

ESTUDIO DE FILMS DELGADOS MESOPOROSOS TRATADOS CON RAYOS X DE ALTA INTENSIDAD

C. Gallo, M. Zalduendo, P. Angelomé

Instituto de Tecnología Jorge Sábato, Universidad Nacional de San Martín – CNEA.

Gerencia Química e INN, Centro Atómico Constituyentes – CNEA.

Correo Electrónico: camila.chaubell@gmail.com

Dirección: Av. Gral. Paz 1499 (B1650KNA), San Martín, Buenos Aires, Argentina.

Tópicos: Materiales



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

I. Objetivo

Estudiar films delgados mesoporosos (FDM) consolidados a partir de rayos X de alta intensidad como método alternativo al uso de altas temperaturas.

II. Justificación

Los films delgados mesoporosos de TiO_2 y SiO_2 presentan alta superficie específica y arreglo de poros controlado, lo que resulta de gran interés para aplicaciones en áreas de microelectrónica, óptica avanzada y catálisis, entre otras. Existen diversos métodos de síntesis y procesamiento reproducibles que permiten tener control sobre el espesor y el tamaño y arreglo de poros [1]. Tradicionalmente el método de obtención de FDM involucra un tratamiento con temperatura (mayor a 200°C) para la consolidación del material. Sin embargo, en los últimos años, se ha comenzado a estudiar la posibilidad de un método alternativo (tratamiento con rayos X de alta intensidad), lo que permite no sólo evitar el tratamiento térmico si no también poder realizar patrones utilizando litografía [2].

III. Alcance

La accesibilidad de los FDM, permite aplicaciones específicas como el transporte de moléculas a través de los mismos, y el crecimiento de puntas en nanopartículas metálicas previamente depositadas en el sustrato, entre otras. El método alternativo, propone la producción de FDM a bajas temperaturas con patrones para microfluídica u otras aplicaciones.

IV. Desarrollo del Trabajo

Se identificaron las muestras con un nombre que contiene: una primer parte compuesta de dos letras, donde la primera corresponde al componente inorgánico principal, siendo "S" para aquellos films que fueran de dióxido de silicio (SiO_2) y "T" los de dióxido de titanio (TiO_2) y la segunda letra corresponde al molde de poros utilizado: "B" para Brij 58, "C" para CTAB, "F" para Pluronic F-127 y "P" para Pluronic P-123. Además, una segunda parte numérica: correspondiente al tratamiento térmico utilizado (200°C o 350°C) ó dosis (d) recibida de rayos X de alta intensidad (d= 16, 32, 64, 128). Como ejemplo, en el caso de un FDM de dióxido de titanio con surfactante Brij 58 y tratado por DRXL de mayor dosis, sería "TB d128". En el caso del mismo film, pero tratado térmicamente a 200°C , corresponde a "TB 200".

Síntesis de FDM utilizando el método tradicional

Tabla 1. Configuración utilizada según tipo de film.

Muestra	Velocidad spin coating (rpm)	Observaciones
SB	2000	-.-
SC	2000	-.-
TB	4000	-.-
TF	4000	Sol a 35°C para disminuir viscosidad
TP	2000	-.-

Partiendo del sol correspondiente y configuración de spin coating según *Tabla 1*, se depositó sobre sustrato vidrio portaobjetos (limpio). Se dejó en cámara 50% HR (humedad relativa) con el objetivo de mejorar la consolidación del FDM sobre el sustrato. Luego, se realizó un tratamiento térmico que incluyó dejar las muestras en horno a 60°C y a 130° durante 24h cada uno y por último con una rampa de aumento de 1°C por min hasta 200°C o 350°C, dejándolos durante dos horas. En el caso del tratamiento térmico a 200°C, se debe realizar una extracción del material residual con solvente orgánico. Por otro lado, los tratados con tratamiento térmico a 350°C, la extracción no es necesaria ya que a esa temperatura se produce la calcinación del material orgánico.

Síntesis de FDM utilizando rayos X de alta intensidad

Los FDM luego de ser depositados por spin coating, fueron consolidados por medio de rayos X de alta intensidad en el Elettra Sincrotrone Trieste, Italia.

Para estas muestras, al igual que las tratadas a 200°C, se debe realizar un paso de extracción para terminar de eliminar los restos de surfactante.

Métodos de extracción utilizados

Extracción con solvente orgánico (etanol)

- Se sumergieron la muestra durante tres días en etanol absoluto.

Extracción con luz UV en solvente orgánico (etanol)

- Se sumerge las muestras en etanol y se irradia con lámpara UV. Se irradiaron las muestras durante 15', 30', 60' y 120'.

Medición de incorporación de AM sobre films: estudio de accesibilidad.

Se estudió la incorporación de azul de metileno (AM - $5 \cdot 10^{-3} M$) dado que tiene una carga positiva que interactúa superficialmente, con la carga negativa del FDM.

- El FDM se sumergió 15 minutos en solución de AM, se lavó con agua, se secó y se midió el espectro UV-Vis con el blanco correspondiente, pudiendo ser silica fundida o vidrio porta objeto. Luego se sumergió otro tiempo, de tal manera de medir el espectro UV-Vis a los 15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos.

Equipo utilizado en la medición: espectrofotómetro HP Agilent 8453, perteneciente al CAC-CNEA.

Por una cuestión de simplicidad, se presentan los resultados obtenidos para los films del tipo "TF", consolidados tanto por rayos X de alta intensidad como por el método tradicional. A partir de los espectros UV-Vis se observa una gran absorción a 300nm, relacionado a la cantidad de TiO_2 presente en el film. En el caso de las muestras tratadas con el tratamiento térmico tradicional (*figura 1*), se observa que la absorbancia de AM aumenta conforme aumenta el tiempo de inmersión. Para las muestras tratadas con rayos X de alta intensidad, aumenta un poco la absorbancia luego de la extracción con etanol (*figuras 3 y 4*). Para el caso de las muestras tratadas con tratamiento térmico e irradiadas con luz UV (*figura 5*), no se observan grandes diferencias entre ellas, notándose que sucede la máxima adsorción del AM en los primeros 15 min, luego de sumergidas.

Figura 1. Espectro UV-vis de incorporación de AM para muestras TF preparadas por tratamiento térmico tradicional. a) Tratamiento a 200°C con extracción por solvente orgánico. b) Tratamiento a 350°C.

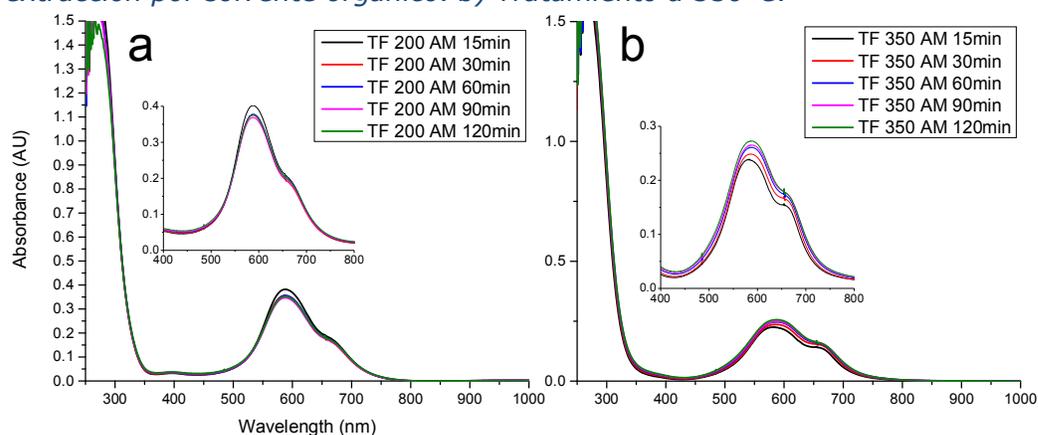


Figura 2. Espectro UV-vis de incorporación de AM para muestra TF realizadas por tratamiento térmico tradicional a 200°C y sin extracción a distinto tiempo.

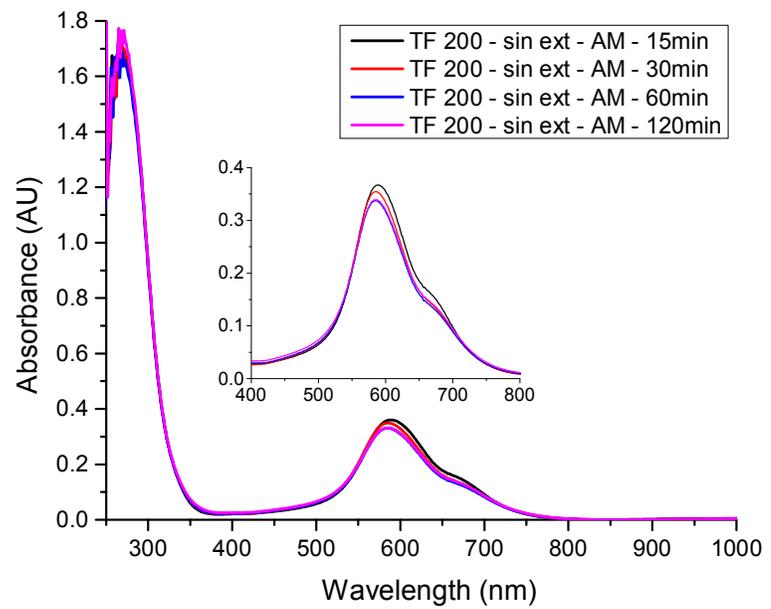


Figura 3. Espectro UV-vis de incorporación de AM a distintos tiempos sobre muestras TF preparadas con rayos X de alta intensidad sin extracción. a) Espectro de muestra TF d16. b) Espectro de muestra TF d32. c) Espectro de muestra TF d64. d) Espectro de muestra TF d128.

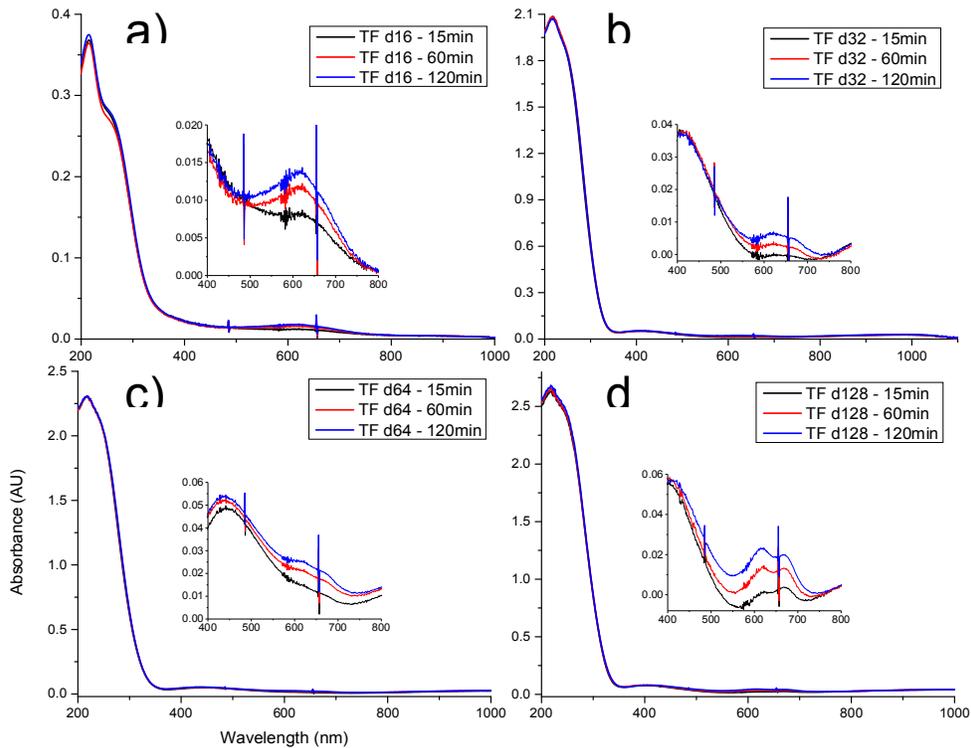


Figura 4. Espectro UV-vis de incorporación de AM a distintos tiempos sobre muestras TF preparadas con rayos X de alta intensidad y extraídas con solvente orgánico. a) Espectro de muestra TF d16. b) Espectro de muestra TF d32. c) Espectro de muestra TF d64. d) Espectro de muestra TF d128.

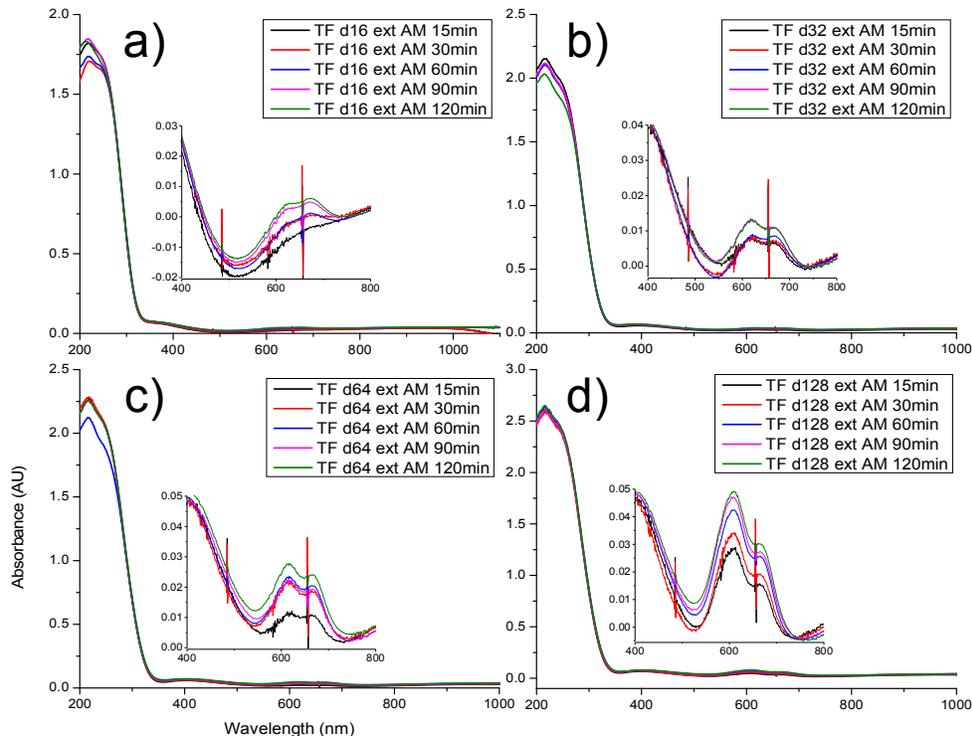
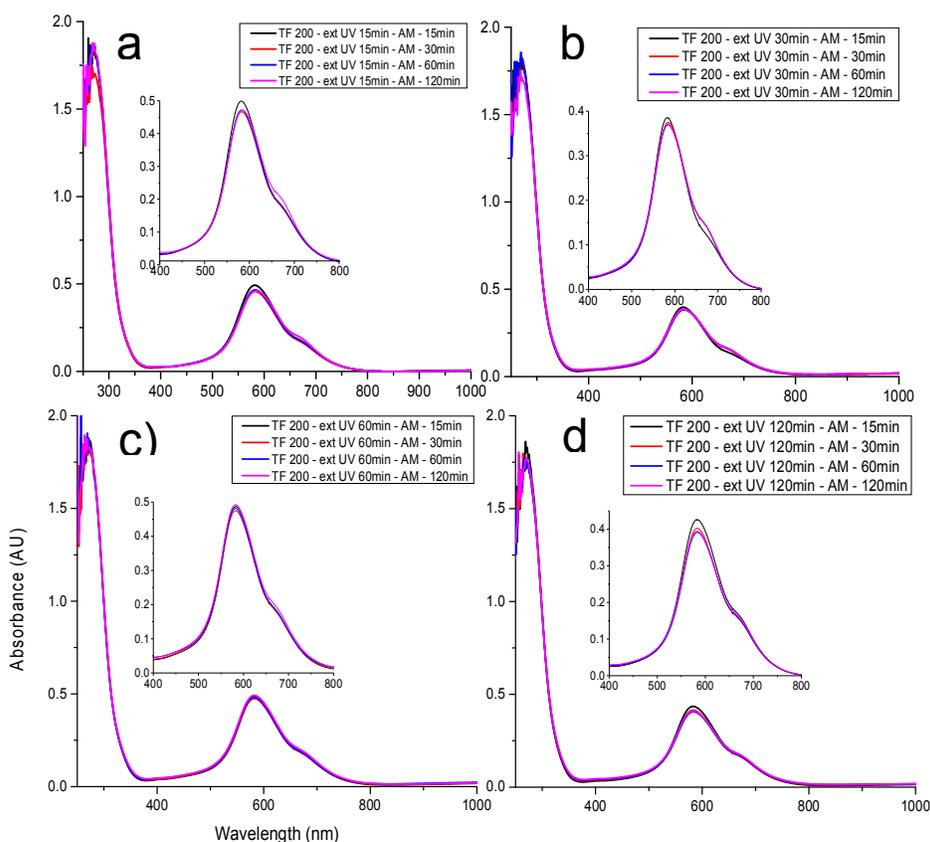


Figura 5. Espectro UV-vis de incorporación de AM para muestras TF realizadas por tratamiento térmico tradicional a 200°C y extraídas a distinto tiempo de exposición UV. a) Espectro de muestra TF 200 con extracción UV 15min. b) Espectro de muestra TF 200 con extracción UV 30min. c) Espectro de muestra TF 200 con extracción UV 60min. d) Espectro de muestra TF 200 con extracción UV 120min.



Para todas las muestras tratadas a 200°C, se observa mayor adsorción de AM (siendo extraídas o no), que en el caso de las muestras preparadas por rayos X de alta intensidad (Figuras 1.a y 2). En la figura 6, se puede observar mayor coloración azul en las muestras tratadas con tratamiento térmico tradicional que las tratadas con rayos X de alta intensidad (figuras 7 y 8), indicador de mayor accesibilidad. En la figura 7, se observa mayor coloración a mayor dosis recibida, si bien puede ser indicador de que existe mayor accesibilidad para mayores dosis, no se corresponde a lo observado en las otras familias de FDM (por ej. FDM TB, Figura 8).

Figura 6. Imagen óptica de muestras TF consolidadas a través de tratamiento térmico tradicional luego de 120min sumergidas en AM.

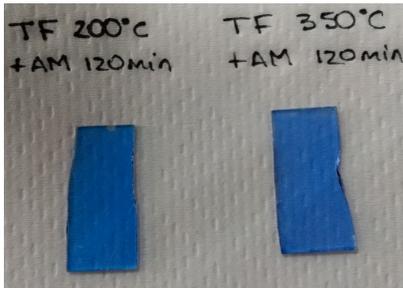


Figura 7. Imagen óptica de las muestras TF consolidadas por DXRL luego de 120 min de sumergidas en AM, debajo de ellas se observa el sustrato silica fundida.

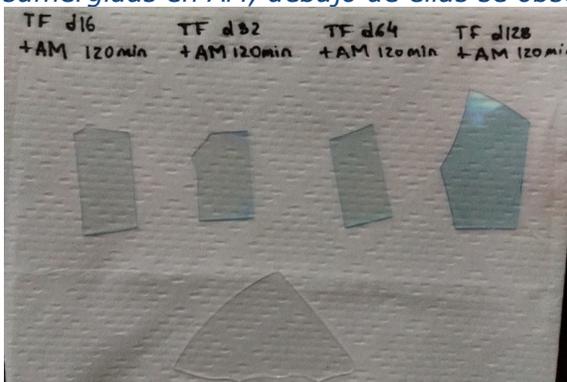
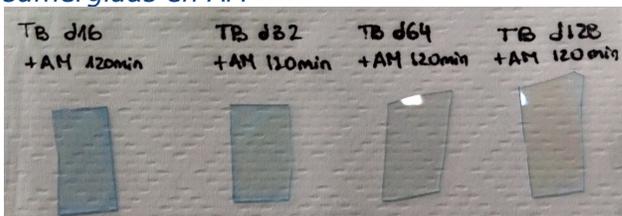


Figura 8. Imagen óptica de muestras TB consolidadas a través de DXRL luego de 120 min sumergidas en AM



Medición Reflectometría de Rayos X (XRR)

La medición de XRR brinda información de las densidades electrónicas del material a partir del ángulo crítico (θ_c) de reflexión. Esta medición se puede repetir en la misma muestra para humedad relativa alta (HR>90%) y humedad relativa baja (HR<12%), para obtener la porosidad del FDM. Además, se puede obtener el espesor del FDM a partir del patrón de interferencia.

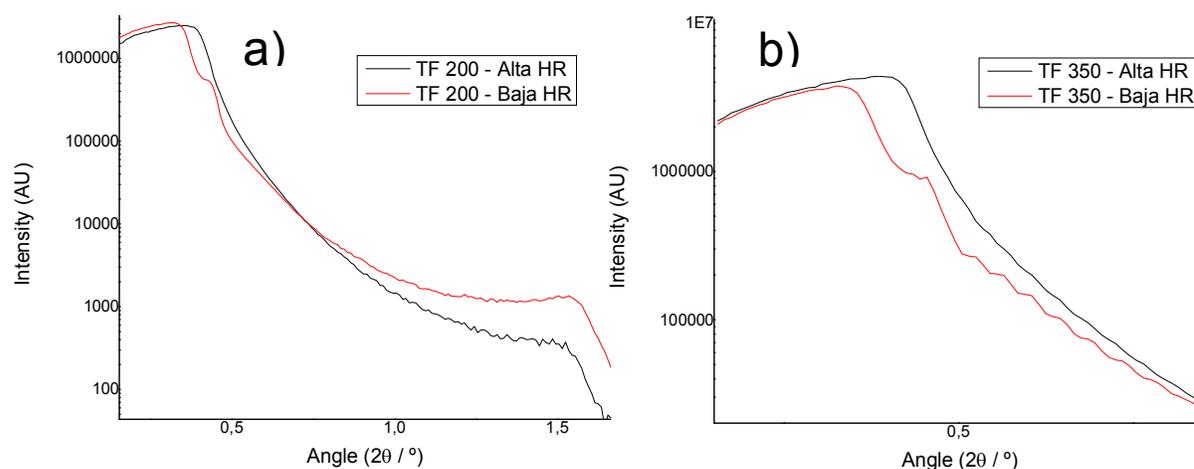
Se realizaron mediciones para la muestra con alta HR (HR > 90%) y baja HR (HR < 12%).

- **Baja HR:** La muestra se deja en horno a 130° durante un tiempo (aprox. 15 minutos), para quitar la mayor cantidad posible de agua presente en los poros. Durante la medición, se debe utilizar silica gel para bajar la HR del ambiente y evitar que se condense agua nuevamente dentro del film.
- **Alta HR:** Se deja a la muestra en cámara de HR alta durante la medición, con el fin de que los poros estén llenos de agua.

Se utilizó el equipo difractómetro de Rayos X Panalytical Empyrean perteneciente al CAC – CNEA.

Para la muestra TF 200 (*figura 9-a*) no se observan batidos y se calculó una porosidad de 42,7%. En tanto, para la muestra TF 350 (*figura 9-b*), se calculó su espesor como 165nm y su porosidad como 54,7%.

Figura 9. Reflectograma de: a) Muestra TF 200. b) Muestra TF 350

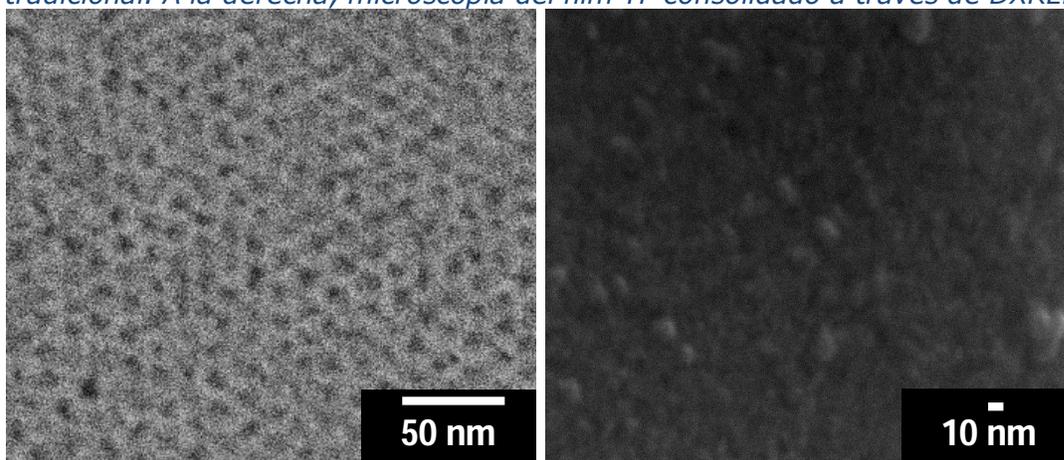


Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La muestra se siembra raspando el film y depositándolo en cinta de carbono. Se utilizó el equipo Carl Zeiss SUPRA 40 perteneciente al Centro de Microscopias Avanzadas – FCEyN – UBA.

Se puede observar en la *figura 10* que, en los FDM consolidados con tratamiento térmico tradicional, los poros son fácilmente distinguibles, mientras que en los films consolidados a través de rayos X de alta intensidad, no es posible distinguir los poros.

Figura 10. A la izquierda, microscopia de film TF consolidado con tratamiento térmico tradicional. A la derecha, microscopia del film TF consolidado a través de DXRL.



V. Conclusiones

Según lo estudiado, la incorporación de AM es claramente mayor en los FDM consolidados por tratamiento térmico tradicional, mientras que para los FDM realizados con rayos X de alta intensidad es mucho menor. Asimismo, se observó, que para las muestras consolidadas por rayos X de alta intensidad, no hay una relación entre la dosis recibida y el aumento de incorporación de AM. Para los films SB y SC, realizados con rayos X de alta intensidad, presentan respuesta similar a la incorporación de AM, no habiendo diferencia para los casos con extracción y sin ella. No existen mayores diferencias entre sí, de las muestras tratadas con tratamiento térmico tradicional o mismo para las muestras consolidadas con rayos X de alta intensidad.

Mediante los reflectogramas de rayos X, se pudo obtener el espesor de algunas de las muestras tratadas por tratamiento térmico tradicional, mientras que no se obtuvo un resultado concluyente con las muestras tratadas con rayos X de alta intensidad, posiblemente debido a la rugosidad propia del film o del sustrato.

En las micrografías obtenidas por medio de SEM, se observa que las muestras realizadas con rayos X de alta intensidad poseen los poros tapados o poco visibles.

Por lo visto anteriormente, se puede concluir que en general, las muestras consolidadas a través de rayos X de alta intensidad son muy poco accesibles.

VI. Bibliografía/Referencias

1. Soler-Illia G. J. A. A., Angelome P. C., Fuertes M. C., Calvo A., Wolosiuk A., Zelcer A., Bellino M. G., Martínez E. D. *Mesoporous hybrid and nanocomposite thin films. A sol-gel toolbox to create nanoconfined systems with localized chemical properties* (2010) Journal of Sol-Gel Science and Technology
2. Innocenzi P., Malfatti L, Marmiroli B., Falcaro P. *Hard X-rays and soft-matter: processing of sol-gel films from a top down route* (2013) Journal of Sol-Gel Science and Technology.