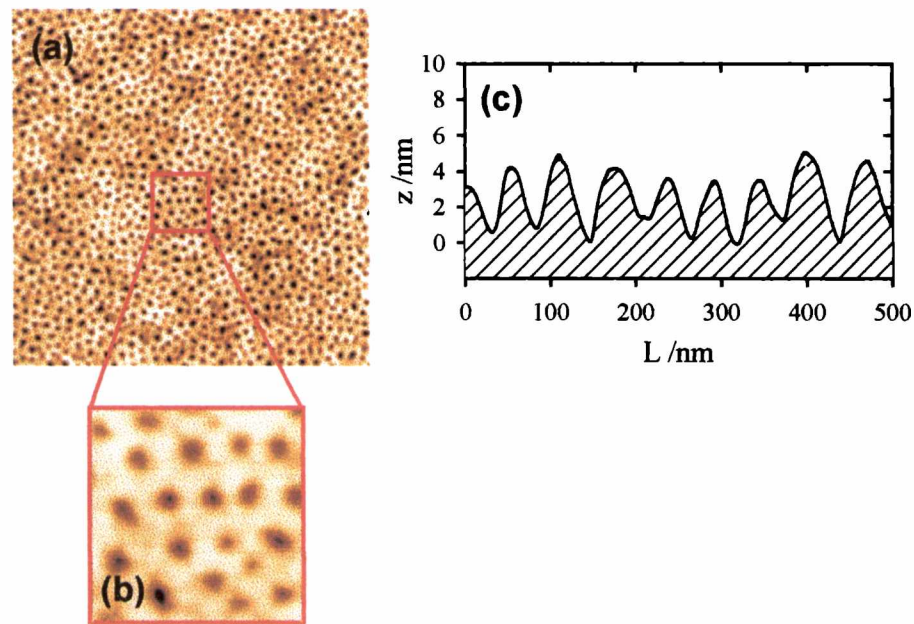


Figura 7.21. Imágenes de AFM, (a) 1,4 x 1,4 μm<sup>2</sup> y (b) 250 x 250 nm<sup>2</sup>, de la superficie de TiN nanoestructurada. (c) Sección transversal de la superficie nanoestructurada.



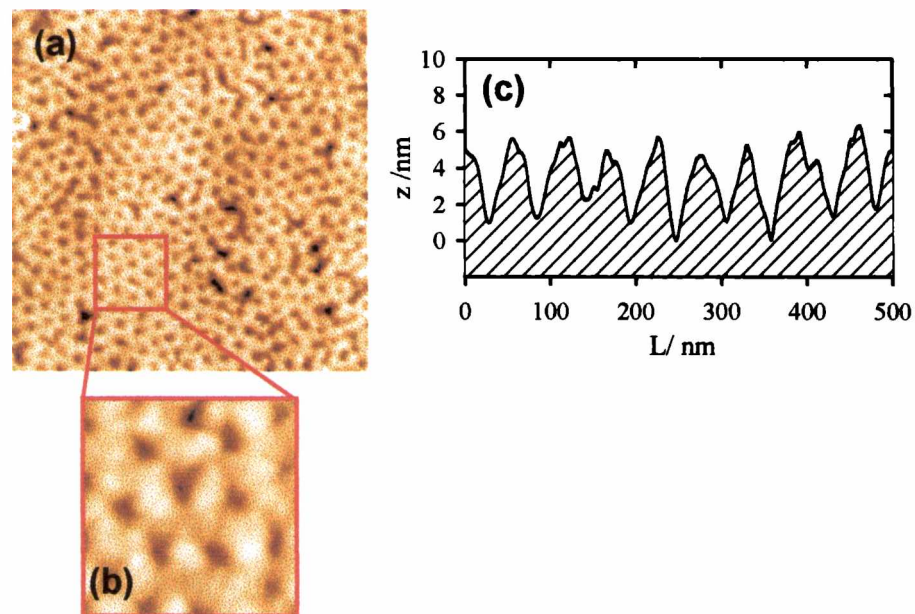


Figura 7.22. Imágenes AFM, (a)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  y (b)  $250 \times 250 \text{nm}^2$ , de la superficie de AlN nanoestructurada. (c) Sección transversal de la superficie nanoestructurada.

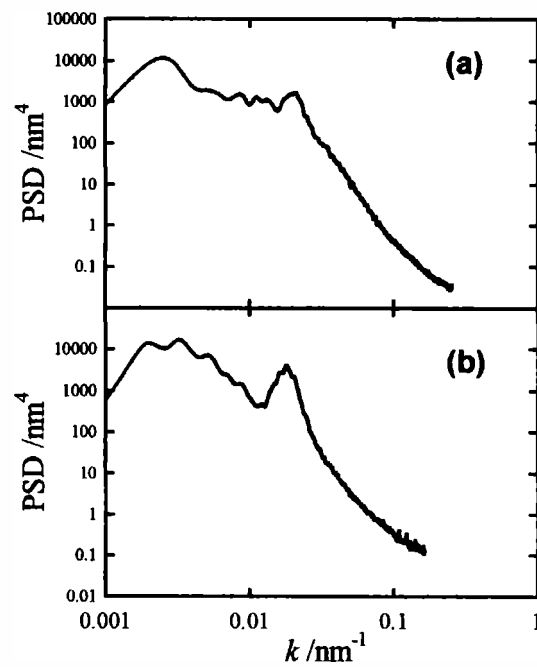
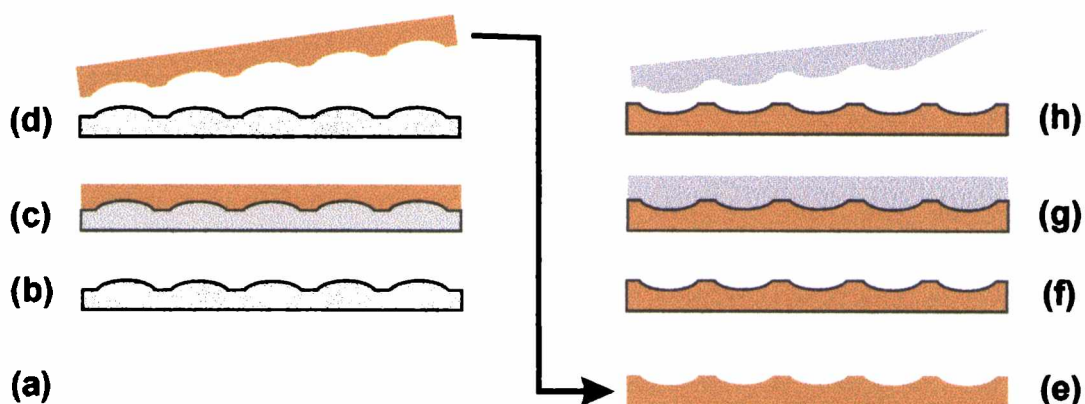


Figura 7.23. Representaciones de la densidad espectral de potencia (PSD) de las superficies, moldeadas con nanocavidades, de (a) AlN y (b) TiN. El análisis de las PSD se efectuó sobre imágenes AFM de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ .

La PSD de la superficie de AlN muestra un máximo poco pronunciado, asociado a una distancia característica entre cavidades de  $50 \pm 4$  nm. En el caso del TiN, la PSD muestra (fig.7.23b) una mayor correlación u orden en dicha superficie cerámica con una distancia característica entre cavidades de  $55 \pm 5$  nm.

Tal como fue comentado anteriormente una manera de nanoestructurar superficies es a través de la erosión de éstas utilizando bombardeo iónico<sup>[7.4,7.29]</sup>. Sin embargo, este procedimiento sería complejo de implementar en el caso de superficies binarias como el caso del TiN ó el AlN, como consecuencia de que cada elemento posee un comportamiento diferente frente al bombardeo iónico, y esto se podrían generar heterogeneidades químicas en la superficie bombardeada. Por lo tanto, un modo de nanoestructurar las superficies cerámicas con una topografía similar a las obtenidas mediante bombardeo iónico es a través de la replicación mediante sucesivos procesos de moldeo. Con el fin de replicar la superficie nanoestructurada de Si en materiales cerámicos (fig. 7.24), se prepararon nanomoldes de Au evaporado de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 7.1. Luego, estos nanomoldes de Au fueron cubiertos con una SAM de dodecanotiol y situados en la cámara de *sputtering* donde *a posteriori* se les depositaron TiN ó AlN, bajo las condiciones anteriormente detalladas. Este procedimiento se encuentra descrito en la figura 7.24.



**Figura 7.24.** Esquema del procedimiento empleado para nanoreplicar en la superficie cerámica la nanoestructura original del sustrato de SiO<sub>2</sub>/Si. El sustrato nanoestructurado de SiO<sub>2</sub>/Si (a) es modificado con una SAM de OTS (b). Sobre este se evapora (c) una película de Au moldeando la nanoestructura. Esta película metálica se despegar de la superficie de SiO<sub>2</sub>/Si (d) y es utilizada como molde (e) luego de ser modificada superficialmente con una SAM de dodecanotiol. Finalmente, sobre el molde se deposita una película de TiN (~600 nm) (g) que es despegada con ayuda de una cinta adhesiva (h).

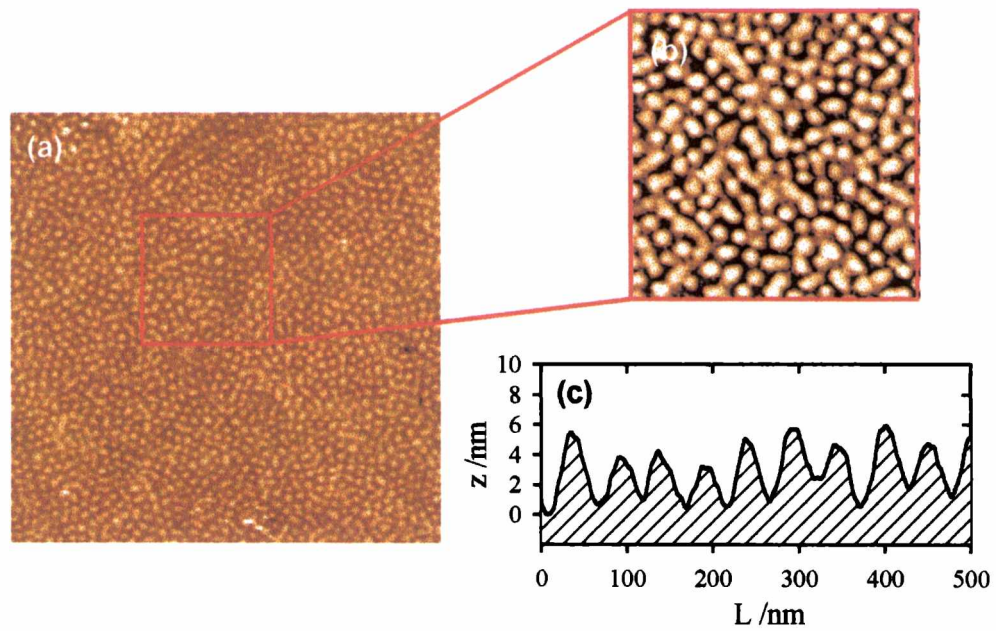


Figura 7.25. Imágenes AFM, (a)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  y (b)  $600 \times 600 \text{ nm}^2$ , del sustrato de TiN con "nanodots" moldeados en su superficie. (c) Sección transversal de la superficie de TiN nanoestructurada.

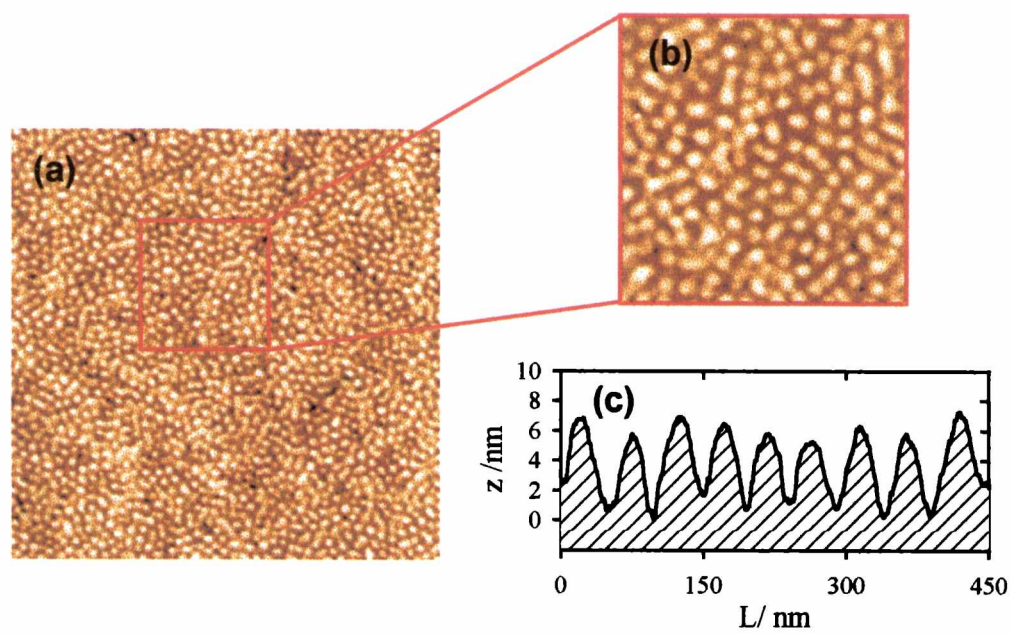


Figura 7.26. Imágenes AFM, (a)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  y (b)  $600 \times 600 \text{ nm}^2$ , del sustrato de AlN con "nanodots" moldeados en su superficie. (c) Sección transversal de la superficie de AlN nanoestructurada.

Luego de ser despegadas del nanomolde con una cinta adhesiva, el análisis mediante AFM de las superficies cerámicas en contacto con el sustrato de Au nanoestructurado reveló que las superficies cerámicas moldeadas representaban una réplica de la superficie de Si nanoestructurada (fig. 7.25 y 7.26). Los *nanodots* replicados en TiN (fig. 7.25) tenían como dimensiones características  $h = 5 \pm 2$  nm,  $d = 48 \pm 3$  nm y un espaciado entre *dots* de  $49 \pm 4$  nm. A su vez, los *dots* de AlN (fig. 7.26) presentaron dimensiones características de  $h = 5 \pm 1$  nm,  $d = 47 \pm 4$  nm y un espaciado entre *dots* de  $50 \pm 4$  nm, de acuerdo a los resultados derivados de la PSD (Fig. 7.27)

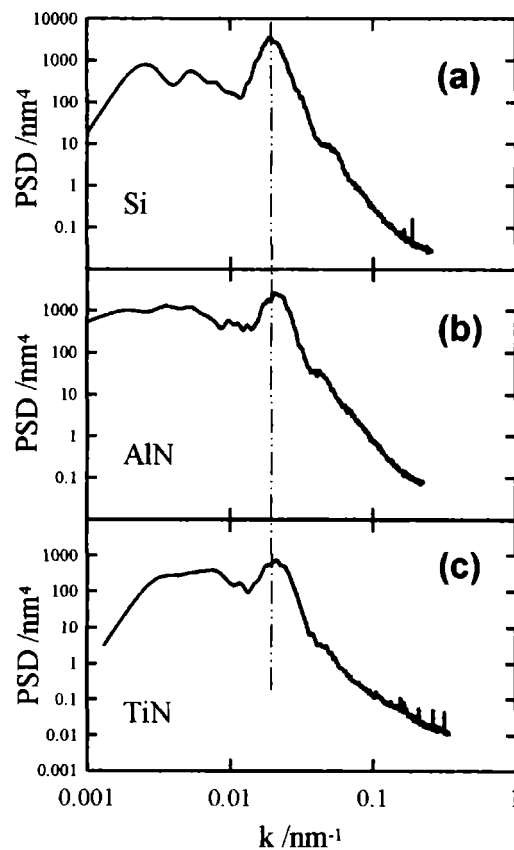


Figura 7.27. Representaciones de la densidad espectral de potencia de las superficies "nanodoteadas" de (a) SiO<sub>2</sub>/Si (c) AlN (e) TiN. El análisis fue realizado sobre imágenes de AFM de 2 x 2 μm<sup>2</sup>.

A diferencia del caso del moldeo de nanocavidades en TiN y AlN, la nanoestructuración de *dots* no presenta diferencias en calidad del moldeo para ambos materiales cerámicos. Una posible explicación para esta diferencia en la calidad del moldeo podría estar asociada a las

diferentes características de las superficies utilizadas para nanomoldear las cavidades (OTS/SiO<sub>2</sub>/Si) y los *dots* (tiol/Au).

#### 7.4. Moldeo de superficies semiconductoras depositadas mediante ablación láser.

A través de las diferentes secciones del presente capítulo se ha podido evidenciar la capacidad del método basado en la utilización de SAMs, como recubrimientos moleculares antiadherentes, para transferir un patrón superficial de un determinado sustrato a una película depositada sobre éste. Es así que se ha demostrado con éxito que este enfoque puede ser utilizado para micro- y nanoestructurar superficies metálicas y cerámicas. Sin embargo, un logro importante de este método sería poder extender la técnica de moldeo a la deposición de semiconductores. La fabricación de superficies semiconductoras microestructuradas es un tópico de considerable relevancia tecnológica dadas las inmediatas aplicaciones de diversos campos como lo son la optoelectrónica, las celdas solares o los sistemas microelectromecánicos<sup>[7.55-7.60]</sup>. En particular un material semiconductor que ha despertado un considerable interés es el óxido de zinc (ZnO). Este material ha demostrado ser sumamente útil en el diseño de sensores, materiales fluorescentes, dispositivos basados en ondas acústicas superficiales y en guías de ondas, a causa de su pronunciado efecto piezoeléctrico, su transparencia, sus grandes índices de refracción en el intervalo comprendido del infrarrojo al visible y sus propiedades de emisión de luz.

Con el fin de obtener películas semiconductoras de ZnO de alta calidad se han utilizado diferentes métodos químicos y físicos, dentro de los cuales se pueden mencionar: deposición química desde fase vapor, deposición desde baño químico, electrodeposición, *sputtering*, deposición mediante técnicas de sol-gel, ó deposición asistida mediante haces de iones<sup>[7.61-7.65]</sup>. No obstante, dentro de todas las técnicas utilizadas para depositar películas de ZnO, la deposición mediante ablación láser, ha sido reconocida como una técnica muy adecuada para el crecimiento de películas de ZnO de alta calidad a relativamente bajas temperaturas, comparada con otras técnicas que producen películas de ZnO de igual calidad. La técnica de deposición mediante láseres pulsados (PLD, del inglés *pulsed laser deposition*)

es un método eficiente para producir películas delgadas utilizando lo que comúnmente se denomina ablación láser. La técnica de PLD es aplicable a un variado rango de materiales, en particular a aquellos compuestos que son difíciles o imposibles reproducir por otras técnicas. Un ejemplo típico de los materiales depositados eficientemente por PLD son los superconductores de alta temperatura. En la ablación láser, se utilizan pulsos láser de alta potencia para evaporar material de la superficie de un blanco determinado. Como resultado de esto, una proyección de partículas (pluma) es eyectada en forma normal a la superficie siendo. De esta manera, las partículas removidas por el pulso láser son condensadas en el sustrato (fig. 7.28).

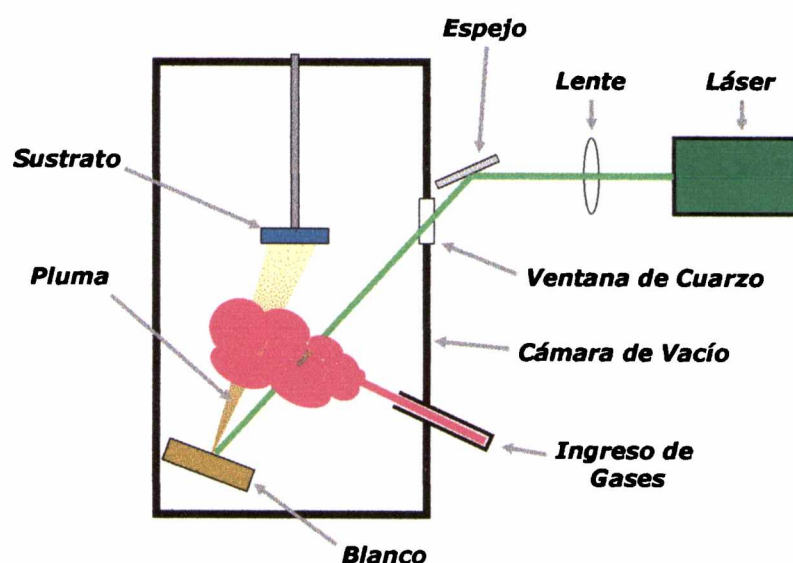


Figura 7.28. Esquema del arreglo experimental utilizado para depositar películas delgadas mediante la ablación por pulsos de láseres.

En la mayoría de los casos, la estequiometría de la película depositada es muy similar a la estequiometría del material que conforma el blanco, siendo factible mediante esta técnica preparar películas delgadas estequiométricas. Esta transferencia estequiométrica entre el blanco y el sustrato ha hecho de la técnica de PLD un método propicio para la deposición de superconductores y materiales piezoeléctricos y ferroeléctricos. Es necesario resaltar, respecto de este detalle, que la transferencia estequiométrica es difícil de lograr mediante *sputtering* ó evaporación de un blanco, a causa de que generalmente las presiones parciales de vapor o los rendimientos de *sputtering* de los componentes son diferentes, generando así



diferencias en la composición de la película depositada. Otro detalle importante de la técnica de PLD es que la energía cinética de las partículas depositadas puede ser controlada mediante el flujo del pulso láser. Sin embargo, los mayores cambios en la energía de las partículas depositadas se logran cuando se introduce un gas inerte en la cámara de deposición. Mediante este procedimiento es posible reducir la energía de las partículas incidentes hasta valores típicos de las energías térmicas ( $\sim 1\text{eV}$ ). En la actualidad, las películas de ZnO con topografías microestructuradas, comúnmente utilizadas en el diseño de celdas solares, son producidas generalmente por técnicas litográficas “duras”, implicando así la utilización de instrumental complejo y costoso. Considerando las características presentadas por la técnica de PLD, se procedió al depósito de películas de ZnO sobre superficies microestructuradas de Cu cubiertas con SAMs de dodecanotiol, con el fin de moldear la superficie de las películas de ZnO depositadas.

Las superficies de Cu modificadas se introdujeron en la cámara de deposición, y con la finalidad de termalizar las especies que llegaban al sustrato se trabajó en una atmósfera de 0,05 mbar de Ar. El depósito fue crecido utilizando un láser Lambda Physik LPX105i (248 nm, KrF) y un blanco de ZnO. La duración de los pulsos láser fue de 20 ns con una frecuencia de 10Hz. La energía de cada pulso incidente fue del orden de  $10\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ . A su vez, la distancia blanco–sustrato se ajustó en 6 cm. Los depósitos fueron crecido en estas condiciones hasta alcanzar un espesor de  $\sim 600\text{ nm}$ , al cabo de unas horas.

Una vez depositadas, las películas de ZnO fueron fácilmente “*delaminadas*” del sustrato de Cu corrugado mediante la utilización de una cinta adhesiva. En la figura 7.29 se muestra una serie de imágenes de AFM de la superficie de ZnO en contacto con la superficie microestructurada de Cu. Claramente puede observarse como el proceso de transferencia del relieve topográfico se llevó a cabo en gran extensión a través de la película de ZnO.

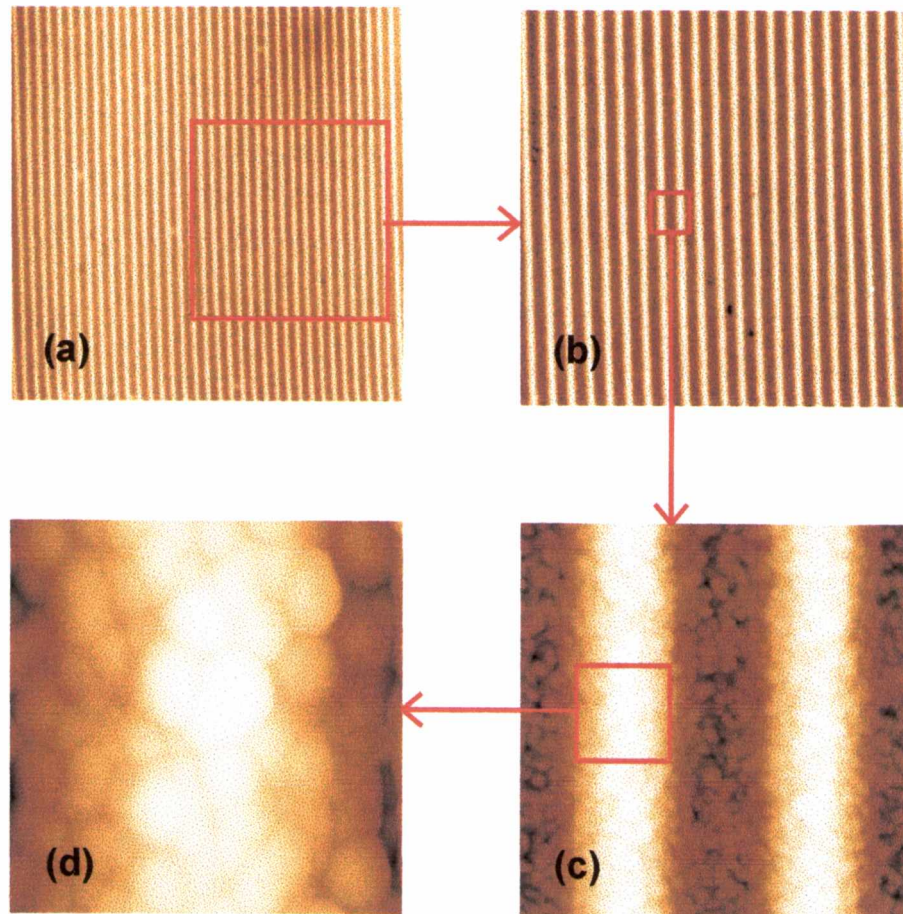


Figura 7.29. Imágenes AFM de la superficie de ZnO moldeada en la escala submicrométrica mediante deposición por ablación láser (a)  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$  (b)  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  (c)  $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$  (d)  $500 \times 500 \text{nm}^2$ .

Una vez más, se evidencia el rol de la topográfica y la microestructura del material depositado en la fidelidad del proceso de moldeo. Estos resultados muestran, la capacidad de la técnica de moldeo para transferir patrones topográficos (fig. 7.30) a películas semiconductoras depositadas mediante la versátil técnica de PLD.



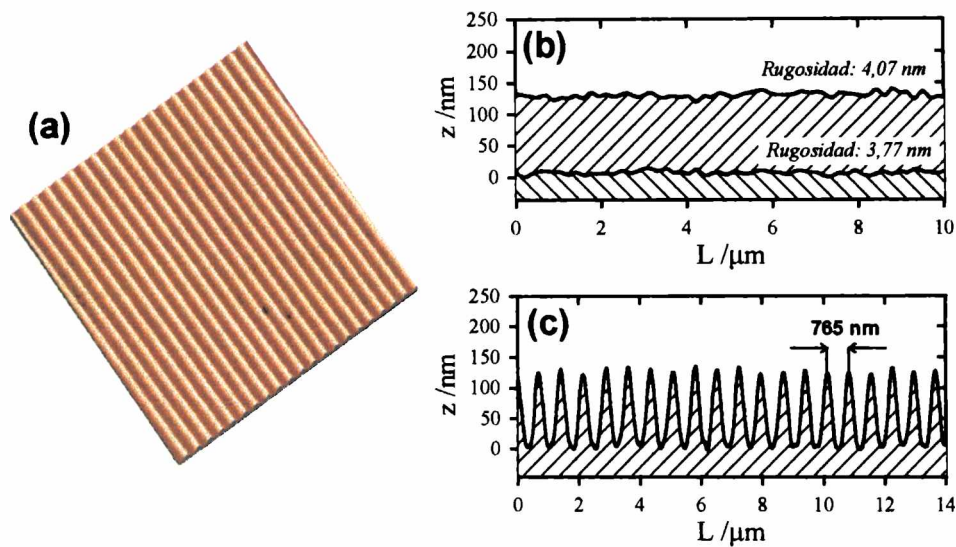


Figura 7.30. (a) Imagen AFM ( $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ) de la superficie de ZnO moldeada. (b) Sección transversal a lo largo de las "cimas" y los "valles" de la corrugación del sustrato. (c) Sección transversal obtenida atravesando la corrugación de la superficie de ZnO.

En la fig.7.30b puede apreciarse la baja rugosidad obtenida, 4,07 nm y 3,77 nm, de la superficie corrugada de ZnO obtenida mediante la técnica de moldeo. Estos valores de rugosidad son inferiores a los obtenidos mediante la utilización de las tradicionales técnicas litográficas "duras". Es así que esta técnica de moldeo de superficies semiconductoras podría resultar en una ruta alternativa para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Esto se debe a que comúnmente la rugosidad presente en las superficies ópticas corrugadas promueven la dispersión de la luz disminuyendo así la eficiencia del dispositivo óptico.

## 7.5. Conclusiones

A lo largo de este capítulo se ha podido demostrar la amplia utilidad que poseen los métodos de moldeo y replicación para estructurar superficies de diferentes materiales de un modo sencillo y directo. La combinación de diversas técnicas de deposición con la utilización de moldes cubiertos con películas antiadherentes autoensambladas es un procedimiento sencillo y de bajo costo adecuado para la producción en serie de sustratos micro y nanoestructurados. El concepto fundamental para la aplicación de esta estrategia es la

compatibilidad del método de deposición elegido con las condiciones de estabilidad del recubrimiento anti-adherente. En muchos casos las técnicas de deposición elegidas pueden estar asociadas a la utilización de radiación ó especies altamente energéticas que puede dañar severamente la integridad de la SAM. Es así que, en algunos casos, se deben modificar las condiciones de deposición, e inherentemente las propiedades del material depositado, para moldear exitosamente la superficie del material deseado. A su vez, se ha demostrado que estos cambios en las propiedades del material moldeado pueden tener efectos poco significativos en la funcionalidad de la superficie micro- o nanoestructurada. Tal es en caso de la superficie moldeada de TiN que ha sido utilizada como un *stamp* para transferir un patrón topográfico a una película de Cu. De este modo ha sido factible extender el concepto de moldeo y replicación, comúnmente utilizado en materiales poliméricos, a materiales que son difíciles de moldear. Por otra parte, la morfología y el tamaño de grano de los depósitos constituyen el factor que determina la fidelidad del proceso de moldeo, en especial cuando se quiere extender la técnica al moldeo en la nanoescala. Es así que la capacidad de moldear un material en la escala nanométrica se encuentra asociada a la utilización de un técnica de deposición que produzca películas con un tamaño de grano nanométrico. Este es el caso de las películas cerámicas nanoestructuradas, tanto por moldeo ó por replicación, donde la resolución lograda es muy difícil de alcanzar mediante las técnicas litográficas convencionales. Es necesario considerar además que las estrategias de moldeo y replicación presentadas en esta Tesis implican enteramente etapas no-destructivas. O sea que en ninguna etapa de la nanofabricación se plantea la destrucción del molde o de la superficie original. No obstante, en el caso de la evaporación metálica, se ha demostrado que dependiendo de las interacciones que predominen entre el material depositado y la monocapa autoensamblada, el continuo uso del mismo molde en reiteradas evaporaciones puede dañar y/o alterar la morfología de la superficie del molde. Bajo este enfoque, se ha demostrado que mediante un conocimiento detallado de las magnitudes energéticas asociadas a una técnica de deposición y las interacciones que predominan entre las especies depositadas y la película autoensamblada, es posible diseñar racionalmente una técnica de nanofabricación adaptable a un amplio rango de materiales, tales como los metales, los cerámicos o los semiconductores.

## 7.6. Referencias

- [7.1] G.M. Wallraff, W.D. Hinsberg, *Chem.Rev.* **99** (1999) 1801
- [7.2] G. Krausch, R. Magerle, *Adv.Mater.* **14** (2002) 1579
- [7.3] S. Rusponi, G. Constantini, F. Buatier de Mongeot, C. Boragno, U. Valbusa, *Appl.Phys.Lett.* **75** (1999) 3316
- [7.4] D. Sekiba, S. Bertero, R. Buzio, F. Buatier de Mongeot, C. Boragno, U. Valbusa, *Appl.Phys.Lett.* **81** (2002) 2632
- [7.5] I.M. Hamley, *Nanotechnology* **14** (2003) R39
- [7.6] S.M. Rossnagel, *J.Vac.Sci.Technol. A* **21** (2003) S74
- [7.7] K.L. Chopra "Thin Film Technology and Applications" (McGraw-Hill, 1987)
- [7.8] B. de Boer, M.F. Frank, Y.J. Chabal, W. Jiang, E. Garfunkel, Z. Bao, *Langmuir*, en prensa.
- [7.9] J.J. Senkevich, B. Li, G.-R. Yang, G.-C. Wang, T.-M. Lu, *Electrochem.Solid State Lett.* **5** (2002) C94
- [7.10] M.J. Tarlov, *Langmuir* **8** (1992) 80
- [7.11] G.C. Herdt, D.R. Jung, A.W. Czanderna, *Prog.Surf.Sci.* **50** (1995) 103
- [7.12] T. Ohgi, H.-Y. Sheng, H. Nejoh, *Appl.Surf.Sci.* **130-132** (1998) 919
- [7.13] T. Ohgi, H.-Y. Sheng, Z.-C. Dong, H. Nejoh, *Surf.Sci.* **442** (1999) 277
- [7.14] E.L. Smith, C.A. Alves, J.W. Anderegg, M.D. Porter, L.M. Siperko, *Langmuir* **8** (1992) 2707
- [7.15] D. Villauime, C. Boulas, J. Collet, J.V. Davidovits, F. Rondelez, *Appl.Phys.Lett.* **69** (1996) 1646
- [7.16] C. Zhou, M.R. Desphande, M.A. Reed, L. Jones II, J.M. Tour, *Appl.Phys.Lett.* **71** (1997) 611
- [7.17] D.-Q. Li, A. Bishop, Y. Gim, X.B. Shi, M.R. Fitzsimmons, Q.X. Jia, *Appl.Phys.Lett.* **73** (1998) 2645
- [7.18] A. Krishnamoorthy, K. Chanda, S.P. Murarka, G. Ramanath, J.G. Ryan, *Appl.Phys.Lett.* **78** (2001) 2467

- [7.19] G. Ramanath, G. Cui, P.G. Ganesan, X. Guo, A.V. Ellis, M. Stukowski, P. Doppelt, M. Lane, *Appl.Phys.Lett.* **83** (2003) 383
- [7.20] N. Mikami, N. Hata, T. Kikkawa, H. Machida, *Appl.Phys.Lett.* **83** (2003) 5181
- [7.21] G.L. Fisher, A.E. Hooper, R.L. Opila, D.R. Jung, D.L. Allara, N. Winograd, *J.Electron.Spectrosc.Relat.Phenom.* **98–99** (1999) 139
- [7.22] G.L. Fisher, A.E. Hooper, R.L. Opila, D.L. Allara, N. Winograd, *J.Phys.Chem.B* **104** (2000) 3267
- [7.23] A.E. Hooper, G.L. Fisher, K. Konstantinidis, D. Jung, H. Nguyen, R. Opila, R.W. Collins, N. Winograd, D.L. Allara, *J.Am.Chem.Soc.* **121** (1999) 8052
- [7.24] G.L. Fisher, A.V. Walter, A.E. Hooper, T.B. Toghe, K.B. Bahnck, H.T. Skriba, M.D. Reinard, B.S. Haynie, R.L. Opila, N. Winograd, D.L. Allara, *J.Am.Chem.Soc.* **124** (2002) 5528
- [7.25] M.Du, R.L. Opila, V.M. Donnelly, J. Sapjeta, T. Boone, *J.Appl.Phys.* **85** (1999) 1496
- [7.26] M.Du, R.L. Opila, C. Case, *J.Vac.Sci.Technol.A* **16** (1998) 155
- [7.27] R. Bathia, B.J. Garrison, *Langmuir* **13** (1997) 765
- [7.28] R. Bathia, B.J. Garrison, *Langmuir* **13** (1997) 4038
- [7.29] R. Gago, L. Vázquez, R. Cuerno, M. Varela, C. Ballesteros, J.M. Albella, *Appl.Phys.Lett.* **78** (2001) 3316
- [7.30] G.J. Kluth, M. Sander, M.M. Sung, R. Maboudian, *J.Vac.Sci.Technol.A* **16** (1998) 932
- [7.31] F.Schreiber, *Prog.Surf.Sci.* **65** (2000) 151
- [7.32] V. Oliveira, O. Conde, R. Vilar, *Adv.Eng.Mater.* **3** (2001) 75
- [7.33] R. Knitter, W. Bauer, D. Göhring, J. Hausselt, *Adv.Eng.Mater.* **3** (2001) 49
- [7.34] M. Fiebig, M. Kauf, J. Fair, H. Endert, M. Rahe, D. Basting, *Appl.Phys.A* **69** (1999) S305
- [7.35] Y. Fu, N. Kok, A. Brian, D. Xie, *Rev.Sci.Instr.* **74** (2003) 3689
- [7.36] U.P. Schönholzer, L.J. Gauckler, *Adv.Mater.* **11** (1999) 630
- [7.37] B. Xu, F. Arias, G.M. Whitesides, *Adv.Mater.* **11** (1999) 492
- [7.38] H. Yang, P. Deschatelets, S.T. Brittain, G.M. Whitesides, *Adv.Mater.* **13** (2001) 54

- [7.39] U.P. Schönholzer, R. Hummel, L.J. Gauckler, *Adv.Mater.* **12** (2000) 1261
- [7.40] T.G. Bifano, H.E. Fawcett, P.A. Bierden, *Precision Eng.* **20** (1997) 53
- [7.41] J.S. Chun, I. Petrov, J.E. Greene *J.Appl.Phys.* **86** (1999) 3633
- [7.42] S.Y. Chou, Krauss, P.R., Renstrom, P.J., *J.Vac.Sci.Technol.B* **14** (1996) 4129
- [7.43] C.M. Sotomayor Torres, “*Alternative Lithography: Unleashing the Potentials of Nanotechnology*” (Plenum Press, New York, 2003)
- [7.44] M.A. Auger, R. Gago, M. Fernández, O. Sánchez, J.M. Albella, *Surf.Coat.Technol.* **157** (2002) 26
- [7.45] M.A. Auger, O. Sánchez, C. Ballesteros, M. Jergel, M. Aguilar–Frutis, C. Falcony, *Thin Solid Films* **433** (2003) 211
- [7.46] X. Qin, T. Tzvetkov, D.C. Jacobs, *Nuclear Instr.Methods Phys.Res.B* **203** (2003) 130
- [7.47] J. Shen, Y.H. Yim, B. Feng, V. Grill, C. Evans, R.G. Crooks, *Int.J. Mass.Spectr.* **182-183** (1999) 423
- [7.48] S.P. Chenakin, B. Heinz, H. Morgner, *Surf.Sci.* **421** (1999) 337
- [7.49] S.P. Chenakin, *Vacuum* **66** (2002) 157
- [7.50] K.V. Wolf, D.A. Cole, S.L. Bernasek, *Langmuir* **17** (2001) 8254
- [7.51] S.F. Shuler, G.M. Davis, J.R. Morris, *J.Chem.Phys.* **116** (2002) 9147
- [7.52] D.M. Dabbs, I.A. Aksay, *Ann.Rev.Phys.Chem.* **51** (2001) 601
- [7.53] V.Z.-H. Chan, J. Hoffinan, V.Y. Lee, H. Iatrou, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, R.D. Miller, E.L. Thomas, *Science*, **286** (1999) 1716
- [7.54] M. Park, C. Harrison, P.M. Chaikin, R.A. Register, D.H. Adamson, *Science*, **276** (1997) 1401
- [7.55] C. Eisele, C.E. Nebel, M. Stuzmann, *J.Appl.Phys.* **89** (2001) 7722
- [7.56] N. Senoussaoui, M. Krause, J.Müller, E. Bunte, T. Brammer, H. Stiebig, *Thin Solid Films*, en prensa
- [7.57] P. Scheeper, J.O. Gullov, L.M. Kofoed, *J.Micromech.Microeng.* **6** (1996) 131
- [7.58] D.L. DeVoe, A.P. Pisano, *J.Microelectromech.Syst.* **10** (2001) 180

- [7.59] Z. Jin, X. Chen, Y. Zou, *Microfabric. Technol.* **2** (1994) 36
- [7.60] T. Xu, G. Wu, G. Zhang, Y. Hao, *Sens. Actuators A : Physical* **104** (2003) 61
- [7.61] S. Hayamizu, H. Tabata, H. Tanaka, T. Hawaii, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 787
- [7.62] E. Million, O. Albert, J.C. Loulergue, J. Etchepare, D. Hulin, W. Seller, J. Perrière, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 6937
- [7.63] K. Nomura, N. Shibata, M. Maeda, *J. Cryst. Growth* **235** (2002) 224
- [7.64] R. Wendt, K. Ellmer, K. Wiesemann, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 2115
- [7.65] V. Craciun, J. Elders, J.G.E. Gardeniers, I.W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 2963

## Capítulo 8

# CONCLUSIONES GENERALES

La organización de moléculas orgánicas en arreglos bidimensionales sobre superficies sólidas es el resultado de diferentes contribuciones provenientes principalmente de las interacciones sustrato–adsorbato, interacciones adsorbato–adsorbato, solvente–adsorbato y solvente–sustrato. Es así que la configuración final del sistema bidimensional autoensamblado depende sensiblemente del equilibrio entre cada una de estas contribuciones. Como un ejemplo se esto se puede mencionar autoensamblado de alcanotioles sobre las superficies de Au(111) y Ag(111). Estos sustratos presentan prácticamente la misma estructura superficial, además de ser isoelectrónicos. Sin embargo, los alcanotioles autoensamblados sobre estos sustratos presentan diferentes fases bidimensionales. Tal es el caso de las redes  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  y  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ , para los alcanotioles autoensamblados sobre Au(111) y Ag(111), respectivamente. Esto refleja el hecho de que las diferencias existentes en la interacción sustrato–adsorbato, aún para sustratos cristalográfica y electrónicamente similares, poseen un impacto considerable en la estructura final del sistema autoensamblado.

En el caso de las monocapas de alcanotioles autoensambladas sobre electrodos metálicos, éstas presentan regiones de estabilidad electroquímica claramente definidas. A potenciales anódicos las monocapas son electrodesobidas oxidativamente con la formación de

especies organoazufradas de estados de oxidación superiores tales como los sulfonatos. A potenciales catódicos las SAMs son electrodesorbidas reductivamente a través de la formación de especies tiolato que pasan a la fase solución o que permanecen en las inmediaciones del electrodo formando estructuras micelares. Las condiciones catódicas bajo las cuales las SAMs son electrodesorbidas, o sea el  $E_p$ , dependen sensiblemente de diversos factores asociados al sistema metal/SAM/electrolito. Estos factores están representados principalmente por la longitud de la cadena hidrocarbonada, el solvente electrolítico, el pH del medio y la naturaleza del metal que constituye la superficie del electrodo. La longitud de la cadena hidrocarbonada se encuentra estrechamente vinculada a la magnitud de las fuerzas hidrofóbicas y las fuerzas de van de Waals, que actúan como factores estabilizantes de la SAM. Las fuerzas hidrofóbicas son las encargadas de mantener las moléculas organoazufradas en la monocapa como consecuencia de la poca afinidad de la cadena hidrocarbonada por el medio acuoso. Por otra parte, las fuerzas de van der Waals (fuerzas de dispersión), están involucradas en las interacciones atractivas adsorbato-adsorbato. Otro factor importante en la estabilidad electroquímica de la SAM es el solvente del electrolito. El empleo de solventes con gran afinidad por los alcanotioles se ve reflejado en una disminución en la estabilidad catódica ya que éstas se electrodesorben a potenciales más anódicos. Esto se debe fundamentalmente a la disminución de las interacciones hidrofóbicas (factor estabilizante) en medios electrolíticos donde el tiol posee una mayor solubilidad. De este modo la energía necesaria para electrodesorber la SAM en un medio acuoso se incrementa en 3 kJ/CH<sub>2</sub>, y solamente 1,65 kJ/CH<sub>2</sub> en el caso de un medio metanólico. Como consecuencia de que las interacciones de van der Waals (adsorbato-adsorbato) no dependen del medio electrolítico, los valores anteriormente mencionados indican que la estabilización de las SAMs debido a las *fuerzas hidrofóbicas* disminuye en 1,35 kJ/CH<sub>2</sub> cuando el electrolito acuoso es reemplazado por uno metanólico. La dependencia de  $E_p$  con el pH del electrolito puede ser descripta sencillamente en base al equilibrio de las diferentes especies presentes en las inmediaciones del electrodo.

En el caso de la influencia del metal de electrodo sobre la electrodesorción reductiva de la SAM la estabilidad catódica de la SAM procede de acuerdo a la secuencia Cu > Ag > Au. A diferencia de otros autores que han explicado las diferencias observadas en la estabilidad de las SAMs en base a las diferentes funciones trabajo de los metales se ha demostrado, utilizando herramientas mecanocuánticas, que estas diferencias se deben



mayormente a diferencias en las energías para introducir un electrón en el sistema Me–alcanotiolato. Por otra parte, se ha demostrado que la magnitud de las interacciones adsorbato–adsorbato son del mismo orden para los diferentes sustratos metálicos estudiados (Cu, Ag y Au).

Otro aspecto interesante de las SAMs en entornos electroquímicos es el comportamiento de éstas durante la electrodeposición de metales. En estos casos, la electrodeposición metálica puede ser discriminada inicialmente en dos regímenes bien definidos. Estos comprenden la deposición a subpotenciales (UPD) y a sobrepotenciales (OPD), en donde los mecanismos que operan sobre la SAM y el electrodepósito son claramente diferentes. En el régimen de UPD el depósito metálico se lleva a cabo en los defectos de la monocapa. Como consecuencia de que la energía superficial de la fase depositada es mayor que la del sustrato original, se lleva a cabo la reorganización de la SAM en la interface a través de las denominadas reacciones de “intercambio de lugar”. Por ejemplo, en el caso de la electrodeposición de Cu sobre Au(111) cubierto por una SAM, los alcanotioles se desplazan de las regiones del Au (donde se encontraban quimisorbidos) hacia los nanodominios de Cu que han nucleado en los defectos de la SAM en condiciones de UPD. Los tiempos característicos de estos procesos de reorganización, llevados a cabo en la región de UPD, son considerablemente largos (alrededor de varios minutos). Es así que no se alcanza a formar una monocapa completa (del metal depositado a UPD) aún después de una hora de polarización. En el caso de la electrodeposición a sobrepotenciales (OPD) sobre SAMs la electrodeposición también ocurre en los defectos, pero su presencia se evidencia mayormente en la drástica disminución del área electroactiva del electrodo metálico. De este modo, en presencia de la SAM, la densidad de núcleos de electrocristalización para la formación de la película metálica se ve disminuída notablemente. Esto promueve que la velocidad de crecimiento de la película metálica electrodepositada potencioestáticamente sea más lenta, o que se requiera un mayor sobrepotencial cuando la película es crecida galvanostáticamente. A pesar del cambio significativo del área electroactiva, los aspectos cinéticos básicos asociados al proceso de electrodeposición no son mayormente alterados por la SAM, puesto que la pendiente de Tafel permanece invariante en presencia de la película autoensamblada. Un detalle importante se vincula al hecho de que la SAM posee una escasa influencia en la morfología del electrodepósito masivo. Los cambios morfológicos que introducen las SAMs sólo son apreciados en las etapas iniciales de la electrodeposición, donde se observa una

notable disminución de los núcleos de electrocristalización. A diferencia de lo observado en UPD, cuando se deposita a sobrepotenciales la interface electrodo–SAM–electrodepósito permanece invariante aún para prolongados tiempos de polarización. Esto es como consecuencia de que la electrodeposición a sobrepotenciales involucra tiempos característicos significativamente menores. De esta manera la monocapa es sepultada por el depósito antes de que pueda llevar a cabo cualquier reorganización en la interface. El detalle más destacable asociado a la electrodeposición masiva sobre SAMs concierne a la modificación de las propiedades de adherencia de los depósitos sin alterar considerablemente las características mecánicas ó morfológicas de las mismas. La influencia bloqueante del alcanotiol en los fenómenos de electrocristalización se evidencia aún cuando la electrodesorción de la SAM se lleva a cabo simultáneamente con el proceso de electrodeposición. En estos casos, dependiendo de la estabilidad en el medio electrolítico, las micelas de las moléculas organoazufradas que se forman como consecuencia de la electrodesorción pueden modificar las etapas iniciales del proceso de electrodeposición a través de la inhibición de la descarga de los iones metálicos en ciertas regiones del electrodo.

Las propiedades anti–antiadherentes de las monocapas autoensambladas pueden ser utilizadas en procesos de moldeo. De este modo, la electrodeposición masiva sobre electrodos “*master*” cubiertos por SAMs permite transferir un patrón topográfico a diversos materiales electrodepositados tales como los metales o las aleaciones. Esto es una nueva ruta alternativa para transferir patrones topográficos a sustratos metálicos sin requerir la utilización sistemática de técnicas litográficas duras, como el caso de la ablación láser. La aplicación de la técnica de micromoldeo electroquímico depende de la estabilidad electroquímica de la SAM en las condiciones catódicas de electrodeposición. De esta manera existe una interdependencia entre el material que se desea moldear y el potencial de electrodesorción ( $E_p$ ) de la SAM empleada. Esto indica que el material con el que se ha construido el electrodo “*master*” es una variable relevante en el proceso de micromoldeo electroquímico, como así también el largo de la cadena hidrocarbonada. En caso de utilizar electrodos “*master*” sobre los cuales las SAMs poseen una alta estabilidad catódica (por ej: Cu) es posible micromoldear materiales que requieran condiciones de electrodeposición más extremas, tal es el caso de las aleaciones de Fe, Co y Ni. Por otra parte, la fidelidad del proceso de micromoldeo electroquímico depende sensiblemente del tamaño de grano característico del material electrodepositado. A su vez, el tamaño de grano se encuentra directamente vinculado a la

propagación y al aumento de la rugosidad en los sucesivos ciclos de moldeo y replicación de la superficie original. Esta técnica de micromoldeo electroquímico desarrollada en la presente Tesis ha podido ser extendida a la escala sub-100 nm con apreciable calidad en el caso de los materiales depositados utilizando baños de *electroplating* con aditivos abrillantadores donde el tamaño de grano es sumamente pequeño. En el caso de que el tamaño de grano final de la superficie micromoldeada electroquímicamente sea una variable que se desee controlar, éste puede ser manipulado a través de tratamientos térmicos post-fabricación. De este modo, utilizando recocidos térmicos de tiempos cortos es posible lograr un apreciable crecimiento del tamaño de grano sin provocar alteraciones en la topografía micromoldeada electroquímicamente.

En la parte final de la presente Tesis se ha podido demostrar la amplia utilidad que poseen las SAM como recubrimientos moleculares anti-adherentes para ser utilizados en técnicas de moldeo y replicación. De este modo se han podido estructurar superficies de diferentes materiales de un modo sencillo y directo. La combinación de diversas técnicas de deposición con la utilización de moldes cubiertos con películas antiadherentes autoensambladas ha proporcionado un procedimiento alternativo sencillo y de bajo costo adecuado para la producción en serie de sustratos micro y nanoestructurados. Es así que ha sido factible nanoestructurar superficies cerámicas de un modo sumamente sencillo, con una resolución nanométrica que las técnicas litográficas actuales no alcanzan lograr con materiales sumamente duros como lo son el TiN ó el AlN. Un concepto clave para la aplicación de esta estrategia es la compatibilidad del método de deposición elegido con las condiciones de estabilidad del recubrimiento anti-adherente. Es así que, en algunos casos, se deben modificar las condiciones de deposición, e inherentemente las propiedades del material depositado, para moldear exitosamente la superficie del material deseado. A su vez se ha demostrado que estos cambios en las propiedades del material moldeado pueden tener efectos poco significativos en la funcionalidad de la superficie micro- o nanoestructurada. De este modo ha sido factible extender el concepto de moldeo y replicación, comúnmente utilizado en materiales poliméricos, a materiales que son difíciles de moldear, tales como los cerámicos o los semiconductores. Es necesario considerar además que las estrategias de moldeo y replicación presentadas en esta Tesis implican enteramente etapas no-destructivas. O sea que en ninguna etapa de la nanofabricación se plantea la destrucción del molde o de la superficie original. No obstante, en el caso de la evaporación metálica, se ha demostrado que

dependiendo de las interacciones que predominen entre el material evaporado y la monocapa autoensamblada, el continuo uso del mismo molde en reiteradas evaporaciones puede dañar y/o impurificar la superficie del molde. Bajo este enfoque, se ha demostrado que mediante un conocimiento detallado de las magnitudes energéticas asociadas a una técnica de deposición y las interacciones que predominan entre las especies depositadas y la película autoensamblada, es posible diseñar racionalmente una técnica alternativa de nanofabricación adaptable a un amplio rango de materiales, tales como los metales (Au, Al, Cu, Ni, aleaciones), los cerámicos (TiN, AlN) ó los semiconductores (ZnO). Los resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo de Tesis han sido oportunamente presentados en las siguientes publicaciones:

- \* *"Stable Interface Dynamics for Copper Electrodeposition in the Presence of Organic Additives: The Evidence of a Gas-Like Surface of the Organic Adsorbate"*  
P.L. Schilardi, O. Azzaroni y R.C. Salvarezza  
*Physical Review B*, **62** (2000) 13098
- \* *"Protective Properties of Dodecanethiol Layers on Copper Surfaces: The Effect of Chloride Anions in Aqueous Environments "*  
O. Azzaroni, M.Cipollone, M.E. Vela y R.C. Salvarezza  
*Langmuir*, **17** (2001) 1483
- \* *"A Novel Application of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers in Nanofabrication: Direct Molding and Replication of Patterned Conducting Masters"*  
P.L. Schilardi, O. Azzaroni y R.C. Salvarezza  
*Langmuir*, **17** (2001) 2748
- \* *"Pattern Transfer Using Alkanethiolate-Protected Templates: A New Approach in Polymeric Materials Nanofabrication"*  
O. Azzaroni, P.L. Schilardi y R.C. Salvarezza  
*NanoLetters*, **1** (2001) 291
- \* *"Electrodesorption Kinetics and Molecular Interactions at Negatively-Charged Self-Assembled Thiol Monolayers in Electrolyte Solutions"*  
O. Azzaroni, M.E. Vela, H. Martin, A. Hernández-Creus, G.Andreasen y R.C. Salvarezza  
*Langmuir*, **17** (2001) 6647
- \* *"Templated Electrodeposition of Patterned Soft Magnetic Films"*

- O. Azzaroni, P.L. Schilardi y R.C. Salvarezza  
*Applied Physics Letters*, **80** (2002) 1061
- \* *"Thermal Annealing of Patterned Metal Surfaces"*  
G. Andreasen, P.L. Schilardi, O. Azzaroni y R.C. Salvarezza  
*Langmuir*, **18** (2002) 10430
- \* *"Electrodesorption Potentials of Self-Assembled Alkanethiolate Monolayers on Ag(111) and Au(111). An Electrochemical, Scanning Tunneling Microscopy and Density Functional Theory Study"*  
O. Azzaroni, M.E. Vela, G. Andreasen, P. Carro y R.C. Salvarezza  
*Journal of Physical Chemistry B*, **106** (2002) 12267
- \* *"Direct Molding of Nanopatterned Polymeric Films: Resolutions and Errors"*  
O. Azzaroni, P.L. Schilardi, R. Gago, L. Vázquez y R.C. Salvarezza  
*Applied Physics Letters*, **82** (2003) 457
- \* *"A Predictive Tool in Micro- and Nano-engineering: Straightforward Estimation of Conformal Film Growth Efficiency"*  
A. De Virgiliis, O. Azzaroni, R.C. Salvarezza y E.V. Albano  
*Applied Physics Letters*, **82** (2003) 1953
- \* *"Metal Electrodeposition onto Self-Assembled Monolayers: A Versatile Tool for Pattern Transfer on Metal Thin Films"*  
O. Azzaroni, P.L. Schilardi y R.C. Salvarezza  
*Electrochimica Acta*, **48** (2003) 457
- \* *"Electrodesorption Potentials of Self-Assembled Alkanethiolate Monolayers on Copper Electrodes. An Experimental and Theoretical Study"*  
O. Azzaroni, M. E. Vela, M. Fonticelli, G. Benítez, P. Carro, B. Blum y R. C. Salvarezza  
*Journal of Physical Chemistry B*, **107** (2003) 13446
- \* *"Metal Patterned Highly-Oriented Pyrolytic Graphite as Template for Direct Polymer Molding"*  
Y. Gimeno, A. Hernández Creus, S. González, O. Azzaroni, P.L. Schilardi y R.C. Salvarezza  
*Nanotechnology*, **15** (2004) 82

- \* *"Molecular Self-Assembly on Ultrathin Metallic Films: Alkanethiolate Monolayers on Ag(1x1)-Au(111) Surfaces"*  
M. Fonticelli, O. Azzaroni, G. Benítez, P. Carro, M. E. Martins y R. C. Salvarezza  
*Journal of Physical Chemistry B*, **108** (2004) 1898
  
- \* *"Surface Nanopatterning of Metal Thin Films By Physical Vapour Deposition onto Surface-Modified Silicon Nanodots"*  
O. Azzaroni, M. Fonticelli, P.L. Schilardi, G. Benítez, I. Caretti, R. Gago, L. Vázquez y R. C. Salvarezza  
*Nanotechnology*, **15** (2004) S197
  
- \* *"Direct Nanopatterning of Metal Surfaces Through Self-Assembled Molecular Films"*  
O. Azzaroni, M. Fonticelli, P.L. Schilardi, G. Benítez, I. Caretti, R. Gago, L. Vázquez y R. C. Salvarezza  
*Advanced Materials*, **16** (2004) 405
  
- \* *"Monolayer-Assisted Electrochemical Nanopatterning"*  
O. Azzaroni, P.L. Schilardi y R.C. Salvarezza  
*"Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology"*, editada por H.S. Nalwa (American Scientific Publishers, California, 2004) ISBN: 1-58883-001-2, *en prensa*