



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA,
ANALÍTICA Y QUÍMICA FÍSICA

Fabricación y caracterización de arreglos de electrodos recubiertos con películas delgadas mesoporosas de óxido de silicio y óxidos mixtos de silicio y circonio

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el Área de Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Gustavo Giménez

Directores de tesis: Dr. Gabriel Ybarra

Dr. Juan de Ávila Arturo Galo Soler Illia

Consejero de Estudios: Dr. Darío Estrin

Lugar de trabajo: Centro de Micro y Nanoelectrónica del Bicentenario

Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI-CMNB)

Buenos Aires, 2018

¶¶

El presente trabajo fue escrito en **L^AT_EX**. Se usó para las referencias bibliográficas **BI**I****E**_EX**, los gráficos fueron realizados con **GNUPlot** y los esquemas dibujados en **TikZ**.

Si Ud. está interesado en obtener los códigos fuentes de este trabajo puede bajarlos de <https://github.com/ggustavogmailcom/DrGG> o escribir a ggustavo@gmail.com.

The present work was written in **L^AT_EX**. It was used **BI**I****E**_EX** for the bibliography references, the graphics were made in **GNUPlot** and the cartoons were drawn with **TikZ**.

If you are interested to obtain the source code
please contact ggustavo@gmail.com or download from
<https://github.com/ggustavogmailcom/DrGG>.

Fabricación y caracterización de arreglos de electrodos recubiertos con películas delgadas mesoporosas de óxido de silicio y óxidos mixtos de silicio y circonio

Los sensores químicos han cobrado importancia en las últimas décadas. En particular, el subgrupo de sensores electroquímicos es uno de los que más ha crecido.

Este trabajo de tesis tuvo dos objetivos fundamentales. El primero fue sintetizar y estudiar películas delgadas mesoporosas (PDM) basadas en óxido de silicio para utilizar como elemento permeoselectivo para un analito o grupo de analitos. El segundo fue la integración de dichas películas en sensores electroquímicos fabricados con tecnologías de microfabricación, compatibilizando de esta forma los procesos *bottom-up* con los *top-down*.

Durante la primera etapa se sintetizaron PDM sobre electrodos de oro, empleando diferentes surfactantes para regular el tamaño de los poros entre 3 y 10 nm. Dado que la remoción del molde de poros mediante calcinación deteriora los electrodos, se desarrollaron procesos alternativos a la calcinación, permitiendo condensar el SiO₂ por debajo de los 130 °C, minimizando efectos difusivos y ampliando el espectro de sustratos compatibles. Las PDM se caracterizaron mediante elipsoporfosimetría ambiental, espectroscopía IR, microscopía óptica, de barrido electrónico y de iones de galio.

En una segunda etapa se estudiaron los fenómenos de transporte que ocurren a través de las PDM mediante técnicas electroquímicas: voltametría cíclica, voltametría de corriente alterna y simulación por elementos finitos. Los resultaron permitieron obtener información significativa de los sistemas, tanto cualitativa (casos de exclusión, permeación y preconcentración) como cuantitativa (coeficientes de difusión, capacidad de adsorción, distancias entre sitios redox, etc.). Sin embargo, se observó que las PDM de sílice se disuelven en el término de horas durante las medidas electroquímicas, lo que limita su aplicabilidad en el caso de sensores continuos.

La motivación principal de la tesis estuvo dirigida a la fabricación de sensores basados en la respuesta electroquímica. Es por ello que se fabricaron en forma continua y constante electrodos de Au, optimizando distintos diseños, condiciones de depósito, sustratos y funcionalizaciones superficiales, de forma de mejorar el desempeño electroquímico y aumentar la adherencia de las PDM a los electrodos. Ya en una etapa avanzada se incorporó circonio a los soles lo que redundó en un aumento significativo de la estabilidad química de las PDM de silicio frente a la disolución. Finalmente se funcionalizaron dichas PDM con la intención de darle una característica distintiva a cada uno de los electrodos dentro de un mismo sensor.

Los resultados obtenidos permiten escalar la fabricación de sensores basados en electrodos de oro recubiertos con PDM, obteniendo sistemas integrados multielectrodo basados en películas potencialmente selectivas, químicamente estables, reproducibles y de fácil funcionalización. El conocimiento adquirido es la base que permitirá avanzar en el desarrollo y diseño de sensores electroquímicos integrados basados en películas delgadas mesoporosas selectivas.

Palabras claves: películas delgadas mesoporosas, SiO₂, ZrO₂, electrodos de oro, microfabricación, sensores electroquímicos.

Fabrication and characterization of electrodes array with a mesoporous thin film coating based on silicon and zirconium/silicon oxide

Chemical sensors have gained relevance in the last decades, particularly the subgroup of electrochemical sensors is the one with the larger growth rate.

This work had two fundamental goals. The first one was to synthesize and study mesoporous thin films (MTF) based on silicon dioxide to be used as perm-selective elements for an analyte or group of analytes. The second was the integration of these films in electrochemical sensors manufactured with microfabrication technologies, thus compatibilizing the bottom-up and top-down processes strategies.

During the first stage, MTF were deposited on gold electrodes, using different surfactants to tailor the pore size between 3 and 10 nm. Thermal treatments used for template removal negatively affect the electrode response. Therefore, alternative processes were developed for the calcination, allowing to condense the SiO₂ below 130 °C, minimizing diffusive effects and expanding the spectrum of compatible substrates. The TMFs were characterized by ellipsoporosimetry, IR spectroscopy, optical microscopy, scanning electron microscopy and focused ion beam microscopy.

In a second stage, the transport phenomena that take place through the MTP were studied using electrochemical techniques: cyclic voltammetry, alternating-current voltammetry and simulation by finite elements. The results allowed obtaining significant information of the systems, qualitatively (cases of exclusion, permeation and preconcentration) and quantitatively (diffusion coefficients, adsorption capacity, distances between redox sites, etc.). However, silica MTF dissolve after several electrochemical cycles, thus limiting the use of these systems as continuous sensors.

The main motivation of the thesis was centered in the manufacture of electrochemically based sensors. For this reason, Au electrodes were deposited, optimizing several designs, spinning conditions, substrates and functionalized surface, in order to improve the electrochemical performance and to optimize the adhesion of the MTF to the electrodes. At an advanced stage, Zr(IV) was incorporated into the precursor solutions, which significantly increased the chemical stability of the silicon MTFs against dissolution. Finally, these MTFs were functionalized with organic groups, aiming at giving a differential characteristic to each of the electrodes inside into the same sensor.

The results obtained allow scaling the manufacturing of sensors based on gold electrodes coated with MTF, obtaining potentially selective sensing systems, chemically stable, reproducible and easy to functionalize. The acquired knowledge opens the path to advance in the development and design of patterned arrays of electrochemical sensors based on selective mesoporous thin films.

Keywords: thin film mesoporous, SiO₂, ZrO₂, gold electrode array, microfabrication, electrochemical sensors.

Agradecimientos

ÍNDICE GENERAL

Resumen	v
Abstract	vii
Agradecimientos	ix
Índice general	xi
Índice de figuras	xv
Índice de tablas	xix
1. Introducción	1
1.1. Breve reseña sobre nanotecnología	2
1.1.1. Síntesis de nanomateriales y construcción de nanoestructuras	5
1.2. Películas delgadas mesoporosas	7
1.2.1. Química sol-gel	9
1.2.2. Autoensamblado inducido por evaporación (AEIE)	10
1.3. Sensores electroquímicos	11
1.4. Miniaturización y escalabilidad	11
1.4.1. Fotolitografía	12
1.4.2. Pulverización catódica (<i>sputtering</i>)	13
1.5. Motivaciones y objetivos	13
2. Materiales, Métodos y Procesos	15
2.1. Síntesis de películas delgadas mesoporosas	16
2.1.1. Preparación de los soles, reactivos y nomenclatura	16
2.1.2. Depósitos de las películas delgadas mesoporosas	18
2.1.3. Métodos de condensación y extracción	20
2.1.4. Funcionalización de las PDM	22
2.1.5. Espectroscopía IR	22
2.1.6. Ángulo de contacto	23
2.1.7. Elipsometría	23
2.2. Microfabricación de los electrodos	26
2.2.1. Diseño e impresión de las máscaras	26
2.2.2. Limpieza de los sustratos	27
2.2.3. Transferencia de los diseños por fotolitografía	28
2.2.4. Depósito películas delgadas metálicas	29
2.2.5. Proceso de <i>lift-off</i>	31

2.2.6. Modificación superficial	32
2.2.7. Encapsulado y corte	32
2.2.8. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X	33
2.3. Microscopías	34
2.3.1. Microscopía óptica	34
2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	34
2.3.3. Microscopía con iones de galio focalizados (FIB)	36
2.4. Mediciones electroquímicas	37
2.4.1. Voltametría cíclica	39
2.4.2. Voltametría cíclica de corriente alterna	40
2.4.3. Simulaciones electroquímicas	40
3. Métodos novedosos de síntesis de películas delgadas mesoporosas	43
3.1. Introducción	44
3.2. Síntesis de películas delgadas mesoporosas	46
3.2.1. Control de la homogeneidad y espesor	47
3.2.2. Adherencia al sustrato de las PDM	49
3.2.2.i. Adherencia de PDM sobre electrodos de Au	50
3.2.2.ii. Estrategias para mejorar la adherencia	52
3.3. Métodos alternativos de síntesis de PDM	55
3.3.1. Método de calcinación	56
3.3.1.i. Análisis de la porosidad	56
3.3.1.ii. Análisis por FTIR	58
3.3.1.iii. Accesibilidad de las PDM	62
3.3.2. Método simplificado	62
3.3.3. Método prolongado	64
3.3.4. Método de alto vacío	64
3.3.5. Método ácido	66
3.3.6. Método alcalino	67
3.3.7. Comparación de resultados de los tratamientos pos-síntesis	67
3.4. Discusión sobre los métodos	69
3.4.1. Sobre los sustratos	69
3.4.2. Sobre la condensación	70
3.4.3. Sobre la extracción	72
3.4.4. Sobre la respuesta electroquímica	73
3.5. Conclusiones parciales	75
4. Electroquímica en películas delgadas mesoporosas	77
4.1. Introducción	78
4.2. Transporte de sondas en PDM	80
4.2.1. Caso 1. Sonda de carga negativa: $[Fe(CN)_6]^{4-/-3-}$	81
4.2.2. Caso 2. Sonda de carga neutra: ferroceno metanol	82
4.2.3. Caso 3. Sonda de carga positiva: $Ru(NH_3)_6Cl_3$	82
4.3. Caso de estudio: ferroceno metanol	83
4.3.1. En sistemas mesoporosos calcinados	84
4.3.2. En sistemas mesoporoso sintetizados a baja temperatura .	85
4.4. Caso de estudio: $Ru(NH_3)_6Cl_3$	86
4.4.1. Capacidad de preconcentración	86
4.4.2. Mecanismo de transporte de carga	88

4.4.3. Simulaciones por elementos finitos	92
4.4.4. Estabilidad de las películas delgadas mesoporosas de SiO ₂	95
4.5. Transporte en PDM mixtas Zr/Si	97
4.5.1. Exclusión	97
4.5.2. Preconcentración y estabilidad	98
4.5.3. Funcionalización	99
4.5.3.i. Incorporación de DHDP	100
4.5.3.ii. Incorporación de APTES	101
4.5.3.iii. Discusión sobre las funcionalizaciones	103
4.6. Conclusiones parciales	104
5. Microfabricación de los electrodos	105
5.1. Introducción	106
5.2. Microfabricación de los sensores	107
5.2.1. Consideraciones sobre el diseño	107
5.2.1.i. Primer diseño	107
5.2.1.ii. Segundo Diseño	108
5.2.2. Transferencia de los diseños	110
5.2.3. Películas delgadas de Au	113
5.2.4. Decapado de la fotorresina o <i>lift-off</i>	114
5.3. Caracterización de los electrodos	117
5.3.1. Respuesta electroquímica	117
5.3.2. Incompatibilidad <i>top-down/bottom-up</i>	120
5.3.2.i. Resistencia superficial	121
5.3.2.ii. Análisis de la superficie por XPS	122
5.3.2.iii. Microscopía electrónica de barrido	122
5.3.2.iv. Análisis electroquímico de superficies de Au	123
5.4. Sensores de respuesta selectiva	124
5.5. Respuesta con [Fe(CN) ₆] ^{4-/3-} y FcOH	124
5.6. Respuesta con [Ru(NH ₃) ₆] ³⁺	124
5.7. Más allá de la microfabración	124
5.7.1. Integración en microchips de silicio	125
5.7.2. Sensores y electrodos flexibles e impresos	125
5.8. Conclusiones parciales	127
6. Conclusiones	129
Anexo A: información suplementaria	135
Anexo B: siglas y abreviaturas	147
Anexo C: publicaciones	149
Referencias	151
Índice alfabético	171

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Publicaciones por año en nanotecnología	3
1.2. Nanotecnología por países	3
1.3. Cantidad de productos, compañías y origen con base nanotecnologica	4
1.4. Número de patentes de productos en base nanotecnologica	5
1.5. Convergencia <i>top-down</i> y <i>bottom-up</i>	6
1.6. Plataforma de sensores. Diagrama de Venn.	7
1.7. Esquema general para la formación de un óxido mesoestructurado	8
1.8. Proceso de autoensamblado inducido por evaporación (AEIE) . .	11
1.9. Etapas de los procesos de microfabricación	13
2.1. Síntesis de películas delgadas mesoporosas	16
2.2. Parámetros de depósito para las PDM	19
2.3. Equipo para el depósito de películas delgadas, <i>spin-coater</i>	20
2.4. Tratamientos pos-depósito de PDM	21
2.5. Esquema de la técnica de elipsoporosimetría ambiental	24
2.6. Isoterma de adsorción/desorción tipo IVa, H2b.	25
2.7. Esquema para la transferencia de los diseños	26
2.8. Esquema fotolitografía	28
2.9. Alineadora de máscaras	29
2.10. Equipo para depósito de películas delgadas, <i>sputtering</i>	31
2.11. Esquema del proceso de <i>lift-off</i>	32
2.12. Parámetros de depósito para la resina expoxi	32
2.13. Cortadora de obleas	33
2.14. Microscopio de doble haz FIB/SEM	35
2.15. Esquema de las microscopias FIB/SEM	36
2.16. Circuito eléctrico EQ	37
2.17. Equipo para realizar la medidas electroquímicas	38
2.18. Voltamperometría ideal reversible	39
2.19. Voltamperometria ideal reversible	40
2.20. Modelos para simulación por MEF	41
3.1. Películas mesoporosas sobre distintos soportes.	47
3.2. MEB SC y SF.	48
3.3. Espesor en función de la velocidad angular	49
3.4. Adherencia de SF sobre una película delgada de Au.	50
3.5. Adherencia de CTAB sobre electrodos.	51
3.6. Adherencia a los microelectrodos.	52
3.7. Modificación superficial de los electrodos.	53

3.8. Comparación de electrodos con y sin MPTMS	53
3.9. Comparación de superficies con y sin MPTMS.	54
3.10. MEB arreglo poroso para SF sobre Si y Au.	56
3.11. Elipsoporosimetría para sistemas CalSF.	57
3.12. Elipsoporosimetría para sistemas CalSC.	58
3.13. Modos de vibración Si-O-Si	59
3.14. FTIR SiO ₂ denso y SiO ₂ mesoporoso.	59
3.15. FTIR para una SF.	60
3.16. FTIR para una SC.	61
3.17. Accesibilidad electrodo de trabajo.	62
3.18. Microscopías SF tratamiento simplificado.	63
3.19. Accesibilidad electrodo de trabajo sistemas mixtos Zr Si.	66
3.20. Comparación PEA tratamientos alternativos (CTAB)	70
3.21. Comparación PEA tratamientos alternativos (F127)	71
3.22. Comparación del grado de condensación de PDM	71
3.23. FTIR extracción agua ácida.	72
3.24. Voltagrama comparativo SF calcinados/alto vacío I	74
3.25. Voltagrama comparativo SF calcinados/alto vacío II	75
4.1. Velocidad de condensación y estado de carga superficial	78
4.2. Velocidad de disolución sílice en función del pH	79
4.3. Exclusión electrostática en SF	81
4.4. Permeación ferroceno metanol en SF	82
4.5. Adsorción de sonda positiva en SF	83
4.6. Voltagrama para FcOH en PDM calcinadas	84
4.7. i_p en función de ν para FcOH	85
4.8. Voltagrama para FcOH en PDM de baja temperatura	85
4.9. Preconcentración de [Ru(NH ₃) ₆] ³⁺ en SF	87
4.10. Isoterma de Langmuir	88
4.11. Mecanismo de transferencia de electrones	89
4.12. Desplazamiento de potenciales	90
4.13. Cálculo de velocidad de barrido característica	90
4.14. Voltametrías de corriente alterna	91
4.15. Voltagrama de ARu y FcOH.	92
4.16. Simulación EQ de mediación redox	93
4.17. Simulación EQ de mediación/permeación	94
4.18. Simulación EQ comparadas con datos experimentales	94
4.19. Disolución de una SF en ARu.	95
4.20. Intensidad en función del ciclado EQ para SF	96
4.21. Exclusión electrostática en SZF	98
4.22. Preconcentración de [Ru(NH ₃) ₆] ³⁺ en SZF	98
4.23. Intensidad en función del ciclado EQ para SZF	99
4.24. Estabilidad de las SZF	99
4.25. Funcionalización con DHDP 3mM	100
4.26. Voltogramas de SZF ₃ ^P con [Ru(NH ₃) ₆] ³⁺ y [Fe(CN) ₆] ^{4-/3-}	101
4.27. Funcionalización con APTES 1mM	102
4.28. Voltogramas de SZF ₃ ^P con [Ru(NH ₃) ₆] ³⁺ y [Fe(CN) ₆] ^{4-/3-}	102
4.29. Evolución de la señal de ARu para distintos sistemas	103
5.1. Primer diseño y máscara de los sensores	107

5.2.	Segundo diseño y máscara de los sensores	108
5.3.	Juego de máscara. Segunda versión	109
5.4.	Perfil de fotorresina para el decapado o <i>lift-off</i>	110
5.5.	Revelado en función del tiempo	111
5.6.	Depósito de la resina expoxi SU8	112
5.7.	Alineación y celda integrada en SU8	112
5.8.	Sección trasversal de los eletrodos	114
5.9.	Curva de calibración para el espesor de los electrodos	114
5.10.	Proceso de decapado o <i>lift-off</i>	115
5.11.	Electrodos, primera versión	116
5.12.	Electrodos, segunda versión	116
5.13.	Respuesta electroquímica para FeCN	118
5.14.	Respuesta electroquímica para ARu	119
5.15.	Respuesta electroquímica para FcOH	120
5.16.	XPS de películas delgadas de Cr Au	122
5.17.	Microscopía comparativa electrodos Au	123
5.18.	Comparación entre electrodos calcinados y sin calcinar	123
5.19.	asdadasdasdasd	125
5.20.	Electrodos impresos	126
5.21.	Electrodos de NTC flexibles.	127
A.1.	Microscopías SF tratamiento simplificado.	135
A.2.	Microscopías SC tratamiento simplificado.	135
A.3.	Elipsoporosimetría SF tratamiento simplificado.	136
A.4.	Elipsoporosimetría SC tratamiento simplificado.	136
A.5.	FTIR SF tratamiento simplificado.	136
A.6.	FTIR SC tratamiento simplificado.	137
A.7.	Microscopía SF tratamiento prolongado.	137
A.8.	Microscopía óptica SC tratamiento prolongado.	137
A.9.	Elipsoporosimetría SF tratamiento prolongado.	138
A.10.	Elipsoporosimetría SC tratamiento prolongado.	138
A.11.	FTIR SF tratamiento prolongado.	138
A.12.	FTIR SC tratamiento prolongado.	139
A.13.	Microscopía óptica SF tratamiento vacío.	139
A.14.	Microscopía óptica SC tratamiento vacío.	139
A.15.	Microscopía óptica PDM mixtas Zr/Si.	140
A.16.	Elipsoporosimetría SF tratamiento alto vacío.	140
A.17.	Elipsoporosimetría SC tratamiento alto vacío.	140
A.18.	FTIR SF tratamiento prolongado.	141
A.19.	FTIR SC tratamiento prolongado.	141
A.20.	Microscopía óptica SFtratamiento en medio ácido.	141
A.21.	Microscopía óptica SCtratamiento en medio ácido.	142
A.22.	Elipsoporosimetría SF tratamiento ácido.	142
A.23.	Elipsoporosimetría SC tratamiento ácido.	142
A.24.	FTIR SF tratamiento ácido.	143
A.25.	FTIR SC tratamiento ácido.	143
A.26.	Microscopía óptica SFtratamiento en medio alcalino.	143
A.27.	Microscopía óptica SCtratamiento en medio alcalino.	144
A.28.	Elipsoporosimetría SF tratamiento básico.	144
A.29.	Elipsoporosimetría SC tratamiento básico.	144

A.30.FTIR SF tratamiento básico.	145
A.31.FTIR SC tratamiento básico.	145
A.32.Voltagramas de SZF_3^P con $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$. . .	146

ÍNDICE DE TABLAS

2.1. Reactivos para los soles	17
2.2. Relación molares de los soles	18
2.3. Sustratos utilizados para el depósito de PDM	19
2.4. Moléculas funcionalizantes	22
2.5. Soluciones para la limpieza de los sustratos	27
2.6. Parámetros de depósito películas metálicas	30
2.7. Parámetros de depósito películas dieléctricas	30
2.8. Reactivos utilizados para las mediciones electroquímicas	38
2.9. Parámetros de las simulaciones	42
3.1. Tratamientos alternativos de síntesis de PDM	55
3.2. Asignación de vibraciones en el IR	61
3.3. Comparación de resultados PDM	68
5.1. Sondas electroquímicas	120
5.2. Resistencia superficial de los electrodos	121

INTRODUCCIÓN

la Intro

Contenido

1.1.	Breve reseña sobre nanotecnología	2
1.1.1.	Síntesis de nanomateriales y construcción de nanoestructuras	5
1.2.	Películas delgadas mesoporosas	7
1.2.1.	Química sol-gel	9
1.2.2.	Autoensamblado inducido por evaporación (AEIE)	10
1.3.	Sensores electroquímicos	11
1.4.	Miniaturización y escalabilidad	11
1.4.1.	Fotolitografía	12
1.4.2.	Pulverización catódica (<i>sputtering</i>)	13
1.5.	Motivaciones y objetivos	13

1. Introducción

1.1. Breve reseña sobre nanotecnología

En su conferencia, «*There's Plenty of Room at the Bottom*» del 29 de diciembre de 1959, el físico Richard Feynman, considerado por muchos el padre de la nanotecnología, sugirió que se podría escribir toda la enciclopedia británica en la cabeza de un alfiler.¹ Esta presentación fue sin duda más conceptual e inspiradora que estrictamente científica, anterior al uso masivo de las técnicas de microscopía electrónica y al desarrollo de las microscopias de efecto túnel y fuerza atómica. Pocos años después se publica la fabricación del primer transistor (de varios centímetros cúbicos), el cuál que estaba muy lejos de convertirse en la unidad básica del cálculo computacional que es hoy en día, de unas pocas decenas de nanómetros cuadrados.

Años más tarde Taniguchi incorpora por primera vez el término nanotecnología para describir procesos de microfabricación como depósito de películas delgadas o *ion milling* y lo define como «aquellos procesos de separación, consolidación y deformación de los materiales átomo por átomo o molécula por molécula».² Fue Drexler quien finalmente popularizó el término en su libro «*Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*».³

Una definición más actual y consensuada para nanotecnología puede ser: desarrollo tecnológico de estructuras y sistemas en una escala nanométrica (entre 1 y 100 nm). Se podría, también, establecer una definición funcional: uso e implementación tecnológica de nanociencia. Esta rama de la ciencia se caracteriza fundamentalmente por ser multidisciplinaria y abarcar muchas áreas del conocimiento, ciencia de materiales, química, física y biología (por citar algunas), las cuales interactúan entre sí para generar un espacio sinérgico entre ellas. Cuando los descubrimientos en nanociencia son potencialmente aplicables a productos interviene la nanotecnología, tendiendo un lazo entre la ciencia y la industria para llevar a cabo desarrollos tecnológicos o escalar prototipos que eventualmente puedan acabar en productos de consumo.

Al realizar una búsqueda en la base de datos Scopus® (<http://www.scopus.com>) de las publicaciones que contienen las palabras en inglés para nanotecnología (*nanotechnology*), nanofísica (*nanophysics*), nanoquímica (*nanochemistry*), nanoescala (*nanoscale*) y nanociencia (*nanoscience*) se obtienen los resultados de la figura 1.1.

Del análisis de dicho gráficos se observa que las publicaciones que contiene la palabra nanotecnología en el título, resumen o como palabra clave son mucho mayor que las que contiene nanoescala, nanociencia, nanofísica o nanoquímica. Contrariamente a la evolución histórica de las “ciencia aplicadas”, donde primero es el descubrimiento científico y luego el desarrollo tecnológico, la nanotecnología parece presentarse como impulsora, no solo de desarrollos tecnológicos sino también como impulsora de “ciencias básicas”.

Whiteside y Deutch en su artículo «*Let's practical*» opinan que la química, como rama de la ciencia básica y como industria madura, debe reinventarse para acondicionarse a los requerimientos de la sociedad actual y poder seguir respondiendo preguntas fundamentales a la vez que resuelve problemas del mundo real. Los autores afirman que los “problemas prácticos” son generalmente despreciados por las ciencias básicas.⁴ Sin embargo éste no parece ser un problema de la nanotecnología, la cual ha hecho grandes contribuciones al desarrollo científico a pesar de ser una disciplina que en general busca resolver problemas prácticos.

1.1. Breve reseña sobre nanotecnología

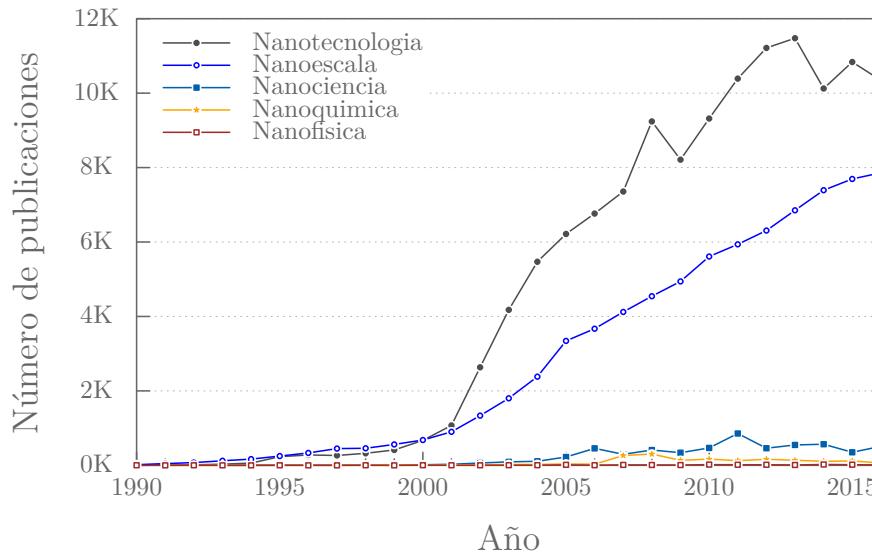


Figura 1.1: Publicaciones científicas por año que contienen la palabra *nanotechnology*, *nanoscale*, *nanoscience*, *nanochemistry* o *nanophysics* en el título, resumen o palabras clave.

Este hecho se ve reflejado si se agrupan los resultados de la búsqueda de la figura 1.1 por países, vemos que aquellos que más publicaciones tienen con la palabra nanotecnología, son, como es de esperable los países mas desarrollados tecnológicamente, ocupando los primeros cinco lugares, Estados Unidos, China, Japón, Alemania y Reino Unido. En América Latina, el primero es Brasil con 1453 publicaciones seguido de Argentina, con 567 (figura 1.2).

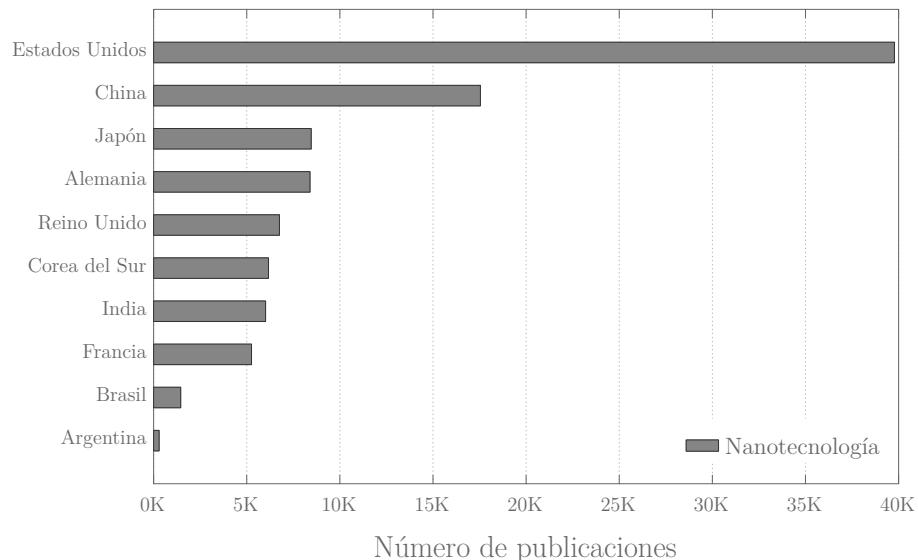


Figura 1.2: Distribución por países del número de publicaciones científicas con la palabra nanotecnología. Datos obtenidos de la base de datos Scopus.

1. Introducción

Además de producción científica y desarrollos tecnológicos, la nanotecnología cuenta patentes internacionales y productos industriales de consumo masivo en el mercado global. Existen bases de datos que registran la actividad del sector creando informes sobre estos productos, patentes, estándares y compañías con base nanotecnológica. Podemos mencionar algunas de ellas como el *Nanotechnology Consumer Products Inventory* (CPI) (<http://www.nanotechproject.org/cpi/>) creada por *The Project on Emerging Nanotechnologies* en 2005;⁵ la *Nanotechnology Products Database* (NPD) (<http://product.statnano.com/>) creada con apoyo del *Iran Nanotechnology Initiative Council* (INIC) en 2010 y *The Nanodatabase* (<http://nanodb.dk>), iniciativa desarrollada por *DTU Environment, Danish Ecological Council* y *Danish Consumer Council* en 2011. En el gráfico de la figura 1.3 se resumen algunos datos registrados en cada una de ellas, agrupados por cantidad productos con base nanotecnológica, número de empresas que los generan y cantidad países donde se encuentran distribuidas.

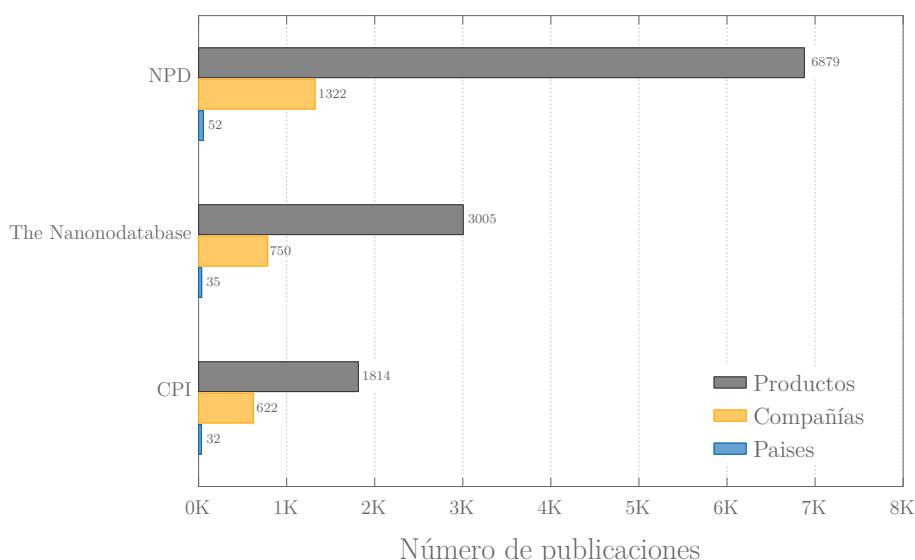


Figura 1.3: Registros de empresas y países generadores de producto que incorporan nanotecnología. Extraido de las bases de datos *Nanotechnology Consumer Products Inventory* (CPI), *Nanotechnology Products Database* (NPD) y *The Nanodatabase*.

También existen numerosas patentes que registran productos con nanotecnología. En la figura 1.4 se muestra la evolución desde el año 2001 hasta el 2016 del numero de patentes registradas por la *European Patent Office* (EPO) y por la *United States Patent and Trademark Office* (USPTO).

Mucho de estos productos pertenecen al rubro alimenticio y cosmético. Nanopartículas de Ag, TiO₂ o SiO₂ se incorporan en los alimentos o en los envases como conservantes, agentes antimicrobianos, colorantes y antioxidantes. En la industria cosmética el mayor uso de las nanomateriales es para dar color, textura y como filtros solares.

La inclusión de nanomateriales en el mercado, especialmente en estos dos rubros, obliga la incorporación de recomendaciones, estandarización y regulaciones en el campo de la nanotecnología.

1.1. Breve reseña sobre nanotecnología

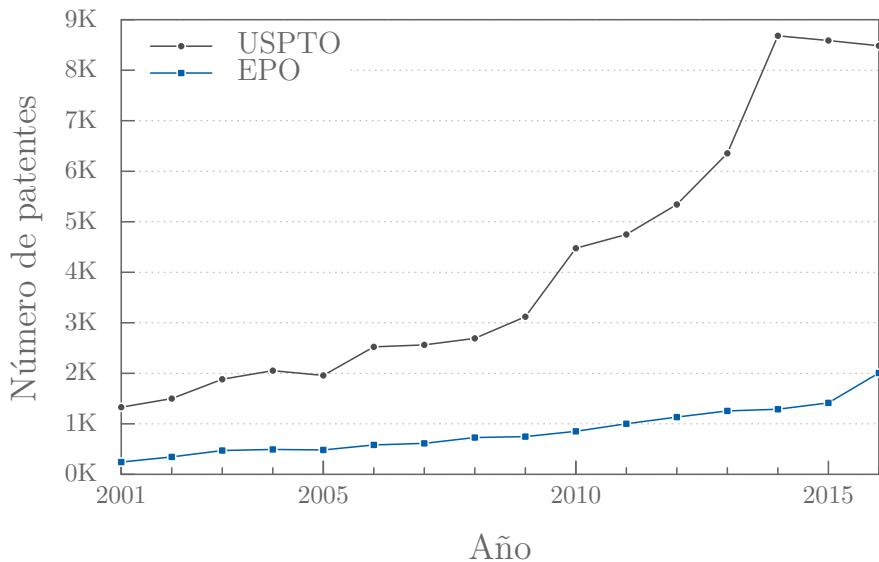


Figura 1.4: Número de patentes registradas por año en la oficinas de patentes de los Estados Unidos y Europa. Datos extraídos de <http://statnano.com/>.

El documento CEN/TC 352 (https://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:32:0:::FSP_ORG_ID,FSP_LANG_ID:508478,25&cs=18E152154F73BA190A16C4D279047F5FD) del *European committee for Standardization* (CEN) ofrece guías para la identificación, detección y cuantificación de nano-objetos en matrices complejas. La *International Organization for Standardization* (ISO) publicó una serie de documentos ISO/TC 223 (<https://www.iso.org/committee/381983.html>) con el objetivo de definir y establecer el alcance de las nanotecnologías. Define allí una serie de parámetros y descriptores para caracterizar e identificar nanopartículas, tamaño, forma, distribución, composición química, carga superficial, estado de agregación, solubilidad y área específica entre otros.

Este contexto de regulaciones emergentes en el campo de la nanotecnología obliga a los institutos metrologicos de los distintos países (entre ellos el INTI, como Instituto Metrológico Nacional) a generar nanomateriales de referencia y validar las técnicas y procedimientos para su detección y cuantificación.

Hasta el momento se ha hecho una breve introducción sobre la historia y situación actual de la nanotecnología, pero ¿cómo se construyen los nanomateriales?

1.1.1. Síntesis de nanomateriales y construcción de nanoestructuras

Existen dos enfoques posibles para obtener estructuras y objetos en la nanoscala. El primero se trata de realizar estructuras por grabado o maquinado de un material, para llevarlo a las dimensiones nano. Esta aproximación se denomina de «arriba hacia abajo» o más conocida como *top-down*. La electrónica actual de consumo masivo (incluyendo computadoras y dispositivos móviles) se

1. Introducción

basa en esta aproximación.

El segundo enfoque es aquel denominado de «abajo hacia arriba» o *bottom-up* el cual consiste en la construcción de objetos a partir de bloques fundamentales, los cuales pueden ser átomos o moléculas. La nanotecnología se caracteriza por aprovechar propiedades diferentes del material volumétrico que surgen en esta escala. La mayoría de estos descubrimientos, cambios ópticos, eléctricos, magnéticos o mecánicos se deben a al enfoque *bottom-up*, así como nuevas formas de sintetizar materiales, p. ej. grafeno, nanotubos de carbono o fullerenos. Faraday fue uno de los primeros científicos en sugerir que, en la escala nanométrica, el cambio en las propiedades de la materia está ligado al tamaño, estudiando el cambio de color en coloides de Au.⁶ A este grupo pertenecen las técnicas químicas de síntesis de nanopartículas, nanobarras y películas delgadas, métodos de autoensamblado y química supramolecular; también técnicas de crecimiento en fase vapor: epitaxial, *physical vapour deposition (PVD)*, *chemical vapour deposition (CVD)* y *atomic layer deposition (ALD)*.

Es de esperar que la verdadera revolución nanotecnológica de un salto de calidad cuando converjan ambos enfoques. Las técnicas ya industrializadas de miniaturización aprovechando las propiedades de diferenciales y novedosas. Este se trata de un enfoque “funcional”, en el cual lo importante es el objetivo, ya sea un trabajo científico, prototipo o un producto.

Soler-Illia expone en su libro «Nanotecnología: el desafío del siglo XXI»⁷ que es en este periodo de la historia donde se esta llevando a cabo esta convergencia. A modo de ejemplo presentan un gráfico esquemático donde muestra la evolución de ambos enfoques hacia la convergencia en la nanoescala.

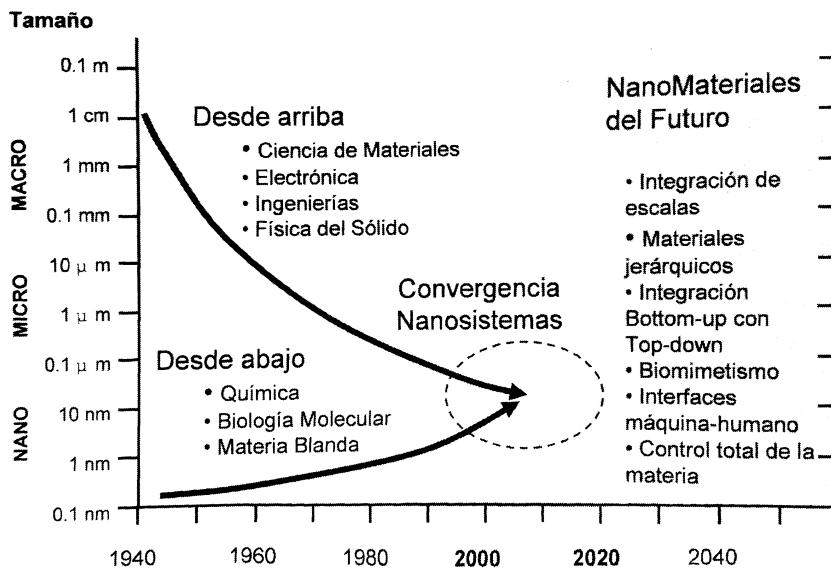


Figura 1.5: Convergencia temporal de las aproximaciones *top-down* y *bottom-up*. Figura extraída de «Nanotecnología: El desafío del siglo XXI».

Esta tesis tiene por objetivo fabricar sensores utilizando electroquímica como técnica de detección. La fabricación de los mismos se realiza en base a procesos *top-down* para escalar y miniturizar los electrodos y procesos *bottom-up* (química sol-gel y autoensamblado inducido por evaporación) con el fin sintetizar

1.2. Películas delgadas mesoporosas

la película activa. El diagrama de Venn de la figura 1.6 muestran los elementos necesarios para la fabricación de los sensores electroquímicos basados en películas delgadas mesoporosas.

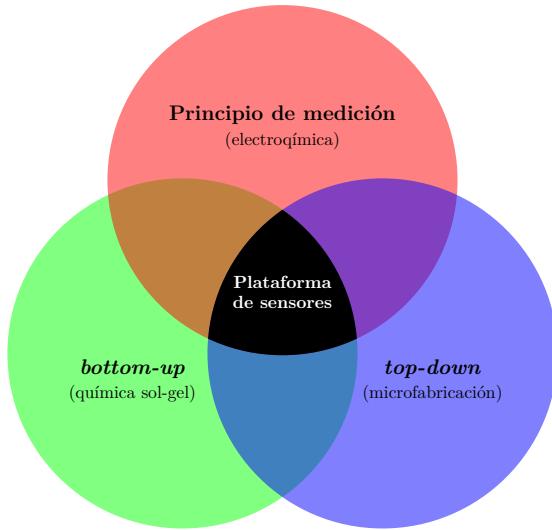


Figura 1.6: Elementos necesarios para el desarrollo y fabricación de la plataforma de sensores electroquímicos basados en películas delgadas mesoporosas.

En las secciones se tratan brevemente los fundamentos teóricos de cada una de las áreas temáticas exploradas para el desarrollos de la plataforma de sensores electroquímicos en base a películas delgadas mesoporosas y hacia el final del capítulo se exponen los objetivos y motivaciones que llevaron a materializar esta tesis.

1.2. Películas delgadas mesoporosas

El termino película delgada o lamina delgadas hace referencia a una capa de material cuyo espesor que va desde unos pocos manómetros a algunos micrones, típicamente entre 10 y 1000 nm. El control en el espesor de la película es una etapa fundamental para cualquier aplicación, mas aun cuando se trata de controlar la propiedades que surgen debido a la dimensión nanométrica en el espesor (p. ej. fenómenos de interferencia de luz en el rango visible con espesores entre 400 y 750 nm). Las películas delgadas son elaboradas a partir de técnicas químicas que utilizan precursores moleculares, comúnmente conocidas como procesos *bottom-up*. Dentro de ellos se pueden nombrar los procesos de autoensamblado molecular, electrodeposición, crecimiento epitaxial, técnicas de deposición químicas o físicas en fase vapor, sol-gel y autoensamblado inducido por evaporación entre las más populares. En particular las películas delgadas mesoporosas (PDM) son aquellas que además de la característica de ser delgadas, son porosas, con arreglos de poros ordenados a largo o corto alcance.

La *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) definen los materiales mesoporosos como aquellos que presentan poros monodispersos entre 2 y 50 nm. La porosidad es una medida de los espacios vacíos (poros) en

1. Introducción

un material, es una fracción del volumen de poros sobre el volumen total, entre 0 y 1 (o entre 0 % y 100 %).⁸ Confiere a los materiales importantes propiedades, como una baja densidad lo que supone un peso ligero y gran área superficial para almacenar moléculas en los poros. Además, el tamaño del poro puede funcionar como un tamiz para separar moléculas de distintos tamaños.⁹

La producción de óxidos mesoporosos (ya sean polvos, películas o xeorgeles) se realiza a través de la combinación precursores inorgánicos y de compuestos poliméricos para formar los poros. Involucra dos procesos concertados: la formación y el autoensamblado de micelas, molde de la estructura de poros, y las reacciones químicas de hidrólisis y condensación del precursor inorgánico que formará el óxido.

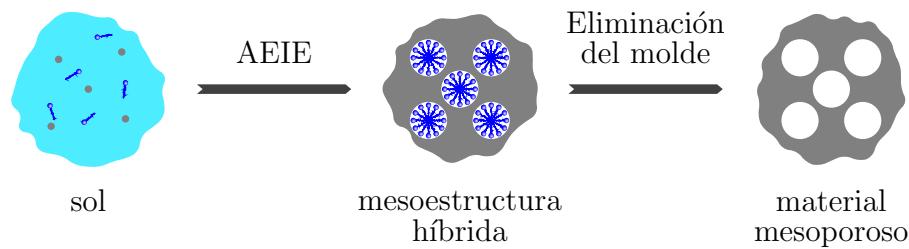


Figura 1.7: Esquema general para la formación de un óxido mesoestructurado combinando química sol-gel y autoensamblado inducido por evaporación (AEIE).

1.2. Películas delgadas mesoporosas

En la Figura 1.7 se muestra un esquema de los pasos involucrados en la obtención de óxidos mesoporosos. En una primera etapa se forma un sistema híbrido orgánico-inorgánico que contiene al surfactante rodeado por el óxido (sistema mesoestructurado). En un segundo paso, se elimina el surfactante dando lugar a la estructura porosa. La eliminación del surfactante puede ser por calcinación o extracción.

El primer antecedente de una síntesis de sílice mesoporosas se registra en una patente del año 1971. Sin embargo el campo de los materiales mesoporosos comenzó a desarrollarse de manera explosiva a partir del trabajo del grupo de Mobil. Científicos de esta firma reportaron en 1992 la síntesis en polvo de la familia de sílices mesoporosas conocida como M41S (MCM-41, MCM-48, etc.). Entre 1997 y 1998 se reportan los primeros trabajos en los cuales de obtuvieron óxidos de silicio mesoporoso en forma de película delgada mediante técnicas de evaporación controlada y *dip-coating*.^{10–13}

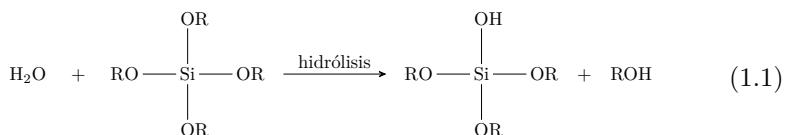
A partir de estos trabajos pioneros el numero de publicaciones sobre potenciales aplicaciones y usos creció considerablemente, reportándose síntesis para óxidos de metales de transición,^{14–16} óxidos híbridos, poros de una gran variedad de tamaños, estructuras porosas jerárquicas, etc.^{17,18}

1.2.1. Química sol-gel

Los procesos tipo sol-gel refieren a una síntesis inorgánica en la cual se parte un precursor molecular en suspensión coloidal (sol) y, mediante reacciones de hidrólisis y de condensación, se forma una estructura inorgánica tipo gel o densa del material deseado. Dependiendo de procesamiento del sol se pueden obtener distintas formas de la materia según las aplicaciones o los usos para los cuales se quieran emplearla los productos de la síntesis. Entre ellas se cuentan: fibras, nanoparticulas, polvos, películas delgadas densas o porosas, arogeles y xerogeles por citar los mas utilizados.

El control sobre las cinéticas de tales reacciones permite disponer de formas y estructuras diferentes, tanto en cuanto a la cristalinidad como a la porosidad del cerámico resultante. Las temperaturas involucradas en la síntesis sol-gel son muy inferiores ($\leq 400^\circ\text{C}$) a la de los métodos tradicionales utilizados para la fabricación de materiales cerámico ($\geq 700^\circ\text{C}$).^{19–21}

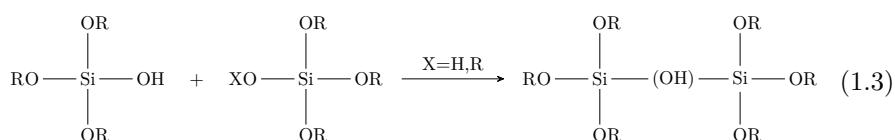
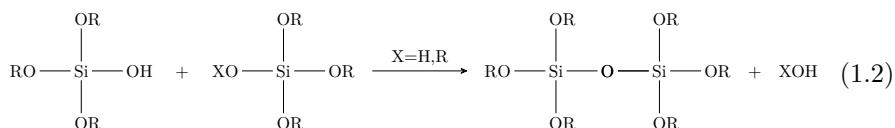
La formación de un óxido por el método sol-gel implica conectar centros metálicos mediante puentes oxo o hidroxo para generar (hidroxopolímeros de metal en solución. Para ello se hace reaccionar un precursor MX_4 con agua, donde M es el elemento del cual se quiere obtener el óxido y X es un anión inorgánico o un grupo $-\text{OR}$. El primer paso de la reacción es la hidrólisis de un grupo alcóxido (o de un anión) para dar lugar a un hidroxocompuesto, tal como se ejemplifica en la ecuación 1.1 para el caso de un alcóxido.



Luego, la especie hidroxilada puede reaccionar con otros centros metálicos, dando lugar a reacciones de condensación, cuyos productos son oligómeros y,

1. Introducción

eventualmente, partículas de óxido. La condensación puede dar lugar a un puente oxo, tal como se muestra en la ecuación 1.2 (oxolació) o un puente hidroxo, tal como se observa en 1.3 (olación).



La hidrólisis y la condensación son los equivalentes a la activación y la propagación en la polimerización orgánica, por lo que el proceso sol-gel puede calificarse como una polimerización inorgánica controlada. Un manejo adecuado de las variables (concentración de precursores, catalizadores, pH, solvente) y condiciones de síntesis (temperatura, humedad, tiempos de cada etapa de reacción) lleva a sistemas donde se pueden controlar con precisión la estructura cristalina, el arreglo de los poros, la incorporación de funciones orgánicas, la relación en óxidos de mixtos (MM') y demás características del sistema.

Para profundizar sobre estos temas se recomienda la lectura de los libros «Sol Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing»²¹ o «Introduction to Sol Gel Processing».²²

1.2.2. Autoensamblado inducido por evaporación (AEIE)

El proceso de Autoensamblado inducido por evaporación (AEIE) fue introducido por el grupo de Brinker a fines de la década de 1990.^{10,13} Consiste en la formación de estructuras supramoleculares de surfactantes, obtenidas por la evaporación del solvente en el que el polímero se halla inicialmente disuelto. Este proceso ocurre cooperativamente con la interacción y condensación de los precursores inorgánicos. En la actualidad, este concepto constituye un método habitual de obtención de PDM ordenadas²³ así como micropartículas, monolitos, etc.²⁴

Existente muchas técnicas para obtener PDM, las más utilizadas son *spin-coating*, *dip-coating* y *spray-coating*. En la figura 1.8 se ejemplifica el proceso de AEIE cuando se aplica la técnica de *dip-coting*. Allí se destacan los principales eventos que ocurren al retirar el sustrato de la solución a velocidad controlada. El sol, en términos generales, está compuesto por un solvente volátil, precursores inorgánicos, agua y el surfactante deseado. A medida que se retira el sustrato, se evapora el solvente y consecuentemente se concentra el surfactante mas allá de la concentración micelar critica (cmc), formando micelas, que luego se organizarán en un cristal líquido. La estructura de dicho cristal precede impacta directamente en la estructura final de las PDM. Procesos similares ocurren cuando se obtienen PDM por *spin-coating*.

1.3. Sensores electroquímicos

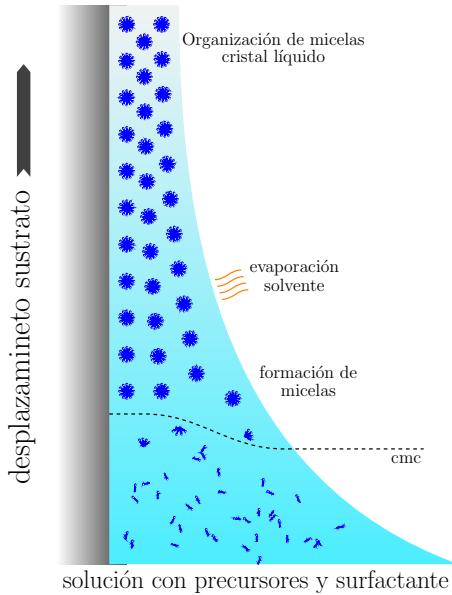


Figura 1.8: Proceso de autoensamblado inducido por evaporación (AEIE) mediante *dip-coating*. La evaporación del solvente favorece la formación de micelas mas allá de la cmc formado el cristal líquido. Un proceso similar ocurre cuando se aplica la técnica de *spin-coating*.

En función de la composición inicial del sol, del tipo de surfactante, de la química de los precursores, del sustrato y de las condiciones ambientales es posible obtener diferentes condiciones que darán lugar a distintos arreglos tridimensionales de poros, que está dado por el organización micelar previo al momento en el cual se elimina el surfactante ya sea por calcinación o extracción.^{23,25-28}

1.3. Sensores electroquímicos

Una vez elegido el campo de aplicación de los sensores se debe pensar en adaptar o elegir procesos de fabricación adecuados, de forma de poder escalar la producción y transferirlo a la industria.

1.4. Miniaturización y escalabilidad

Como se mencionó anteriormente, las técnicas más usadas hoy en día para fabricar sensores a gran escala, rentables y de pequeñas dimensiones son las conocidas como «técnicas de microfabricación», basadas en la aproximación *top-down*.

La industria de los semiconductores es la que impulsa la ciencia y el desarrollo detrás de estos procesos. Hoy en día es claramente una industria madura, de enormes proporciones y de las mas rentables del mundo, productora de computadoras, celulares, tabletas, acelerómetros, giroscópicos, sistemas de posicionamiento global, etc. Dicha industria se puede dividir en dos grandes grupos: en la industria de los micro/nano sistemas eléctrico mecánicos (MEMS/NEMS, del

1. Introducción

ingles *Micro/Nano Electric Mechanical Systems*) o en la de los circuitos integrados (IC, del inglés *integrated circuit*). Al primer grupo pertenecen dispositivos como sensores, actuadores y controladores y al segundo grupo los microprocesadores y memorias que se basan casi exclusivamente en una unidad de mínima de procesamientos compuesta por transistores.

Una de las claves del continuo crecimiento de esta industria durante las últimas 40 años fue el desarrollo del procesamiento del silicio y la tecnología planar. Trece años más tarde de la invención del primer transistor (de germanio y de varios unos 7 cm de alto) por la compañía *Bell Telephone Company*, en 1947, se crea, en 1960 el primer transistor planar, basado en silicio y en procesos difusivos de impurezas sobre discos de silicio monocrystalinos. A partir de este hito tecnológico el número de transistores por oblea de silicio se duplica aproximadamente cada 18 meses.

Mediada la década de los 90 la industria de los semiconductores se sumerge en la nanotecnología, no por las nuevas propiedades que pueden surgir, sino por la necesidad de integración y de hacer dispositivos más densos, con mayor cantidad de componentes por unidad de área. La miniaturización permite obtener dispositivos cada vez más veloces, que funcionan a mayores frecuencias, con menor disipación de potencia y a un menor costo. Todos estos requerimientos o necesidades tecnológicas se fueron materializando en un mercado de una capital enorme, que a su vez, se nutre de la industria, la cual se basa en la evolución de las técnicas y procesos de microfabricación.

En términos generales, se pueden resumir la fabricación para tecnologías basadas en silicio en un proceso cíclico que comprende al menos una técnica de depósito y una de transferencia de los diseños, denominada fotolitografía o litografía óptica. El esquema de la figura 1.9 resume y ejemplifica alguna de las etapas que se pueden desarrollar durante la fabricación de un microsistema.

En la fabricación de los dispositivos que se presentan en este trabajo se utilizó litografía con lámpara de mercurio para la transferencia de los diseño, y pulverización catódica como técnica para el depósito de los electrodos.

1.4.1. Fotolitografía

Dentro del proceso de fabricación, la etapa de litografía es una de las más críticas. Además esta etapa suele ser la que define la resolución de línea que se puede obtener. Mientras menor la longitud de onda empleada mas pequeños serán los motivos sensibles de ser transferidos. El nodo tecnológico queda definido por el tamaño de este motivo que suele hacer referencia al ancho del canal en un transistor.

Los equipos comerciales dedicados a investigación y desarrollo (como el que se encuentra en el INTI, ver sección 2.2.3, pág. 28) suelen utilizar lámparas de Hg ($\lambda = 350$ nm) alcanzando resoluciones apenas por debajo del micron, y los dedicados a producción utilizan fuentes de emisión dentro del UV profundo, iluminando con $\lambda = 193$ nm. Con esta longitud de onda corta, utilizando líquidos de inmersión, corrimiento de máscara y correcciones ópticas se llegan a definir detalles tan pequeños como 32 nm.

Proximas generaciones.....

1.5. Motivaciones y objetivos

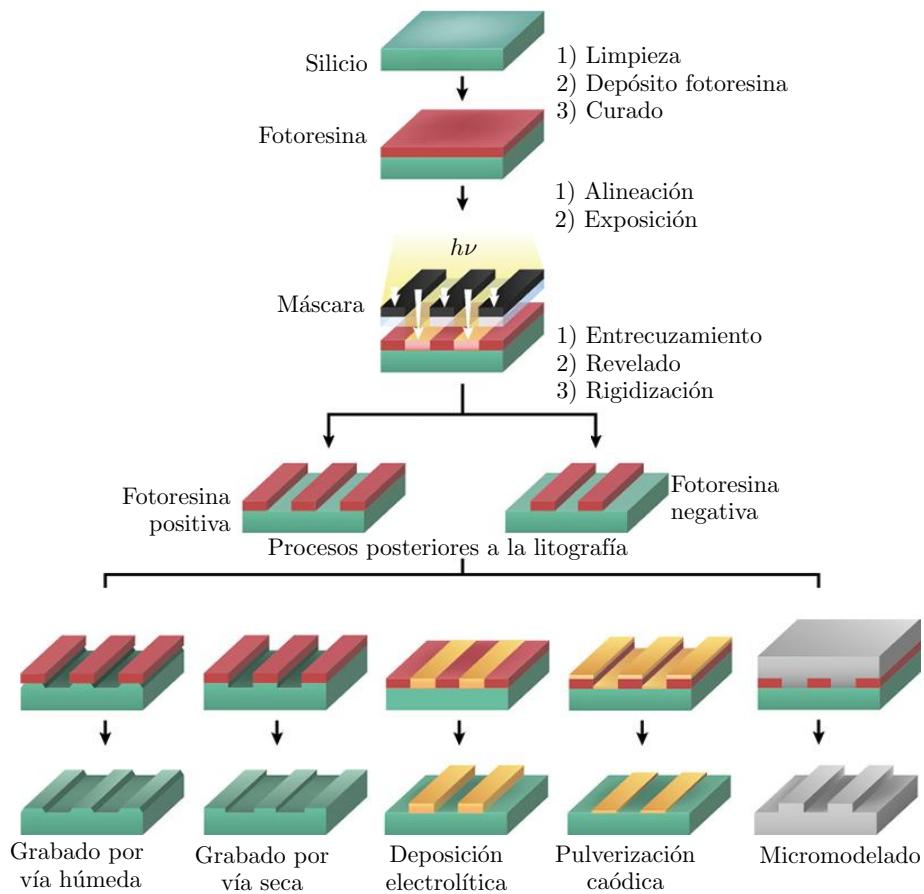


Figura 1.9: asdasdasdsa

1.4.2. Pulverización catódica (*sputtering*)

1.5. Motivaciones y objetivos

El presente trabajo de tesis se desarrolló en el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), cuyas principales actividades son: certificación de productos, metrología industrial, científica y legal, y generación y transferencia de innovación tecnológica a la industria. Es, dentro de este contexto, que surge el desafío de desarrollar un dispositivo en base nanotecnológica con posibilidad de ser transferido.

El objetivo principal de la tesis es desarrollar una plataforma de sensores electroquímicos basados en películas delgadas mesoporosas. Las etapas y objetivos intermedios para la fabricación de los sensores se pueden resumir en los siguientes ítems:

- Depositar y condensar películas delgadas mesoporosas de óxidos de silicio estructuradas con F127 y CTAB sobre silicio, películas delgadas de oro y microelectrodos.
- Desarrollar métodos para condensar la estructura inorgánica (óxidos de

1. Introducción

silicio y silicio/circonio) y extraer el agente moldeante a temperaturas menores a los 150 °C, de forma de evitar temperaturas de calcinación.

- Compatibilizar procesos de síntesis *bottom-up* con técnicas de microfabricación tipo *top-down*. Mejorar adherencia, minimizar procesos difusivos y evitar condiciones agresivas de condensación.
- Estudio de propiedades de transporte, calculo de parámetros característicos mediante experimentos de electroquímica y simulación computacional por métodos de elementos finitos.
- Miniaturización de los sensores, estudios de escalabilidad, optimización de los diseños y pruebas electroquímicas funcionales.

Finalmente cabe destacar, que este proyecto tiene por propósito, a mediano/largo plazo, fabricar una plataforma de sensores analíticos selectivos incorporando nanotecnología, portable, integrable en circuitos integrados, de bajo costo y con posibilidades de ser transferido a la industria.

MATERIALES, MÉTODOS Y PROCESOS

En este capítulo se presenta la descripción experimental de todos los materiales, instrumental y procesos involucrados en la tesis. En la primera sección se detallan los procesos de síntesis de las películas mesoporosas, desde la preparación de los soles hasta la caracterización de las mismas; en la segunda se presentan los procesos de fabricación de los electrodos, desde el diseño a las técnicas de transferencia; la tercera sección describe las técnicas de microscopías utilizadas y la última sección detalla como se llevaron a cabo las mediciones y simulaciones electroquímicas.

Contenido

2.1. Síntesis de películas delgadas mesoporosas	16
2.1.1. Preparación de los soles, reactivos y nomenclatura	16
2.1.2. Depósitos de las películas delgadas mesoporosas	18
2.1.3. Métodos de condensación y extracción	20
2.1.4. Funcionalización de las PDM	22
2.1.5. Espectroscopía IR	22
2.1.6. Ángulo de contacto	23
2.1.7. Elipsometría	23
2.2. Microfabricación de los electrodos	26
2.2.1. Diseño e impresión de las máscaras	26
2.2.2. Limpieza de los sustratos	27
2.2.3. Transferencia de los diseños por fotolitografía	28
2.2.4. Depósito películas delgadas metálicas	29
2.2.5. Proceso de <i>lift-off</i>	31
2.2.6. Modificación superficial	32
2.2.7. Encapsulado y corte	32
2.2.8. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X	33
2.3. Microscopías	34
2.3.1. Microscopía óptica	34
2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	34
2.3.3. Microscopía con iones de galio focalizados (FIB)	36
2.4. Mediciones electroquímicas	37
2.4.1. Voltametría cíclica	39
2.4.2. Voltametría cíclica de corriente alterna	40
2.4.3. Simulaciones electroquímicas	40

2. Materiales, Métodos y Procesos

2.1. Síntesis de películas delgadas mesoporosas

Las consideraciones teóricas sobre la química sol-gel y el autoensamblado inducido por evaporación (AEIE) ya fueron expuestas en el capítulo 1. También fueron mencionadas las razones por las cuales se eligió SiO₂ como estructura para las películas delgadas mesoporosas y Pluronic F127 o CTAB como agente moldeante. Los procedimientos, métodos y proporciones molares para la preparación de los soles fueron, en su mayoría, adaptaciones de los trabajos de Angelomé²⁹ y Fuertes.³⁰ El esquema 2.1 resume cada etapa de síntesis de las películas, que se explican con detalle en las próximas secciones.



Figura 2.1: Diagrama de flujo para la síntesis de películas delgadas mesoporosas.

2.1.1. Preparación de los soles, reactivos y nomenclatura

La síntesis y depósito de las películas delgadas mesoporosas comienzan con la preparación de las soluciones, las cuales deben contener los precursores del óxido (o de los óxidos en el caso de películas mixtas), el agente moldeante de los poros, solvente adecuado, H₂O y HCl.¹⁹ Cada uno de estos componentes cumple una función específica, tal como se explicó en la sección 1.2. Los precursores utilizados fueron tetraetoxisilano (TEOS, *Merck*) para las películas de sílice pura, y TEOS combinado con cloruro de circonio(IV) (ZrCl₄, *Aldrich*) para las películas mixtas de silicio/circonio. Las condiciones de hidrólisis y condensación para estos dos reactivos (ya sean solos o combinados) son bien conocidas y llevan a la formación películas delgadas estables y reproducibles de óxidos mesoporosos puros o mixtos.^{26, 29, 31} El surfactante es el agente que establece el tamaño de los poros. Se utilizó para ello el copolímero de bloque Pluronic F127 (F127, *Aldrich*), bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, *Aldrich*) y polioxietileno[20] cetil éter (Brij58, *Aldrich*). Como solvente se utilizó etanol absoluto (EtOH, *Sigma*). El H₂O es el reactivo para la formación del óxido mediante la conexión de los grupos metálicos M(IV). Por último, el HCl es el encargado de generar el medio ácido que cataliza la hidrólisis y controla la condensación del Si(IV) y/o del Zr(IV). Los reactivos utilizados fueron de calidad proanálisis o superior y el H₂O de 18 MΩ cm⁻¹ fue obtenida con un equipo *Ultra Clear TWF* de la marca *Siemens*. La nomenclatura, pesos moleculares y estructura química de los reactivos utilizados se pueden consultar en la tabla 2.1.

El preparado de las soluciones se realizó agregando cada reactivo por pesada en balanza analítica. Cada lote de solución fue de aproximadamente 100 ml. Para llegar a este volumen se agregaron, en este orden, 10,417 g de TEOS, 6,911 g de etanol y 0,902 g de HCl $2,77 \times 10^{-3}$ M. En el caso de los soles mixtos (Si/Zr 9:1), se pesaron 9,375 g de TEOS y 1,165 g de ZrCl₄. Esta primera solución, denominada solución de prehidrólisis, se deja envejecer bajo agitación constante durante 48 h a 25 °C, con el objetivo de hidrolizar los precursores metálicos y mantener un bajo grado de condensación.³²

2.1. Síntesis de películas delgadas mesoporosas

Tabla 2.1: Nomenclatura, estructura, peso molecular y función de las moléculas utilizadas en las soluciones para la síntesis de películas delgadas mesoporosas.

Nombre Nomenclatura	Estructura	Peso molecular g mol ⁻¹	Función
tetraetoxisilano TEOS		208,33	precursor del óxido
cloruro de circonio(IV) ZrCl ₄		233,04	precursor del óxido
Pluronic F127 F127		13800	agente moldeante
bromuro de hexadeciltrimetilamonio CTAB		364,48	agente moldeante
polioxietileno[20] cetil éter Brij58		1124	agente moldeante
ácido clorhídrico HCl	HCl	36,46	cataliza la hidrólisis
agua H ₂ O	H ₂ O	18,02	reactivo de hidrólisis
etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	solvante

Una vez envejecida la solución de prehidrólisis (ya sea de SiO₂ pura o mixta) se pesan 17,146 g y se agregan: 80,184 g de EtOH, el surfactante deseado (3,246 g de F127 o 1,822 g de CTAB o 2,646 g de Brij58) y 7,630 g de HCl 5,5 × 10⁻² M. De esta forma se obtienen aproximadamente 100 ml de un sol con las relaciones molares de la tabla 2.2. Se conservan en *freezeer* a -18 °C y sólo se retiran a la hora de depositar las películas.

Para facilitar la lectura se utilizará la siguiente nomenclatura, tanto para los soles como para las películas delgadas mesoporosas que se fabriquen con ellos:

- PDM para películas delgadas mesoporosas en general.
- SF para PDM de óxido de silicio estructuradas con F127.
- SC para PDM de óxido de silicio estructuradas con CTAB.
- SZF para las PDM mixtas de óxido de circonio y silicio en relación molar 1:9 y estructuradas con F127.
- SZB para las PDM mixtas de óxido de circonio y silicio en relación molar 1:9 y estructuradas con Brij58.

2. Materiales, Métodos y Procesos

Todas las soluciones fueron preparadas indistintamente en el Centro de Micro y Nanoelectrónica del Bicentenario del Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI-CMNB) o en la Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes Comisión Nacional de Energía Atómica (CAC-CNEA).

Tabla 2.2: Relaciones molares para las soluciones utilizadas.

Componente	Prehidrólisis	SF	SC	SZF	SZB
TEOS	1/0,9*	1	1	0,9	0,9
ZrCl ₄	-/0,1*	-	-	0,1	0,1
EtOH	3	40	40	40	40
F127	-	0,0075	-	0,0075	-
CTAB	-	-	0,1	-	-
Brij58	-/0,1	-	-	-	0,05
H ₂ O	1	9	9	9	9
HCl	0,00005	0,01	0,01	0,01	0,01

*Los números después de la barra son los utilizados en soluciones de prehidrólisis para películas mixtas de silicio/circonio.

2.1.2. Depósitos de las películas delgadas mesoporosas

Las películas mesoporosas utilizadas en esta tesis fueron depositadas en el Laboratorio de Fotolitografía del INTI-CMNB por *spin-coating*. Dicha técnica consiste en dispensar el sol sobre el sustrato, el cual está sujeto a un porta-muestras que a su vez se encuentra acoplado a un cabezal rotatorio. Al hacer rotar el cabezal, se aplica sobre el líquido una fuerza proporcional a la velocidad angular, dispersando el sol para formar un recubrimiento sobre la muestra.

Como sustrato para realizar los depósitos se utilizaron: vidrio, silicio, oro sobre silicio, microelectrodos y sustratos poliméricos como polimetilmetacrilato (PMMA) y poliestireno de alto impacto (PAI). Cada uno de ellos fue escogido para una función particular (p. ej. sustrato para reacciones electroquímicas) o por alguna característica distintiva (p. ej. transparente en el IR). En la tabla 2.3, pág. 19, se agrupan los sustratos utilizados y se resumen algunas características y funciones destacadas.

Las dimensiones de las muestras fueron típicamente de 1 cm × 1 cm a 2 cm × 2 cm, aunque la técnica permite depositar películas continuas de hasta 15 cm de diámetro. En algunos casos, para obtener lotes de 32 o 46 sensores (dependiendo del diseño), se utilizaron obleas de silicio de 10 cm de diámetro. Antes de hacer el depósito, el sol se pasa a través de un filtro de jeringa de nailon de 0,45 µm (*GAMAFIL*) para evitar la presencia de partículas que puedan generar discontinuidades y/o «cometas» en los depósitos.³³ Luego, para dispensar el sol en el sustrato, se utilizaron pipetas tipo Pasteur o pipetas automáticas dependiendo del volumen requerido, el cual varió de 80 a 100 µL cm⁻².

Las condiciones del laboratorio durante el depósito se mantuvieron en 25 °C y a una HR entre 30 % y 50 %. Una vez dispensado el sol, se da comienzo a la rotación que dispersa la solución de manera homogénea sobre el sustrato y, a su vez, la evaporación del solvente promueve la formación del cristal líquido por el mecanismo de AEIE.¹³

2.1. Síntesis de películas delgadas mesoporosas

Tabla 2.3: Sustratos utilizados para el depósito de PDM.

Sustrato Nomenclatura	Observaciones	Limpieza previa*	Función
vidrio Vi	portaobjetos <i>BioTraza</i>	inmersión KOH 40 %	económico para pruebas preliminares de depósito
silicio Si	Si[100] pulido dopado tipo n <i>Addison</i>	inmersión HF 48 %	FTIR, MEB, FIB, PEA
Au sobre silicio Si Au	depositado por pulverización catódica†	ultrasonido en H ₂ O	transporte, EQ
microelectrodos <i>μElec</i>	sensores, diseño transferido por fotolitografía‡	ultrasonido en H ₂ O	multisensado, EQ
poliméricos	PMMA y PAI	ultrasonido en H ₂ O	demostrador métodos suaves de síntesis

*Ver la sección «Limpieza de los sustratos», tabla 2.5, pág. 27.

†Ver la sección «Depósito películas delgadas metálicas», pág.29.

‡Ver la sección «Transferencia de los diseños por fotolitografía», pág. 29.

El espesor de la película, (d), es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad angular (ω), es decir $d \propto \omega^{-1/2}$. Las rampas de velocidad y aceleración fueron optimizadas para obtener PDM con espesores entre 150 y 300 nm.^{19,34,35} Los esquemas aplicados se muestran en gráfico de la figura 2.2.

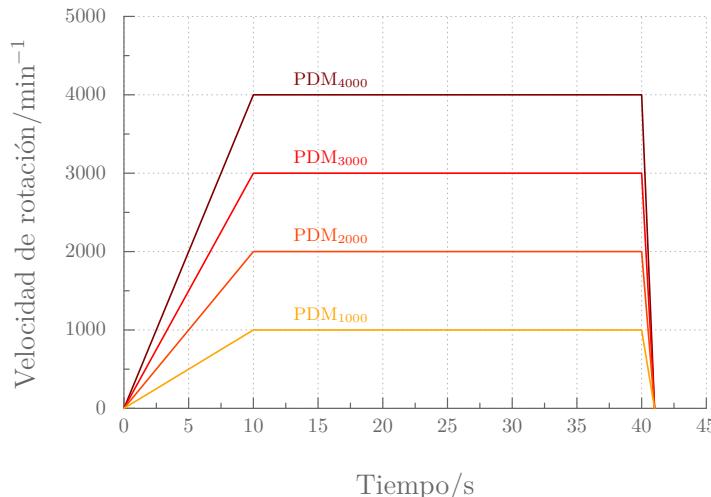


Figura 2.2: Esquema con las rampas más frecuentes de aceleración, velocidad y tiempo utilizadas para el depósito de PDM.

El equipo utilizado fue un *Suss MicroTec Delta 20BM*, el cual consiste en un cabezal rotatorio con control de aceleración (0 a $1000\text{ min}^{-1}\text{ s}^{-1}$) y velocidad

2. Materiales, Métodos y Procesos

angular (0 a 10 000 min⁻¹). Posee múltiples portamuestras para sustratos de diferentes tamaños con entrada de vacío para sujetar las muestras (figura 2.3).



Figura 2.3: *Spin-coater* ubicado en el Laboratorio de Fotolitografía del INTI-CMNB utilizado para el depósito de las películas delgadas mesoporosas, Marca *Suss MicroTec*, modelo *Delta 20BM*.

2.1.3. Métodos de condensación y extracción

Una vez realizado el depósito, se debe conservar la estructura del cristal líquido obtenido, y evitar el deterioro durante la eliminación del surfactante. Para ello se estabiliza la película durante 1 h en cámara de humedad controlada a una HR constante de 50 %. Para mantener dicho valor de humedad se utilizó una solución saturada de Ca(NO₃)₂.5H₂O (*Biopack*). Controlar la presión parcial de agua (P_{H₂O}) permite optimizar el grado de condensación del óxido y ayuda a la separación de fases entre el agente moldeante y el óxido.³⁶ El proceso de estabilización y condensación del óxido continúa con un calentamiento en plancha calefactora, (*Cimarec*) una hora a 60 °C y una hora más a 130 °C.^{26,36}

Posteriormente a la estabilización de la película se experimentaron varios tratamientos para completar el proceso de condensación de la fase inorgánica y extraer el surfactante para dar lugar a la película nanoporosa, a saber:

- *Calcinación.* Este es el proceso clásico en el cual se somete a la película a una temperatura de 350 °C durante 2 h con una rampa de 1 °C min⁻¹ (Horno *Indef 337*). De esta forma se condensa el óxido, se elimina el surfactante y se minimiza el daño de la estructura tridimensional de la red nanoporosa.³⁶

2.1. Síntesis de películas delgadas mesoporosas

- *Condensación ácida.* En este método se busca promover la condensación de la matriz inorgánica mediante la exposición de las películas a una atmósfera de vapores de HCl.³⁷ El arreglo para tal fin consiste en sujetar las muestras al fondo de un vaso de precipitados y colocarlo invertido sobre un cristalizador con HCl concentrado (*Biopack*) durante 10 min.
- *Condensación alcalina.* Al igual que el método anterior, se busca promover la condensación del óxido cambiando las condiciones del entorno químico, en este caso someter las películas a una atmósfera de pH alcalino generada con vapores de NH₃ (*Biopack*).^{38,39} El armado experimental fue igual que el descripto para el método ácido.
- *Tratamiento a 130 °C.* Esta estrategia de síntesis involucró dejar las muestras en estufa a 130 °C durante 7 días con el objetivo de promover la condensación del óxido.
- *Alto vacío.* Este tratamiento consiste en dejar las muestras en una cámara de alto vacío a 1×10^{-5} mbar y 130 °C durante 7 días. Para calentar y llegar al vacío necesario se utilizó la cámara de una soldadura de obleas (*EVG 501 Manual Wafer Bonding System*) la cual fue evacuada por una bomba mecánica y una turbomolecular secuencialmente.

En los casos donde fue necesario realizar la extracción del surfactante sin calcinar, las muestras fueron sometidas a un reflujo de 2-propanol a punto de ebullición (*Biopack*) durante 15 min. Luego se enjuagaron con H₂O acidificada con HCl a pH = 2. El siguiente diagrama de flujo resume y agrupa los tratamientos realizados sobre las PDM, desde el depósito hasta la extracción del surfactante.

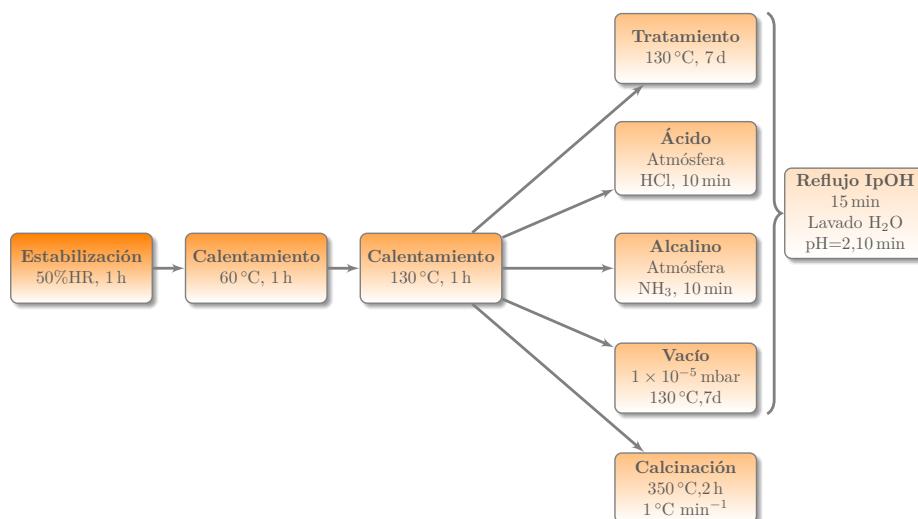


Figura 2.4: Etapas de estabilización y diferentes tratamientos posdepósito utilizados para condensar y extraer el surfactante en las PDM, tanto de óxidos puros como mixtos.

2. Materiales, Métodos y Procesos

2.1.4. Funcionalización de las PDM

Se realizaron una serie de reacciones químicas con el propósito de funcionalizar las paredes de los poros de la PDM y con el objetivo de conferir a cada electrodo, de un mismo sensor, alguna característica distintiva. Las funcionalizaciones se llevaron a cabo sobre películas mixtas $\text{Si}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$ sintetizadas por el método de alto vacío. Esta elección está fundamentada en los buenos resultados obtenidos para estos sistemas, los cuales se discuten a lo largo de los capítulos 3 y 4.

Las moléculas elegidas para incorporar a las SZF se exponen en la tabla 2.4. Allí se indica la denominación, estructura, concentración y condiciones bajo las cuales se realizaron las reacciones y nomenclatura de los sistemas resultantes.

Las funcionalizaciones se llevaron a cabo en una región estrecha del sensor, de forma de abarcar un sólo electrodo por cada reacción. Para delimitar la zona de reacción se utilizó un recipiente de polipropileno con un sello contra la PDM, evitando derrames laterales. Las condiciones experimentales fueron adaptaciones de las utilizadas por Angelomé²⁹ y Calvo,⁴⁰ utilizando como solvente tetrahidrofurano (*Sintorgan*) para el DHDP (*Fluka*) y tolueno (*DORWIL*) para el APTES (*Aldrich*). Se normalizó el tiempo y la temperatura de ambas reacciones con el propósito de poder funcionalizar dos o más electrodos en simultáneo. Una vez termianda la reacción se realizó un enjuague con abundante etanol seguido de secado con flujo de aire o N_2 .

Tabla 2.4: Moléculas utilizadas para funcionalizar los electrodos, condiciones experimentales y nomenclatura.

Nombre	Estructura	Condiciones	Nomenclatura
dihexadecilfosfato DHDP		3 mM 80 °C 20 h	SZF_3^P
3-aminopropil triethoxsilano APTES		1 mM 80 °C 20 h 10 mM 80 °C 20 h	SZF_1^N SZF_{10}^N

2.1.5. Espectroscopía IR

La región infrarroja (IR) del espectro electromagnético puede ser dividido en tres zonas, según su longitud de onda: IR lejano (400 a 10 cm^{-1}), IR medio (4000 a 400 cm^{-1}), e IR cercano (14000 a 4000 cm^{-1}). El infrarrojo medio puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotovibracional; brinda información acerca de los grupos funcionales orgánicos y la estructura inorgánica a través del análisis de las vibraciones moleculares.⁴¹⁻⁴³

A lo largo de este trabajo se usó esta porción del espectro IR para analizar los resultados de la extracción de surfactante y estructura inorgánica de las PDM. Las mediciones se llevaron a cabo en la Unidad Técnica de Nanomateriales del Centro de Investigaciones en Procesos Superficiales del INTI (INTI-CIEPS). El equipo es un *Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR* que cuenta con un microscopio para poder focalizar el haz en un área de aproximadamente

2.1. Síntesis de películas delgadas mesoporosas

0,5 mm × 0,5 mm. Se utilizó la técnica de espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) tanto en trasmisión como en reflexión y los espectros fueron tomados con el detector MCT/B (*Wide Band mercury cadmium telluride*) que es de 4 a 10 veces más sensible que los detectores estándar para equipos de espectroscopía FTIR.⁴⁴ Las películas destinada a ser caracterizadas por FTIR fueron depositadas sobre Si, por ser éste transparente en una amplia región del IR medio.

2.1.6. Ángulo de contacto

Medir el ángulo de contacto (AC) de un líquido permite evaluar la energía superficial (γ). La teoría vincula el AC con γ mediante el análisis del equilibrio químico de tres fases: La fase líquida de la gota, la fase gaseosa del aire y la sólida del sustrato. El valor del AC depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Se puede, así, cuantificar la mojabilidad de un líquido en aire, en una determinada superficie.⁴⁵ Tomando dos caso extremos, cuando la superficie interactúa fuertemente con el líquido y se moja, el AC se aproxima a 0°; en cambio si la superficie y el líquido se repelen, el AC tenderá a 180°. En términos de equilibrio termodinámico, el potencial químico de las tres fases debe ser igual. Quien dió la primera descripción en términos de energías interfaciales fue Young en 1805,⁴⁶ donde postuló que la energía superficial líquido-vapor (γ) por el coseno del angulo de contacto(θ) es igual a diferencia de las energías superficiales sólido-líquido γ_{SL} y sólido-vapor γ_{SV} s. Tal relación se la conoce como ecuación de Young (ecuación 2.1).

$$\gamma \cos(\theta) = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \quad (2.1)$$

En este trabajo se utilizaron las medidas de AC entre agua y las superficies de las PDM, para calcular la distribución de los tamaños de poro y cuello de los sistemas porosos aplicando la ecuación de Kelvin.⁴⁷ En la próxima sección se explica en detalle como se estiman dichas distribuciones. Las medidas de AC se realizaron en la Gerencia Química, CAC-CNEA con un equipo *Ramé-Hart 290* y los datos fueron recogido con el software *DROPIImage*.

2.1.7. Elipsometría

La elipsometría es una técnica de análisis óptico que se basa en el cambio del estado de polarización de la luz que incide sobre una o más películas delgadas soportadas sobre un material reflectivo. Dicho análisis es no destructivo y es útil para la determinación de espesores y constantes ópticas (índices de refracción y constante de absorción) de dichas películas.^{48,49} El parámetro medido es el cociente complejo ρ de la amplitud de la reflexión de los componentes paralelo (r_p) y perpendicular (r_s) del haz polarizado incidente. Este cociente se expresa como función de los parámetros elipsométricos $\Delta(\lambda)$ y $\Psi(\lambda)$.

Debido a que las ecuaciones involucradas en el proceso no poseen resolución analítica, es necesario recurrir a modelos que describan el material para obtener las propiedades de interés, es decir, el índice de refracción real, n , el espesor, t , y el coeficiente de absorción k . Mediante un ajuste iterativo por cuadrados mínimos de $\Delta(\lambda)$ y $\Psi(\lambda)$ (para el cual se proponen valores iniciales para n ,

2. Materiales, Métodos y Procesos

k y t de la muestra) se minimiza la diferencia entre el modelo y los datos experimentales. De esta forma se extrae el espesor y el índice de refracción.⁴⁸

Cuando se adapta al equipo una cámara, en la que se puede variar la presión parcial de H_2O , es posible medir los cambios de las propiedades ópticas (p. ej. espesor e índice de refracción) de las PDM durante la adsorción y desorción de H_2O . A esta técnica se la conoce con el nombre de porosimetría elipsométrica ambiental (PEA).⁴⁷ La figura 2.5 muestra un esquema de los principales componentes de un elipsómetro con cámara de humedad controlada.

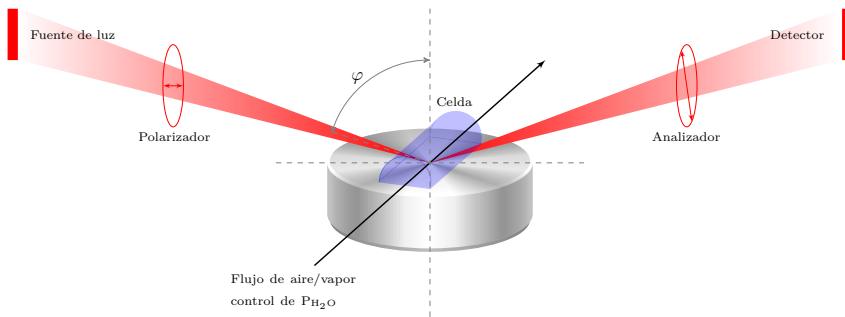


Figura 2.5: Esquema de los componentes principales del equipos de elipsometría utilizado para determinar las constantes elipsométricas, $\Delta(\lambda)$ y $\Psi(\lambda)$, de las cuales se obtienen el espesor, índice de refracción, coeficiente de absorción, distribución y tamaño de poros y cuellos de las PDM.

El volumen de vapor adsorbido dentro de los poros se determina a partir de la variación de $n(\lambda)$ utilizando aproximaciones de medio efectivo como la de Bruggeman⁵⁰ o la de Maxwell-Garnett⁵¹ que son simplificaciones de la ecuación Lorentz-Lorentz general.⁴⁸ La aproximación de Bruggeman considera dos componentes mezclados al azar cuyas fracciones en volumen (f_i) y constante dieléctrica (\mathcal{E}_i) deben cumplir con la ecuación 2.2, donde \mathcal{E}_e es la constante dieléctrica del material compuesto.

$$f_1 \left(\frac{\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_e}{\mathcal{E}_1 + 2\mathcal{E}_e} \right) + f_2 \left(\frac{\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_e}{\mathcal{E}_2 + 2\mathcal{E}_e} \right) = 0 \quad (2.2)$$

El índice de refracción se define según la ecuación 2.3 donde μ es permeabilidad electromagnética relativa. Para la mayoría de los materiales, y cerca del rango visible, μ es muy cercana a la unidad, por lo tanto es común aproximar $\mathcal{E}_e = n_e^2$.

$$n = \sqrt{\mathcal{E}\mu} \quad (2.3)$$

La aproximación de Maxwell-Garnett considera al material compuesto por al menos dos especies, la matriz y la inclusión. En el caso de los óxidos porosos, la matriz es el óxido y el aire o el surfactante la inclusión. Se deben satisfacer en este caso las ecuaciones 2.4 y 2.5.

$$f_1 \left(\frac{\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2}{\mathcal{E}_1 + 1\mathcal{E}_2} \right) - \left(\frac{\mathcal{E}_e - \mathcal{E}_2}{\mathcal{E}_e + 2\mathcal{E}_2} \right) = 0 \quad (2.4)$$

$$f_2 \left(\frac{\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_1 + 2\mathcal{E}_1} \right) - \left(\frac{\mathcal{E}_e - \mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_e + 2\mathcal{E}_1} \right) = 0 \quad (2.5)$$

2.1. Síntesis de películas delgadas mesoporosas

El volumen total ocupado por los poros, V_p , y el volumen de agua adsorbido para cada HR, V_{ads} , se calcularon aplicando indistintamente dichas aproximaciones (ya que para PDM dan resultados equivalentes) a las constantes dieléctricas (o índices de refracción) medidas del film seco y lleno de agua, luego de la condensación capilar.^{29,30,52} Se construye de esta forma una isoterma de adsorción/desorción de H_2O en función del índice de refracción (o volumen poroso) de las películas porosas. Los distintos tipos de isotermas para la adsorción de sobre materiales absorbentes porosos fue clasificada por la IUPAC en ocho grupos (Ia, Ib, II, III, IVa, IVb, V y VI) y seis ciclos de histéresis para los tipos IVa y V (H1, H2a, H2b, H3, H4 y H5).⁵³

La figura 2.6a muestra un resultado típico para adsorción de agua en una película de óxido de silicio estructurada con CTAB medida por PEA. La curva resultante corresponde a una isoterma tipo IVa/H2b. El ciclo de histéresis indica la presencia de mesoporos, cuyo llenado se produce por condensación capilar.⁵⁴ La gran mayoría de las isotermas obtenidas fueron de este tipo (IVa con ciclo H2b) y, consecuentemente, son las más discutidas y analizadas a lo largo de este trabajo.

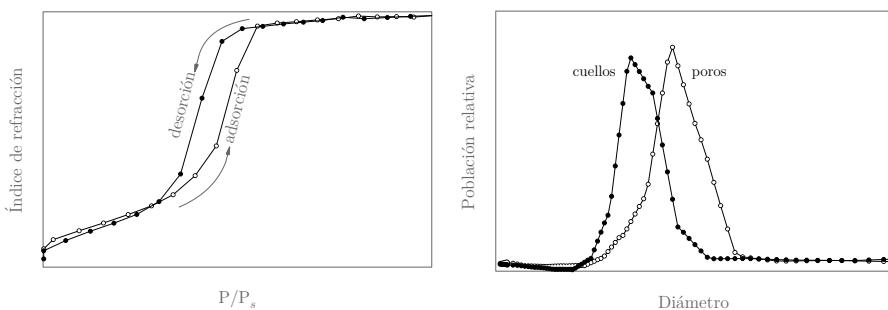


Figura 2.6: (a) Isoterma de adsorción/desorción de agua para un sistema mesoporoso de SiO_2 estructurado con CTAB. La misma se clasifica según la IUPAC como tipo IVa con ciclo de histéresis H2b; (b) Distribución de tamaño de poro y cuello.

Se puede calcular a partir de las ramas de adsorción y desorción de la isoterma la distribución para los diámetros de poros y cuellos respectivamente. Los resultados que se obtienen son similares al ejemplo de la figura 2.6b. Para realizar este cálculo debemos recurrir a la ecuación de Kelvin (ec. 2.6), que describe el equilibrio líquido-vapor considerando el tamaño de la esfera y la energía superficial, donde R es la constante de los gases, T es la temperatura, P es la presión de vapor, P_s es la presión de vapor de saturación, γ es la tensión superficial del líquido, V_m es el volumen molar del líquido y θ es el ángulo de contacto sólido-líquido.^{47,55,56} Para poros esféricos la relación $\partial S/\partial dV$ es proporcional al radio de la esfera, llamado radio de Kelvin.⁵⁷

$$\ln \left(\frac{P}{P_s} \right) = \frac{2\gamma V_m}{RT} \cos \theta \frac{\partial S}{\partial V} \quad (2.6)$$

Todas las medidas fueron tomadas en la Gerencia Química, CAC-CNEA con un elipsómetro espectroscópico marca *SOPRA*, modelo *GES 5E*. El rangopectral del equipo va de 190 a 900 nm, pose una cámara para realizar las mediciones en condiciones de humedad controlada y también permite configuración en modo *micro-spot* que permite reducir el área de medición a una región de

2. Materiales, Métodos y Procesos

aproximadamente 1 mm^2 . El modelado de los parámetros se hizo mediante el software *Winelli II* también de la marca *SOPRA*.

2.2. Microfabricación de los electrodos

En esta sección se dará cuenta de los detalles experimentales para la fabricación de los electrodos, los cuales son una parte fundamental de los sensores. Es en la superficie de los electrodos donde se llevan a cabo las reacciones de óxido-reducción de los analitos de interés y donde se depositan la película delgada mesoporosa. Por estos motivos resulta fundamental contar con un diseño funcional y compacto y, además, controlar los aspectos superficiales tales como la rugosidad, control de impurezas, espesor, y funcionalización en los caso que sea necesario.

Los electrodos fueron enteramente diseñados y fabricados en los laboratorios del CMNB-INTI.

Las herramientas y técnicas empleadas para la fabricación son propias del sector de la microelectrónica: herramientas de software tipo CAD, fotolitografía, pulverización catódica, grabado por vía húmeda, *lift-off*, corte y encapsulado, etc.^{33,58} Cada uno de estos procesos y metodologías se explicarán en las secciones subsiguientes.

El flujo general de trabajo para la transferencias de diseños en una o más capas se presenta en la figura 2.7.

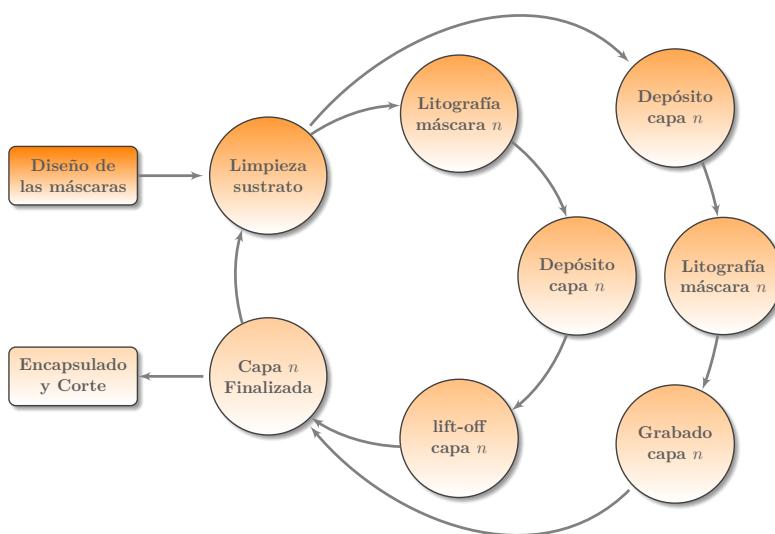


Figura 2.7: Diagrama general para la transferencias y fabricaciones de diseños de una o más capas. Este esquema contempla el uso de las técnicas de *lift-off* o grabado según se requiera dependiendo de las características de los materiales empleados para esa capa.

2.2.1. Diseño e impresión de las máscaras

El primer paso necesario en la fabricación de los sensores es el diseño. Como todo diseño en microelectrónica, se diagramó en función de las tecnologías

2.2. Microfabricación de los electrodos

disponibles, de la calidad de las máscaras y de la aplicación final en la cual se emplearán. Todos estos aspectos ya fueron expuestos en el capítulo 1, por lo que aquí nos remitiremos a describir los detalles técnicos.

Los diseños fueron realizados para obleas de 10 cm de diámetro. El primer diseño se mandó a imprimir en filmina de 13 cm × 13 cm en una filmadora de películas *Agfa Accuset 1000*, a una resolución de 3600 dpi, perteneciente a la firma *Imacrom*. Esto ha permitido obtener resoluciones de línea de 50 μm, muy por encima de la resolución de la tecnología de la cual disponemos (transferencia por UV, $\lambda = 365\text{nm}$). El segundo diseño, más completo e integrado, también fue diagramado para obleas de 10 cm de diámetro. Éste contempló la integración del contraelectrodo y el electrodo de referencia, además de incluir 6 electrodos de trabajo. Las máscaras correspondientes a éste diseño se mandaron a imprimir en filmas de 13 cm × 13 cm a la empresa *International Phototool Company* a una resolución de 48 000 dpi, logrando mejor resolución y líneas más definidas que en el primer diseño, hasta de 7 μm. Todos los diseños se llevaron a cabo con el software *CAD electric* (<http://www.staticfreesoft.com/productsFree.html>) de licencia pública general de GNU, <https://www.gnu.org/licenses/gpl.html>.

2.2.2. Limpieza de los sustratos

Una vez terminado el diseño, comienza la etapa de transferencia del mismo. El primer paso es la limpieza de los sustratos para evitar problemas de falta de adhesión y eliminar impurezas superficiales adsorbidas.

Tabla 2.5: Soluciones utilizadas para hacer la limpieza antes de realizar cualquier proceso de fotolitografía o pulverización catódica.^{33,59}

Nombre	Composición	Proporciones	Condiciones	Blanco
KOH*	KOH:H ₂ O	40 %p/v	25 °C/10 min	residuos orgánicos
SC1†	H ₂ O:H ₂ O ₂ :NH ₄ OH	5:1:1	80 °C/10 min	residuos orgánicos
SC2	H ₂ O:H ₂ O ₂ :HCl	6:1:1	80 °C/10 min	residuos iónicos y metálicos
HF	H ₂ O:HF	50:1	25 °C/2 min	óxido de silicio
iPOH	(CH ₃) ₂ CHOH	puro [§]	enjuague	residuos grasos
H ₂ O	H ₂ O desionizada	puro [‡]	enjuague	desorción de partículas
Piraña	H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂	2:1	25 °C/10 min	residuos orgánicos

*No apta para silicio, reacciona con él mismo para formar Si(OH)₄ e H₂.

†Creece una capa de SiO₂ de 10 a 15 Å de espesor.

§Grado analítico o superior.

‡Resistividad de 18 MΩ cm⁻¹ o mayor.

La tabla 2.5 resume cuáles fueron las soluciones utilizadas para limpieza, su composición y cuál es la finalidad de cada una. Al finalizar cada etapa de limpieza siempre se hace un lavado con H₂O DI seguido de un secado con aire o N₂.

2. Materiales, Métodos y Procesos

El porqué de los materiales elegidos para usar de sustratos ya fueron discutidos en el capítulo 1, aquí solo se mencionan los protocolos de limpieza^{33,59} utilizados para cada uno de ellos:

- Vidrio: KOH
- Silicio: SC1, SC2, HF o piraña según el caso
- Sustratos poliméricos: ipOH

2.2.3. Transferencia de los diseños por fotolitografía

La transferencia de los diseños se realizó por fotolitografía, técnica que también se conoce con los nombres de litografía óptica o litografía ultravioleta (UV). La técnica consiste en depositar una resina fotosensible sobre un sustrato, irradiar con luz UV de $\lambda=365\text{ nm}$ a través de una máscara y por último revelar la fotorresina. Dependiendo si esta es negativa, positiva o de doble exposición, se disolverá la parte expuesta (positiva) o la no expuesta a la luz (negativa).^{33,58,60,61}

Antes de depositar la fotorresina se calienta el sustrato hasta $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ con el objetivo de desorber H_2O . Los depósitos de las resinas se realizaron mediante *spin-coating* con el equipo descrito en la sección 2.1.2, pág. 18. Para cubrir una oblea completa de 10 cm de diámetro se necesitan colocar un mínimo de 5 ml de fotorresina *TI35E image reversal* de la marca *Microchemicals*, la cual es de doble exposición, especialmente elegida por formar un perfil negativo, particularmente útil para el proceso *lift-off* el cual es explicado en la sección 2.2.5.⁶²

El deposito se hizo por *spin-coating*, a una velocidad final de 4000 min^{-1} durante 40 s , con una aceleración de $400\text{ min}^{-1}\text{ s}^{-1}$ para obtener un espesor final de $4\text{ }\mu\text{m}$. Luego se realiza un calentamiento durante 2 min a $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ para evaporar el exceso de solvente y promover la adhesión de la resina al sustrato. Seguidamente se cargan el sustrato y la máscara en la alineadora de máscaras (*EVG 620*, figura 2.9), la cual cuenta con un microscopio incorporado para hacer la alineación máscara/sustrato y una lámpara de Hg para el sistema de irradiación UV ($\lambda = 365\text{ nm}$).

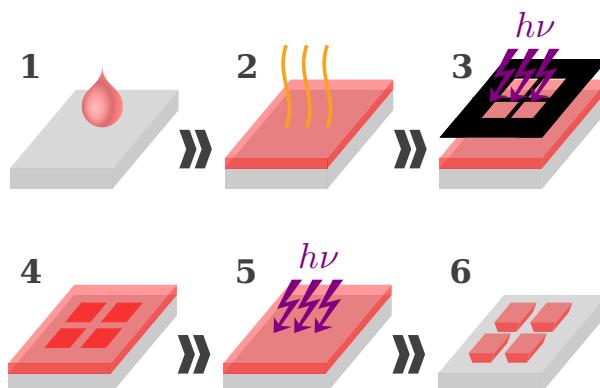


Figura 2.8: Proceso de fotolitografía para una resina de doble exposición. 1) Depósito de la resina, 2) Calentamiento suave, mejora la adherencia y evapora solventes, 3) 1a exposición, 4) Calentamiento para invertir la polaridad de la resina, 5) 2a exposición sin máscara, 6) Revelado, noteese el perfil invertido, especialmente útil para aplicar en procesos de *lift-off*.

2.2. Microfabricación de los electrodos

Después de alinear, se realiza la primera exposición con una densidad de energía de 140 mJ cm^{-2} y se deja reposar 10 min para dar tiempo a la difusión de N_2 liberado durante la reacción. Se realiza ahora el calentamiento para invertir el perfil (las zonas expuestas polimerizan volviéndose inerte al solvente) de la resina a una temperatura de 120°C durante 2 min y se expone por segunda vez a una densidad de energía de 540 mJ cm^{-2} , esta vez sin máscara. En esta segunda exposición las partes polimerizadas no se afectan, mientras las no expuestas en la primera iluminación se vuelven solubles en el medio revelador. Para finalizar, se hace el revelado sumergiendo la oblea en un cristalizador con una solución de revelador *AZ General (Microchemicals)* y H_2O 1:1. La evolución del revelado se siguió mediante microscopía óptica y se determinó el tiempo óptimo de inmersión en aproximadamente unos 7 min, dependiendo del espesor de la fotoresina. De esta forma quedan transferidos los diseños. El flujo de trabajo se sintetiza en el esquema 2.8.

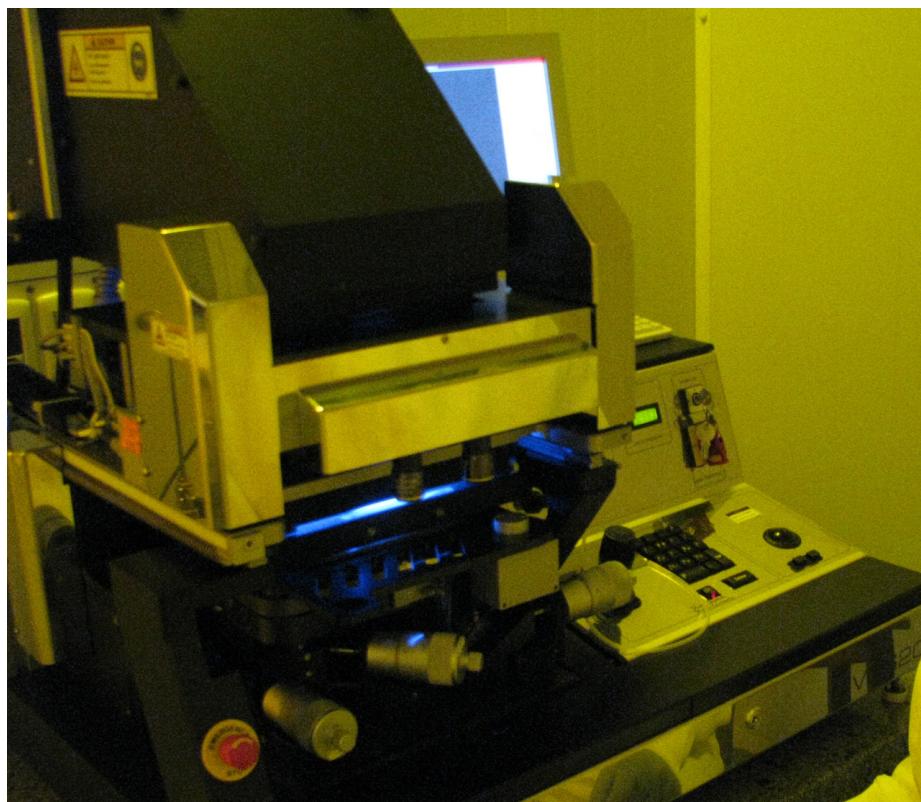


Figura 2.9: Alineadora de máscaras *EVG 620* semiautomática de doble cara, con lámpara de Hg de 350 W y capacidad para obleas de hasta 150 mm .

2.2.4. Depósito películas delgadas metálicas

En esta sección se describe el proceso de fabricación de las películas delgadas de Au, cuya función es ser usadas como electrodos en los sensores. Las mismas se depositaron utilizando técnica de pulverización catódica, la cual es comúnmente

2. Materiales, Métodos y Procesos

conocida por su nombre en inglés, *sputtering*.⁶³ Los fundamentos básicos de la técnica se discutieron en el capítulo 1, pág. 11.

Los sustratos utilizados para depositar los electrodos fueron principalmente obleas de silicio monocristalinas (vírgenes o fotolitografiadas) y portaobjetos de vidrio. Estos soportes fueron elegidos debido a la baja rugosidad de su superficie y por ser materiales que pueden ser sometidos a temperaturas altas, en particular 350 °C, que es la temperatura de calcinación para la ruta de síntesis clásica de óxidos mesoporosos. Previo a realizar el depósito, los sustratos fueron tratados con los procesos de limpieza descritos en la sección 2.2.2, pág. 27 y una vez dentro de la cámara se realizó una limpieza por plasma para promover una mayor adherencia del depósito al sustrato.

Cabe destacar que si se trabaja sobre obleas de silicio, estas tienen que estar recubiertas con una capa dieléctrica para que no haya fugas eléctricas a través del silicio. A lo largo de este tesis se utilizó indistintamente obleas que ya venían con capa aislante u obleas a las cuales se le depositó una película delgada de SiO₂, también por pulverización catódica.

Para promover la adherencia del Au, se deposita una capa de al menos 20 nm de espesor, indistintamente de Ti o Cr. Sin esta capa, el Au no adhiere sobre superficies no metálicas.⁶⁴ Una vez depositada esta capa de adherente y sin romper el vacío de la cámara del equipo, se depositan un mínimo 150 nm de Au, para lograr un electrodo mecánicamente robusto y con buenas propiedades de conducción eléctrica. En los casos que se depositó una capa dieléctrica de SiO₂ se utilizó la fuente de radiofrecuencia (RF) a potencia constante, P=400 W. Mientras que los depósitos de las películas metálicas se realizaron todos con la fuente de corriente directa (DC) también configurada a P=400 W, dejando la tensión y la corriente libre, parámetros que dependen a su vez del vacío en la cámara, de la distancia entre el cátodo y el ánodo y el caudal de argón.

Las condiciones óptimas de depósito de cada una de las capas se detallan en las tablas 2.6 y 2.7. La primera contienen las condiciones para las películas metálicas y la segunda para la película de SiO₂ y el proceso de limpieza por plasma previo a los depósitos. Manteniendo las condiciones experimentales constantes se construyó, para cada material, una curva de calibración del espesor en función del tiempo de depósito. De esta forma se obtuvieron las tasas de depósitos que figuran en la última columna en las tablas 2.6 y 2.7, esencial para controlar el espesor de cada películas. Las mediciones de espesores se realizaron mediante microscopía FIB, técnica que se describe en la sección 2.3.

Tabla 2.6: Parámetros de depósito de las distintas películas delgadas metálicas para su uso como electrodos de trabajo.

Depósito P_{DC} (W)	$T(V)$	$I(A)$	$p(\text{mbar})$	$Q_{Ar}(\text{sccm})$	$T(\text{nm/min})$
Ti 400	750	0,53	$1,70 \times 10^{-3}$	5	50
Cr 400	453	0,84	$1,70 \times 10^{-3}$	5	55
Au 400	679	0,56	$1,35 \times 10^{-3}$	5	44

Tabla 2.7: Parámetros de depósito utilizado para el depósito de SiO₂.

Depósito P_{RF} (W)	P_{ref} (W)	$p(\text{mbar})$	$Q_{Ar}(\text{sccm})$	$T(\text{nm/min})$
SiO ₂ 400	23	$1,23 \times 10^{-2}$	80	1,18
Limpieza 150	3	$2,04 \times 10^{-3}$	10	-

2.2. Microfabricación de los electrodos

Todos los depósitos fueron realizados en el equipo de *sputtering* del INTI-CMNB. El mismo cuenta, entre sus principales capacidades, con una fuente DC (hasta 1,5 kW) una fuente de RF (600 W a 13,56 MHz), posibilidad de depositar 3 materiales consecutivamente y capacidad para colocar sustratos de hasta 250 nm. El mismo es de la marca *Boc Edwards*. En la figura 2.10 se muestra el equipo y un detalle al momento de hacer los depósitos.

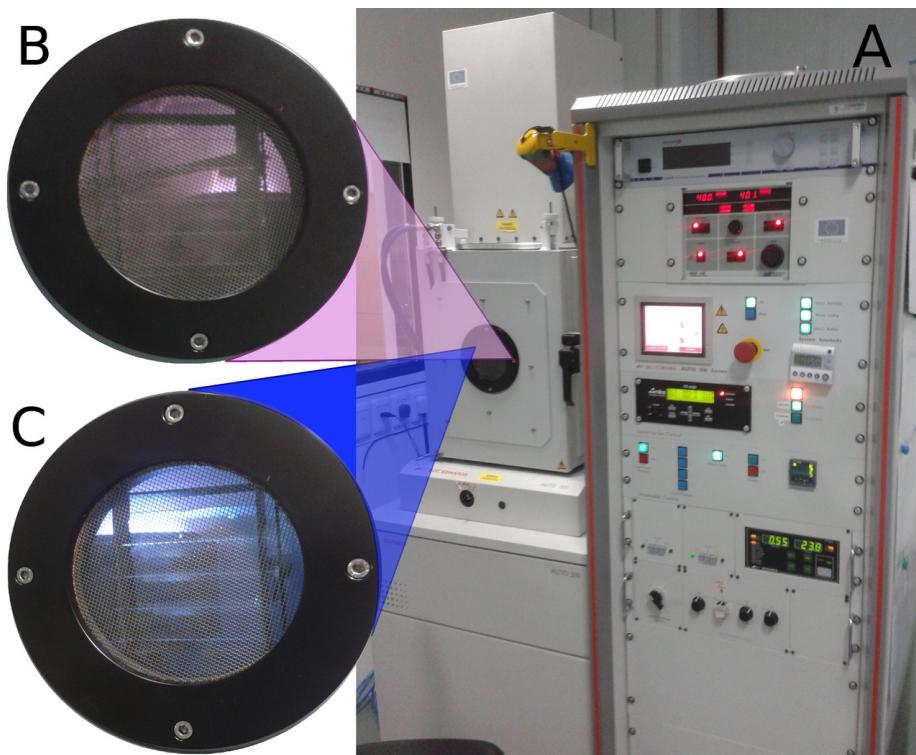


Figura 2.10: Foto del instrumental utilizado para realizar los depósitos bicapa Ti|Au o Cr|Au.(A) El equipo *BOC Edwards* completo donde se ve el gabinete de control y la cámara de vacío, (B) foto a través de la ventana al momento de realizar un deposito de Cr y (C) foto a través de la ventana al momento de realizar un deposito de Au.

2.2.5. Proceso de *lift-off*

Una vez finalizados los procesos de fotolitografía y pulverización de cada una de las capas es necesario remover el excedente de material. Este proceso de remoción, que se explica aquí, se conoce por su nombre en inglés *lift-off*.

La bicapa Ti|Au o Cr|Au se pulverizó sobre toda la superficie de la oblea, tanto en las partes donde estaba el silicio descubierto como en las partes donde quedó la fotorresina sin revelar.

De esta forma, al estar el metal sobre la resina, disolviendo ésta, se desvincula la capa Ti|Au del sustrato y queda completa la transferencia de los diseños. La disolución de la fotorresina se lleva a cabo en acetona (*Sigma*) dentro de un baño de ultrasonido(*TESTLAB* Modelo *tb02*) a 22 kHz. En la figura 2.11 se esquematiza todo el proceso completo.

2. Materiales, Métodos y Procesos



Figura 2.11: Esquema del proceso de *lift-off* en el cual se decapa la fotorresina. 1) Fotorresina transferida en base a un diseño, 2) depósito metálico, 3) disolución de la fotorresina con un solvente adecuado, 4) diseño completamente trasferido.

2.2.6. Modificación superficial

A lo largo del trabajo surgió la necesidad de mejorar la adherencia de las PDM sobre los electrodos de Au. Para lograr ésto, se realizó sobre los electrodos una modificación superficial, de forma de generar puntos de anclaje para promover la adherencia del óxido de silicio sobre la superficie de los electrodos. El proceso consistió en vincular covalentemente una molécula a la superficie de Au y, por otro lado, que ésta misma molécula sea parte estructural de las PDM. Para lograr ésto se preparó una solución 10 mM de 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MPTMS) en tolueno (se eligió tolueno de forma de minimizar la hidrólisis y condensación del MPTMS) y se dejó reaccionar durante 2 horas en cristalizador cubierto con un vidrio de reloj.^{65,66} Luego se realiza un enjuague con acetona y se seca en flujo de N₂.

2.2.7. Encapsulado y corte

Sobre los electrodos depositados se deposita una resina negativa, epoxi y photocurable, *SU8-100* de *MicroChemical*.⁶² Dicha resina es ópticamente transparente y de alta viscosidad, lo que permite generar capas de hasta 100 µm de espesor.

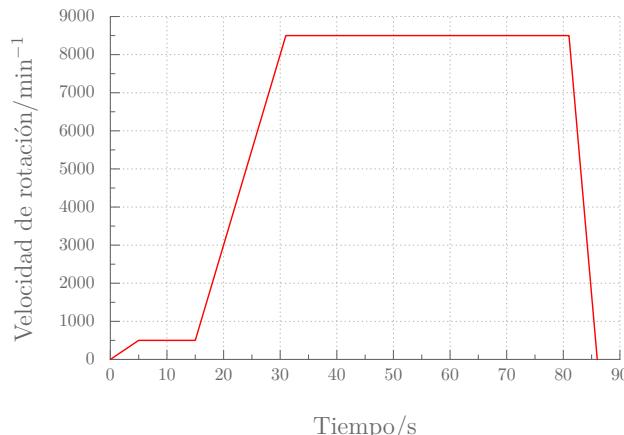


Figura 2.12: Esquema de aceleración y velocidad de rotación para el depósito de la fotorresina epoxi SU8.

2.2. Microfabricación de los electrodos

Fue utilizada con un doble propósito, proteger mecánicamente los sensores y hacer un reservorio o celda con un volumen $V \approx 2 \mu\text{l}$, el cual contendrá la solución con los analitos que se desean detectar.

Para controlar el espesor mediante *spin-coating* se utilizó el esquema de rotación que de la figura 2.12. Luego se realizó un secado para evaporar solventes a 65°C durante 1 min y 95°C durante 10 min. Seguidamente, se expone al UV a través de la máscara con una densidad de energía de 680 mJ cm^{-2} , para activar los iniciadores de la polimerización sólo en las zonas iluminadas. Se realiza un segundo calentamiento gradual de 1 min a 65°C y 12 min a 95°C para incrementar el grado de polimerización y finalmente se lleva a cabo el revelado (revelador para resina SU-8 de *MicroChemical*), el cual requiere un tiempo de 10 min para disolver completamente las partes que no fueron expuestas a la luz UV.

Para concluir la fabricación de los sensores se corta la oblea en cuadrados de $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ con el propósito de obtener así cada dispositivo individual con 6 electrodos de trabajo cada uno. El corte se realiza con un disco de carburo de silicio de la marca *Loadpoint* a con una velocidad de rotación de $44\,000 \text{ min}^{-1}$ y una de avance de $0,5 \text{ mm s}^{-1}$. El mismo fue montado en una cortadora de obleas marca *Laser Optics* ubicada en los laboratorios del INTI-CMNB (ver figura 2.13).

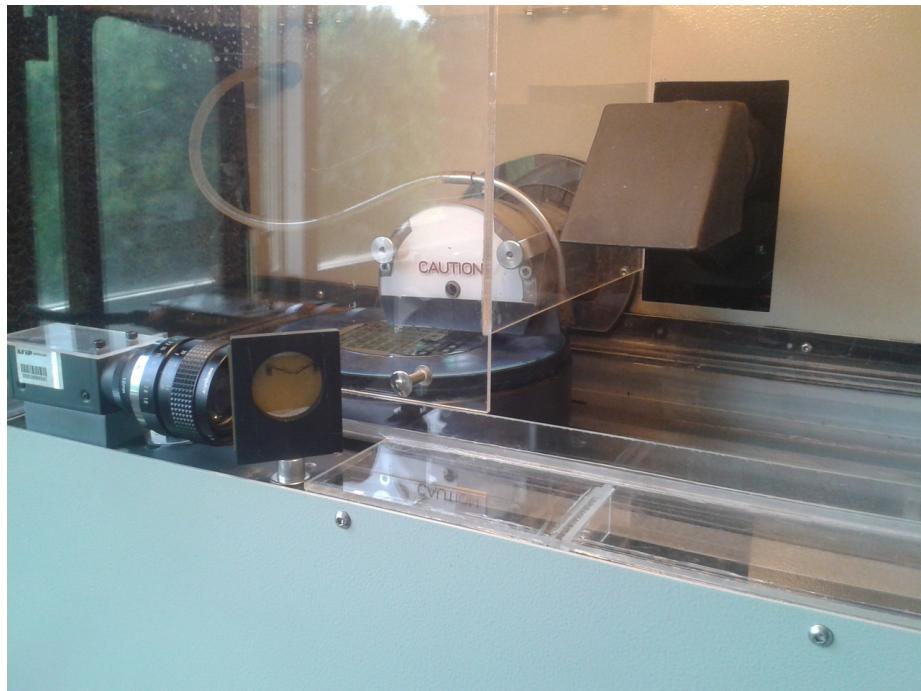


Figura 2.13: Cortadora de obleas de la marca *Laser Optics*, ubicada en los laboratorios del INTI-CMNB

2.2.8. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

La técnica de XPS (del inglés, *X-ray photoelectron spectroscopy*) es una espectroscopía semicuantitativa y de baja resolución espacial que habitualmente

2. Materiales, Métodos y Procesos

se utiliza para estimar la estequiometría, estado de oxidación de algún elemento en particular y la estructura electrónica de los elementos en superficie.^{67,68}

Se hizo uso de esta técnica para evaluar estados de oxidación del Au y comprobar difusión de contaminantes hacia la superficie de los electrodos. Los equipos constan de diferentes componentes; una cámara de ultra alto vacío (UHV) con presiones del orden de 1×10^{-9} mbar para disminuir la cantidad de contaminantes superficiales y asegurar a los electrones eyectados un camino libre medio lo suficientemente grande como para alcanzar el analizador. La cámara está construida en acero inoxidable y posee ventanas de vidrio para poder observar su interior. A ella se acoplan diferentes elementos necesarios para el análisis superficial como la fuente de rayos X, el analizador de electrones, el cañón de iones, entre otros.^{69,70}

Las medidas de XPS se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA). Se utilizó una fuente de Mg K α (*XR50, Specs GmbH*) y un analizador hemisferio (*PHOIBOS 100, Specs GmbH*). La presión dentro de la cámara de UHV fue menor a 1×10^{-9} mbar. El ángulo entre la fuente de rayos X y el eje del analizador está fijado en $54^\circ 44' 0''$. Los valores de sección eficaz de fotoionización están tabulados para esta geometría. Se realizó una calibración de la escala de energía de dos puntos utilizando Au evaporado (E_B de Au $f_{7/2} = 84$ eV) y Cu (E_B de Cu $2_{p3/2} = 932,67$ eV).

2.3. Microscopías

En este apartado haremos un breve resumen de los tipos de microscopías utilizadas durante la tesis.

2.3.1. Microscopía óptica

Se utilizó microscopía óptica en modo reflexión, fundamentalmente para evaluar la superficie (homogeneidad, fracturas, grietas, etc), tanto de las películas metálicas como de las mesoporosas. También para determinar la calidad de las máscaras impresas y para establecer los tiempos de revelado en los procesos fotolitográficos. Se hizo uso de un microscopio *Olympus* modelo *BX51* configurado tanto para trasmisión como para reflexión. Como fuente de luz el equipo cuenta con lámpara halógena y, en los casos que hizo falta, se intercaló un filtro ultravioleta de forma de no exponer las fotorresinas durante la inspección y evaluación de los tiempos de revelado.

2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) nos permitió ver y caracterizar las películas delgadas, ya sean los electrodos o las PDM. Tamaño de poro, homogeneidad, tamaño de cristales, microfisuras y espesores son algunas las características que se pudieron evaluar con esta técnica. Además, el equipo utilizado nos permitió hacer análisis por espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS, del inglés *Energy Dispersive Spectroscopy*) y tomar imágenes tanto de electrones secundarios como de electrones retrodifundidos.^{71,72}

Todas las mediciones e imágenes fueron realizadas con un microscopio de doble haz de la marca *FEI*, modelo *Helios NanoLab 650* equipado con dos co-



Figura 2.14: Equipo de FIB/SEM utilizados para realizar las observaciones, cortes y caracterizaciones de los sensores. Consta de un microscopio de barrido electrónico de alta resolución y de una fuente de galio líquido para realizar, entre otras cosas, cortes en la micro y nanoescala.

lumnas, una de iones de galio y otra de electrones. Los iones producen cortes nanométricos y los electrones generan imágenes de alta resolución. La figura 2.14 muestra una fotografía del Laboratorio de Microscopía FIB del CMNB-INTI donde se encuentran instalados el equipo. La fuente de la columna de electrones es un emisor tipo FEG (del inglés *Field Emission Gun*) y como instrumental de detección cuenta con detector de electrones secundarios (SE, del inglés *Secondary Electron*), de electrones retrodifundidos (BSD, del inglés *back scatter detector*) y de inmersión (TLD, *Thought Lens Detector*), ver esquema presentado en la figura 2.15.

Se utilizaron tensiones de trabajo bajas, típicamente entre 1 keV y 5 keV e intensidades del orden de los 25 pA. La justificación de estos valores es que al acelerar los electrones con bajas tensiones, la penetración en la muestra es pobre. Si bien depende del tipo de material, podemos estimar en base simulaciones de trabajos en la literatura especializada que, para oro o silicio, la penetración con los valores de tensión citados es de unos 50 a 200 nm.⁷³⁻⁷⁵ Por el otro, se utilizó un flujo de electrones también bajo (25 pA), de manera de evitar el apantallamiento debido a la acumulación de carga superficial en la muestra. Todos las imágenes de MEB en este trabajo incluyen las condiciones experimentales utilizadas en la barra de información situada debajo de cada una de ellas. Cuando fué posible se realizaron sobre las microscopías transformadas rápidas de Fourier (FFT, del inglés *fast Fourier transform*) para inferir la estructura del arreglo de poros. Las mediciones de diámetro de poro presentadas son un promedio sobre una población con $N = 100$. Tanto medidas como las FFT fueron realizadas con

2. Materiales, Métodos y Procesos

el software de código abierto ImageJ (<https://imagej.net/>).⁷⁶

2.3.3. Microscopía con iones de galio focalizados (FIB)

El bombardeo con haz de iones (FIB, del inglés *focused ion beam*) es una técnica que se utiliza fundamentalmente para el análisis de materiales en general, y en particular para materiales propios de la industria de la microelectrónica, más específicamente para análisis de microsistemas (MEMS, del inglés *Micro Electro Mechanical Systems*) y circuitos integrados (IC, del inglés *Integrated Circuits*).

Consiste en el bombardeo de la muestra con iones de galio para desplazar los átomos de la misma. El Ga[°] (que se almacena en un reservorio en la cabeza de la columna) se licua y se ioniza para dar lugar a los iones de Ga⁺, los cuales mediante un sistema de lentes electromagnéticas (similar al usado en MEB) son acelerados y focalizados sobre la muestra.

El impacto de los iones Ga⁺ desplaza los átomos de la muestra generando así «cortes» sobre la misma. Previo al tratamiento, sin romper vacío y dentro de la cámara del FIB, se deposita sobre la muestra una delgada capa de Pt (~150 nm). La misma actúa como protección de la muestra y para generar un borde de corte mas abrupto, ya que la tasa de desplazamiento de los átomos de Pt con iones Ga⁺ es extremadamente baja.^{77,78}

La técnica es de especial utilidad para examinar secciones transversales de

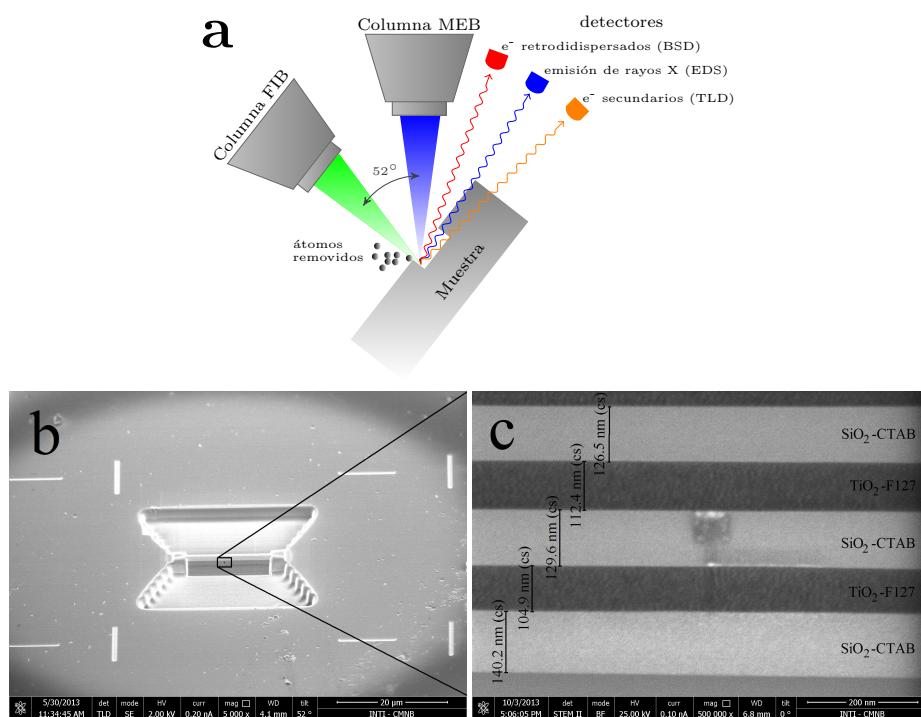


Figura 2.15: (a) Esquema donde se muestra la disposición de las columnas de electrones y de átomos de galio del *Helios NanoLab 650* y los principales eventos que ocurren al impactar los haces sobre la muestra.(b) Corte en sección trasversal de un dispositivo mesoporoso multicapa. (c) Imagen de alta resolución de la sección trasversal enmarcada en (b).

2.4. Mediciones electroquímicas

muestras, calcular espesores, reconstruir volúmenes en 3D, preparar láminas para microscopía electrónica de trasmisión, entre otros tantos ejemplos. El diagrama de la figura 2.15a representa la disposición espacial de las columnas (de iones y electrones), detectores y muestra del equipo. En el panel (b) de la misma figura se muestra una imagen de electrones secundarios, rotada 52° de un corte realizado para examinar la sección transversal de un dispositivo. El panel (c) es una imagen de alta resolución de la sección remarcada del panel (b). La muestra es de un compuesto por capas alternadas de mesoporosos de TiO₂ y SiO₂, estructurados con F127 y CTAB respectivamente.⁷⁹

Prácticamente en todos los casos se requiere una aceleración de iones de 30 keV para que sea efectiva la trasferencia de momento. El flujo de iones varía de acuerdo a una realción de compromiso entre tiempo y calidad de corte, siendo las corriente mas utilizadas entre 2,5 nA y 40 pA.^{80,81}

2.4. Mediciones electroquímicas

Las mediciones electroquímicas fueron una parte central de este trabajo. Se utilizaron dos tipos de técnicas voltamperométricas, de corriente continua y de corriente alterna. Para ambas técnicas se utilizó la configuración típica para celda de tres electrodos.⁸² El electrodo de trabajo (ET) es donde ocurre la reacción electroquímica, para lo cual se le aplica un potencial variable respecto de otro electrodo de potencial fijo, denominado electrodo de referencia (ER). La corriente resultante de la reacción química circula entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar o contraelectrodo (CE).

La variación del potencial aplicado y la medición de la corriente se controlan mediante un potenciómetro. El diagrama eléctrico se encuentra esquematizado en la figura 2.16.

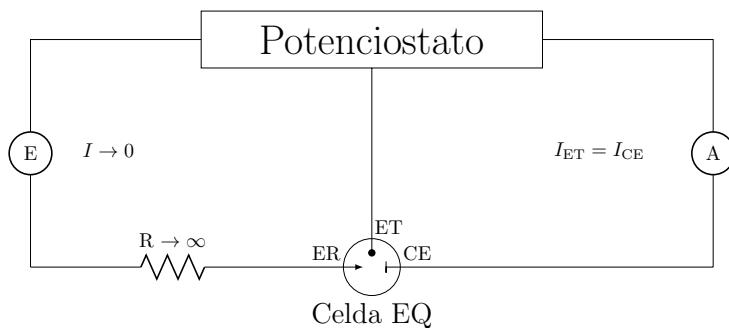


Figura 2.16: Esquema eléctrico correspondiente al armado experimental utilizado para realizar las voltametrías cíclicas.

Las mediciones se llevaron a cabo sobre dos ensamblados experimentales diferentes. El primero de ellos fué utilizado durante los estadios más tempranos de la tesis, sobre electrodos sin diseño transferido. Para este armado se preparó una celda fabricada en acrílico, con un volumen aproximado de 3 ml y un orificio en la parte inferior. La celda se llena con la solución que contiene la sonda por la parte superior. Para sellar la parte en contacto con el sustrato de forma de evitar perdidas, se utilizó un sello de 1 mm de radio, el cual determina el área

2. Materiales, Métodos y Procesos

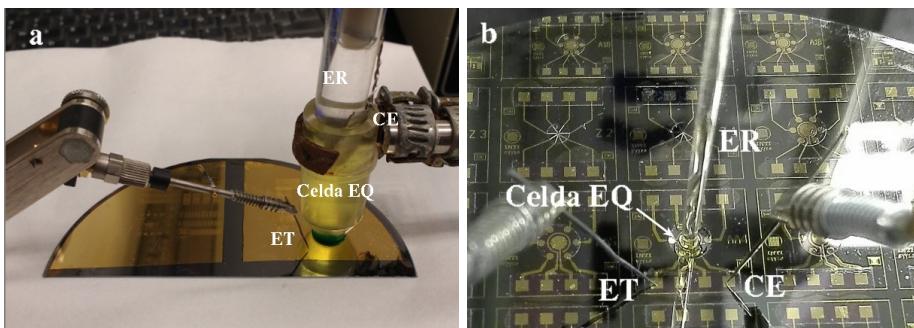
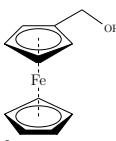


Figura 2.17: Fotografía del instrumental que se utilizó a lo largo de la tesis para tomar las medidas electroquímicas. Izquierda: celda de acrílico sobre electrodos de Au recubierto con una PDM utilizando CE y ER externos. Derecha: oblea con 6 ET por sensor, celda fabricada con resina expoxi SU8, CE integrado y utilizando un ER externo.

geométrica utilizada en $3,15 \text{ mm}^2$. Éste preparado experimental precisó de ER y CE externos. En la figura 2.17a se expone una fotografía para este sistema.

En el segundo ensamblado experimental, cuya fotografía se muestran en la figura 2.17b, las mediciones se llevan a cabo sobre electrodos con un diseño transferido, en el cual el CE se encuentra integrado en los sensores. Como referencia se utilizó un electrodo externo. El área, en este caso, queda determinada por el diseño (consultar sección 5.2.1) de los electrodos. En todos los voltágrafas presentados en este trabajo, con el objetivo de hacer las comparaciones más simples, las intensidades fueron normalizados por el área geométrica de cada electrodo y los potenciales referidos al potencial de un electrodo estándar de calomel saturado ($0,248 \text{ V}$ contra electrodo normal de hidrógeno a 20°C).⁸³

Tabla 2.8: Reactivos y sondas electroquímicas utilizados para las mediciones electroquímicas

Reactivo Nombre	Marca	Peso Molecular (g mol ⁻¹)	Función	
K ₄ Fe(CN) ₆ .3H ₂ O ferrocianuro de potasio	Sigma	422,41	Sonda	
K ₃ Fe(CN) ₆ .3H ₂ O ferricianuro de potasio	Sigma	329,27	Sonda	
Ru(NH ₃) ₆ Cl ₃ cloruro de hexaaminorutenio(III)	Aldrich	309,61	Sonda	
 ferroceno metanol	Aldrich	216,06	Sonda	
H ₂ O agua		18 MΩ cm ⁻¹	18,02	Solvente
KCl cloruro de potasio	Biopack	74,56	Electrolito Soporte	

2.4. Mediciones electroquímicas

Las mediciones electroquímicas fueron tomadas con un potenciómetro *Teq4*, o un potenciómetro *Autolab* de la firma *Ecochemie* para las medidas que se necesitaron velocidades de barrido mayores a 1 V s^{-1} . Como electrodo de referencia se empleó un electrodo saturado de calomel (ESC) de la firma *Cole-Parmer* y como contraelectrodo (CE) se utilizaron indistintamente electrodos de Au depositados por pulverización catódica o una pieza de Pt de 2 cm^2 . En la tabla 2.8 se resumen los reactivos utilizados para llevar a cabo las mediciones electroquímicas.

A continuación se hace una breve reseña sobre las técnicas utilizadas, los parámetros empleados y las configuraciones experimentales.

2.4.1. Voltametría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) consiste en variar, de una manera cíclica, el potencial de un electrodo de trabajo respecto de un electrodo de referencia. Ambos se encuentran inmersos en una solución en reposo y se mide la corriente resultante que circula por el electrodo de trabajo. La señal de excitación es un barrido de potencial lineal con una onda de forma triangular, la cual parte de un potencial E_1 , evoluciona linealmente hasta un potencial E_2 para luego volver a E_1 . Las velocidades de este barrido pueden variar desde menos de 1 mV s^{-1} hasta cientos de volts por segundo; en nuestro caso se utilizaron velocidades próximas a los 50 mV s^{-1} ; se escogieron estas velocidades para llevar a cabo experimentos de una duración aceptable y que no se observe desplazamiento de potenciales para los picos de máxima oxidación y/o reducción, debido a limitaciones en la transferencia de carga por altas velocidades de barrido.^{84,85}

Como ya se dijo anteriormente se barre el potencial del electrodo de trabajo en dirección de ida y vuelta entre dos valores arbitrarios, E_1 y E_2 . Al usar soluciones en base acuosa se debe trabajar en la región de estabilidad electroquímica del H_2O , para evitar reducción u oxidación de la misma, que genera H_2 u O_2 respectivamente. En la gran mayoría de los experimentos presentados en este trabajo se trabajó a un $\text{pH} \sim 5$, para el cual el rango de estabilidad del agua es entre $-0,5 \text{ V}$ y $0,7 \text{ V}$, usando como referencia un electrodo saturado de calomel.⁸⁶

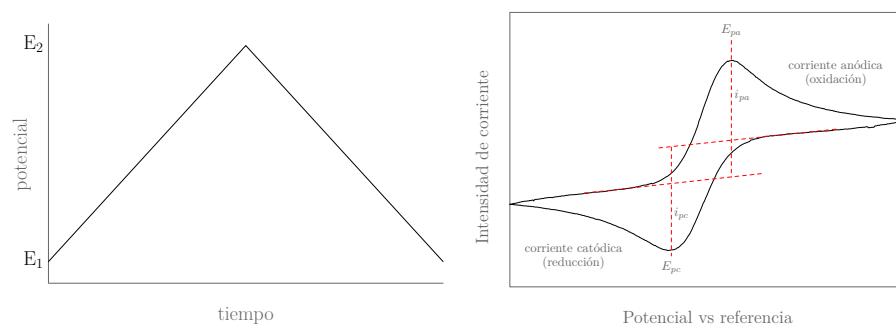


Figura 2.18: Curva de excitación y voltágrafo típico para una especie redox reversible.

En la figura 2.18 se muestra la onda triangular de excitación aplicada y la curva obtenida para una sonda electroquímica idealmente reversible, donde se destacan los parámetros más importantes.

Esta técnica se utilizó para evaluar fenómenos de exclusión, permeación y preconcentración. También para determinar concentración de las sondas elec-

2. Materiales, Métodos y Procesos

troactivas dentro y fuera de los poros, calcular coeficientes de difusión y estimar distancias de sitios redox así como chequear accesibilidad y estructura de las películas delgadas mesoporosas.

2.4.2. Voltametría cíclica de corriente alterna

La técnica de voltatametría cíclica de corriente alterna (VCA) consta en aplicar una oscilación sinusoidal de voltaje a la celda electroquímica. A la onda triangular clásica usada en VC se le suma, montando sobre ella, una pequeña onda de corriente alterna. En los experimentos presentados en este trabajo la amplitud de la onda adicionada fue de de 10 mV y la frecuencia de la misma de 1 y 2 Hz. Esta técnica se emplea en conjunto con un analizador de frecuencias para filtrar la componente continua de la alterna, de este modo, ofrece un límite de detección menor e incrementa la sensibilidad respecto de la CV tradicional.^{82,87}

En la figura 2.19 se muestra la onda triangular con la perturbación, y la curva obtenida para una sonda electroquímica idealmente reversible, luego del filtrado de la componente continua.

El propósito de esta técnica fue el obtener el coeficiente de difusión de hexaminorutenio en sistemas porosos y contrastar con otras técnicas de forma de validar dicho coeficiente y los mecanismos de transporte propuestos.

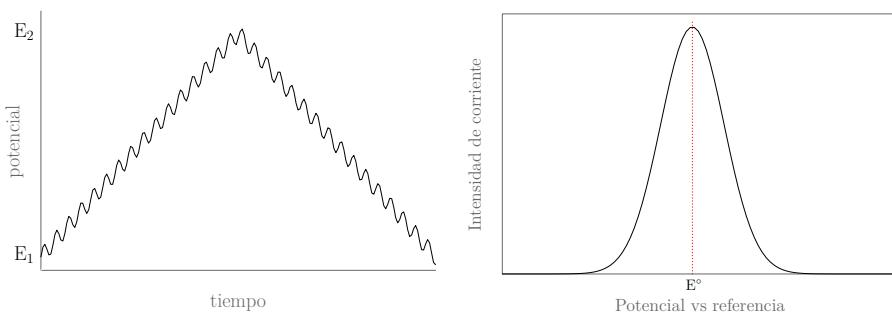


Figura 2.19: Curva de excitación y voltágrafo típico para una especie redox reversible.

2.4.3. Simulaciones electroquímicas

Con la finalidad de validar las hipótesis de transporte planteadas en el capítulo 4 y establecer las condiciones en las que se pueden o no observar fenómenos de mediación electroquímica, se llevaron a cabo simulaciones numéricas por computadora de algunos experimentos relevantes para tal fin.

Se optó para realizar las simulaciones el método de elementos finitos (MEF). El MEF es un método de cálculo numérico, especialmente orientado a la resolución de ecuaciones diferenciales, de amplia difusión y para el cual existen una gran cantidad de programas con módulos preprogramados orientados para diversas aplicaciones (problemas mecánicos, físicos, químicos, biológicos, etc.). En términos matemáticos, el MEF es una técnica numérica para la resolución de problemas descriptos como un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales. Comúnmente la ecuación básica que se necesita resolver para simular fenómenos electroquímicos es la ecuación de difusión, la cual relaciona la concentración c con el tiempo t y la distancia al electrodo x , dada por el coeficiente de difusión

2.4. Mediciones electroquímicas

D .^{88,89} Se trata de un ecuación de segundo orden en derivadas parciales y se la conoce como la segunda ley de Fick.⁹⁰

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial^2 x} \quad (2.7)$$

Esta ecuación es la base para simular los fenómenos de transporte, a la cual se le suman variables y complicaciones derivadas de las condiciones particulares de cada sistema que se quiera simular. Convección, reacciones químicos, fenómenos de adsorción son sólo algunas de estas complicaciones que producen cambios en el perfil de concentraciones y en la difusión en sí, agregando complejidad al sistema de ecuaciones diferenciales.

El modelo aplicado en este trabajo utiliza condiciones de contorno de equilibrio en la superficie del electrodo, descriptas por la ecuación de Nerst. Dichas condiciones se aplican tanto para la sonda (FcOH) como para el mediador(ARu), lo cual es válido siempre que la cinética de electrodo sea suficientemente rápida. Todos los procesos difusivos (para la sonda y el mediador) son descriptos según la segunda ley de Fick (ec. 2.7) ya sea en la película mesoporosa o en la solución, en la cual se considera solo la presencia de la sonda. Los coeficientes de cada especie fueron variando en función las condiciones de cada experimento simulado. En los caso en los que se simuló una mediación redox, la reacción entre entre la sonda y el mediador fue descripta como una reacción bimolecular de orden uno en cada especie. En ningún caso se considera migración, lo cual es valido siempre y cuando la concentración del electrolito soporte sea suficientemente alta. El modelo asume que el sistema es homogéneo (tanto en la solución como en la película) en planos paralelos al electrodo y por lo tanto solo existen gradientes en la dirección normal al electrodo.

La figura 2.20 es un diagrama esquemático representativo del modelo con las variables químicas y físicas que se tuvieron en cuenta. En la tabla 2.9 se resumen dichas variables, sus valores y su descripción.

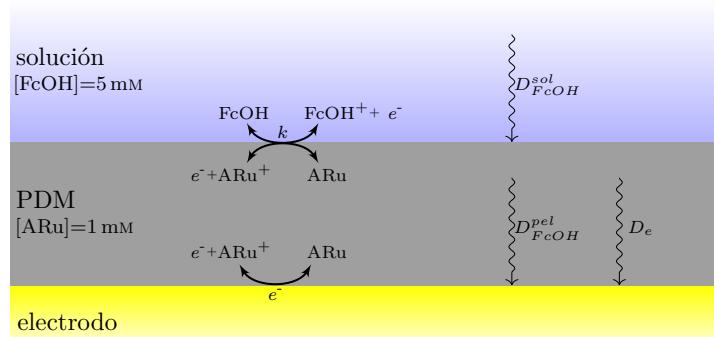


Figura 2.20: Esquema del modelo utilizado para las simulaciones por el MEF y las variables que se emplearon para evaluar fenómenos de trasporte y mediación redox.

2. Materiales, Métodos y Procesos

Las simulaciones se realizaron en colaboración con el Dr. Tagliasucchi del Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE) con el software *COMSOL Multiphysics®* (<https://www.comsol.com/>) el cual cuanta con un módulo electroquímico (<https://www.comsol.com/electrochemistry-module>).

Tabla 2.9: Parámetros y valores de entrada usadas durante las simulaciones de las voltametrías cíclicas.

Variable	Valor	descripción
h	200 nm	espesor de las películas delgadas mesoporosas
C_{FeOH}	5 mM	concentración de FeOH en solución
C_{ARu}	1 M	concentración de ARu en las películas
C_{KCl}	100 mM	concentración de electrolito soporte
k	variable	constante de mediación redox
E_{ARu}°	-0,3 V vs ESC	potencial reducción estandar el ARu
E_{FeOH}°	0,3 V vs ESC	potencial reducción estandar el FeOH
D_{FeOH}^{pel}	variable	coeficiente de difusión del FeOH en la película
D_{FeOH}^{sol}	variable	coeficiente de difusión del FeOH en la solución
D_e	variable	coeficiente de difusión por <i>electron hopping</i> del ARu en el film
ν	50 mV s ⁻¹	velocidad de barrido

MÉTODOS NOVEDOSOS DE SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS MESOPOROSAS

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos para la fabricación y caracterización de películas delgadas mesoporosas. Se desarrollan metodologías y tratamientos alternativos a la calcinación, con el objetivo de obtener PDM a menores temperaturas, y así compatibilizar con sustratos lábiles, poliméricos y con técnicas empleadas en microelectrónica. Se evaluó la estabilidad de las películas, adherencia a los electrodos, porosidad, accesibilidad, diámetro de poros, cuellos, control del espesor y demás variables que se consideraron relevantes para su aplicación como película permeoselectiva para iones en sensores electroquímicos.

Contenido

3.1. Introducción	44
3.2. Síntesis de películas delgadas mesoporosas	46
3.2.1. Control de la homogeneidad y espesor	47
3.2.2. Adherencia al sustrato de las PDM	49
3.2.2.i. Adherencia de PDM sobre electrodos de Au	50
3.2.2.ii. Estrategias para mejorar la adherencia	52
3.3. Métodos alternativos de síntesis de PDM	55
3.3.1. Método de calcinación	56
3.3.1.i. Análisis de la porosidad	56
3.3.1.ii. Análisis por FTIR	58
3.3.1.iii. Accesibilidad de las PDM	62
3.3.2. Método simplificado	62
3.3.3. Método prolongado	64
3.3.4. Método de alto vacío	64
3.3.5. Método ácido	66
3.3.6. Método alcalino	67
3.3.7. Comparación de resultados de los tratamientos pos-síntesis	67
3.4. Discusión sobre los métodos	69
3.4.1. Sobre los sustratos	69
3.4.2. Sobre la condensación	70
3.4.3. Sobre la extracción	72
3.4.4. Sobre la respuesta electroquímica	73
3.5. Conclusiones parciales	75

3. Métodos novedosos de síntesis de películas delgadas mesoporosas

3.1. Introducción

Existen una gran variedad de precursores para controlar la composición y la estructura de películas delgadas mesoporosas de óxidos (PDM). Estas se pueden conformar tanto de óxidos puros, como SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 o de óxidos de mixtos de metales como $(\text{Si}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_2$ o $(\text{Si}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_2$; en general de óxidos metálicos de formula $(\text{M}_x\text{M}'_{1-x})\text{O}_2$ siendo M y M', Si, Ti, Zr, Ce o Hf por enumerar los más utilizados.

También existe una gran variedad de agentes moldeante para establecer el tamaño y la estructura espacial de los poros (F127, P123, Brij58, CTAB, etc).^{17,91-93} Este trabajo se centró exclusivamente en la síntesis de PDM basadas en óxido de silicio para generar la estructura inorgánica. En la mayoría de los casos se utilizó puro, y en algunos combinado con óxido de circonio (ZrO_2). Para controlar el tamaño y estructura espacial de los poros se utilizó el copolímero de bloque Pluronic F127, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y polioxetileno[20] cetil éter (Brij58). Esta elección no fue arbitraria, sino que se hizo en base a premisas bien fundamentadas:

1. El SiO_2 es procesable por técnicas sol-gel a través de diferentes precursores, es económico y fundamentalmente es el óxido mas utilizado en microelectrónica, aspecto fundamental en este trabajo para compatibilizar los procesos *top-down* y *bottom-up*.
2. Tiene una química rica, bien conocida, forma enlaces covalentes con el carbono y es fácilmente funcionalizable pos-síntesis mediante el agregado de una gran variedad de grupos funcionales orgánicos o biológicos. Esta característica resulta fundamental para conferir selectividad de los sensores.
3. No presenta absorción en el UV/Vis, esta propiedad es fundamental para poder eventualmente llevar a cabo reacciones de polimerización dentro de los nanoporos, sin tener interferencias por absorción de luz.
4. Como agente moldeante se utilizó F127, CTAB y Brij58 de forma de obtener PDM con tamaño de poros bien variados, con diámetros que van desde los 10 a los 2 nm.

Una vez elegidos los componentes esenciales que darán estructura a la película activa, se hizo foco en variar los sustratos. Ya que, al ser el objetivo final de la tesis sentar las bases para la fabricación de sensores multiselectivos, se debían explorar los distintos soportes para las películas mesoporosas, de forma de poder abarcar un rango amplio de materiales para distintos usos.

Se depositaron los soles base sílice sobre silicio monocristalino, vidrio y películas delgadas de Au con el objetivo de estudiar el comportamiento en cada uno de estos sustratos. Para poder comparar los resultados con la bibliografía^{17,19} se decidió, en una primera etapa, tratar las películas por la ruta clásica de calcinación, explicada en la sección 2.1.3, pág. 20. Impuestas estas condiciones de temperatura, se eligieron sustratos térmicamente estables:

- *Portaobjetos de vidrio.* Se utilizó para todo tipo de experimentos exploratorios, por ejemplo para pruebas de depósito, cortes o diseños, ya que es

3.1. Introducción

el más económico del que disponemos, de superficie plana y con la misma composición que el sol, lo cual minimiza el estrés térmico entre el sustrato y la película.

- *Silicio monocristalino, orientación cristalina [100].* Las películas depositadas sobre silicio se utilizaron para obtener resultados de espectroscopía de absorbancia IR, para hacer elipsoporosimetrías e imágenes MEB principalmente. El silicio ofrece también un mayor contraste para visualizar las PDM que el vidrio o el oro, por lo que se usó también para estimar la uniformidad de espesor sin la necesidad de utilizar microscopio, evaluando la homogeneidad a lo largo de la superficie a través del color del depósito, el cual resulta de la interferencia óptica.
- *Películas delgadas de Au.* El Au es el material elegido para los electrodos de los sensores. Sobre ellos se llevaron a cabo las pruebas electroquímicas, se evaluaron fenómenos de transporte, accesibilidad y propiedades de permeoselectividad. También se utilizó para obtener imágenes de MEB.

En una segunda etapa, una vez dominada la química y física para obtener soles estables y películas homogéneas de espesor controlado sobre una amplia variedad de sustratos térmicamente estables, se dedicará el resto del capítulo a la discusión sobre métodos pos-depósito. Dicho tratamientos tienen por objetivo preservar la estructura del cristal líquido y extraer el molde sin necesidad de recurrir a procesos de calcinación ($T \geq 350^\circ\text{C}$).

El desarrollo de métodos alternativos a la calcinación para condensar y extraer el molde supramolecular tiene varios própositos y surge de necesidades concretas. Por un lado, disminuir la temperatura permite compatibilizar los procesos *bottom-up* (utilizados en la síntesis de las PDM) y los procesos *top-down* (necesarios para fabricar los sensores). Por otro lado, permite incluir sustratos no aptos para altas temperaturas (orgánicos en su mayoría) y de esta forma diversificar las opciones a la hora de elegir soportes para fabricar sensores basados en PDM.^{37,93–96}

La gran mayoría de los autores emplean temperaturas típicamente entre 350°C y 600°C para producir materiales mesoporosos en general.^{97–99} Dicho rango de temperatura tiene como ventaja que promueve la condensación del óxido y, a su vez, calcina el surfactante (materia orgánica) dando lugar a la formación de los poros. Sin embargo, para obtener un control adecuado sobre la estructura final, antes de la calcinación se debe estabilizar el arreglo micelar, es decir la estructura que actúa de molde supramolecular. Es abundante en la literatura los trabajos que se concentran en optimizar condiciones experimentales para estabilizar diferentes organizaciones espaciales de poros, empleando diferentes precursores con diversos surfactante.^{32,100,101} Existen muchos tratamientos y estrategias de síntesis para lograr dicho control basados en pH o variaciones del mismo durante la síntesis,^{37,39,100,102–104} ciclos de $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$,^{38,105} tiempos de envejecimiento^{32,106} y rampas de temperatura^{17,107–109} por citar algunas de las variables más influyentes. En general todas estas etapas pre-calcinación de los citados trabajos son a temperaturas moderadas, alrededor de los 100°C y destacan la importancia de controlar estas variables y, en el mejor de los casos, poder mantener la integridad estructural de la fase inorgánica luego de la calcinación.

Las publicaciones en las cuales se reporten métodos alternativos a la calcinación para la extracción del molde supramolecular son escasas. En el año 2000

3. Métodos novedosos de síntesis de películas delgadas mesoporosas

Clark y col.¹¹⁰ emplean UV ($\lambda = 187\text{--}254\text{ nm}$) para generar una atmósfera oxidante rica en O₃ de forma de remover el surfactante. El método lo aplican con éxito sobre películas de sílice estructuradas con Brij56, sin embargo el arreglo de poros muda de hexagonal a cúbica luego de la exposición al UV. Los trabajos de Huang y col. en 2002¹⁰⁷ y Zhang y col. en 2005⁹⁶ utilizan plasma para remover el molde. El primero emplea plasma de oxígeno sobre PDM de TiO₂ y el segundo adapta el método para utilizarlo sobre mesoporosos en base sílice con plasma de argón. Ambos trabajos llegan a la conclusión de que la estructura se desordena, cambia el grado de porosidad y el control sobre la estructura final es poco predecible. Horiuchi y col.¹¹¹ en 2011 propone un proceso fotocatalítico para remover el surfactante. Para ello modifican la superficie de las PDM de sílice con TiO₂, irradian con UV (con lámpara de HgXe) y concluyen que el TiO₂ interviene activamente en la oxidación y remoción del Brij78, el cuál fue utilizado como molde. Utilizaron PDM de sílice sin modificar como experimento control y bajo estas condiciones no observaron evidencia de que el surfactante abandone la película.

Los métodos citados en el párrafo anterior como alternativa a la calcinación, parecen promisorios. Sin embargo presenta algunas dificultades en su aplicación. El uso de plasma es aparentemente difícil de controlar y la penetración en las PDM es poca. El uso de UV requiere de surfactantes fotodegradables o bien asistir la oxidación del molde con alguna modificación fotoactiva.

En este trabajo se optó, como alternativa a la calcinación y a los métodos mencionados, extraer el surfactante por inmersión en solvente. Existen antecedentes de trabajos en los cuales se realiza este tipo extracción empleando como solvente etanol acidificado a una temperatura de 200 °C.^{29,30,40,112} Esta temperatura fue elegida por los autores para promover la condensación de la fase inorgánica sin comprometer la integridad de las funciones orgánicas incorporas en las películas. Para avanzar aún más en esa dirección, en este trabajo, se exploró una gama de procesos y condiciones de contorno para condensar la pared inorgánica y extraer el molde orgánico de películas delgadas mesoporosas de SiO₂ reduciendo todavía más la temperatura, por debajo de los 130 °C.

La búsqueda de procesos de síntesis con temperaturas de condensación extracción suaves permite fabricar los electrodos sobre Au metalúrgico o carbono (ver capítulo 5, donde se desarrollan en profundidad estos aspectos) e incorporar sustratos poliméricos, como acrílico, resinas de poliéster, polibutileno de tereftalato (PBT), polietileno de tereftalato (PET), abriendo la posibilidad de utilizar una gama de materiales mucho más amplia y abaratando costos. Veremos que mediante los procedimientos desarrollados es posible extender considerablemente el uso de sustratos para depositar PDM en base sílice, abarcando virtualmente a cualquier superficie de baja rugosidad cuyo material sea estable por encima de los 130 °C, incluyendo materiales flexibles.

3.2. Síntesis de películas delgadas mesoporosas

Para la síntesis de las películas mesoporosas se utilizaron modificaciones de los procesos conocidos como «Autoensamblado inducido por evaporación» desarrolladas por el grupo de Brinker.¹³ En el capítulo 1, pág. 7, se hizo breve introducción sobre los aspectos teóricos de este proceso y en el capítulo 2, pág. 16, se detallan los aspectos experimentales para la obtención de las PDM. Se recuerda

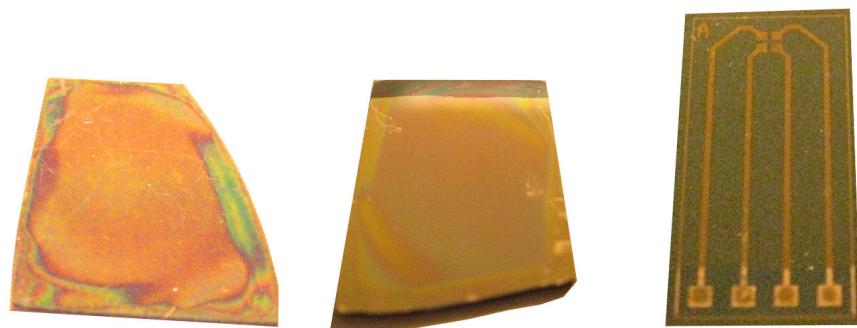
3.2. Síntesis de películas delgadas mesoporosas

la nomenclatura usada en el capítulo 2; SF y SC para películas delgadas mesoporosas de SiO_2 estructuradas con Pluronic F127 y CTAB respectivamente; SZF y SZB para películas delgadas mesoporosas mixtas $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ estructuradas con F127 y Brij58 respectivamente.

En los apartados que siguen se discuten los resultados obtenidos durante la fabricación de las PDM por el método tradicional de depósito seguido de calcinación. Se discuten detalladamente los aspectos para controlar la homogeneidad, adherencia al sustrato, espesor y porosidad. Ésta será la base de conocimientos fundamentales para el desarrollo de métodos de síntesis alternativos a la calcinación tratados en el resto del capítulo.

3.2.1. Control de la homogeneidad y espesor

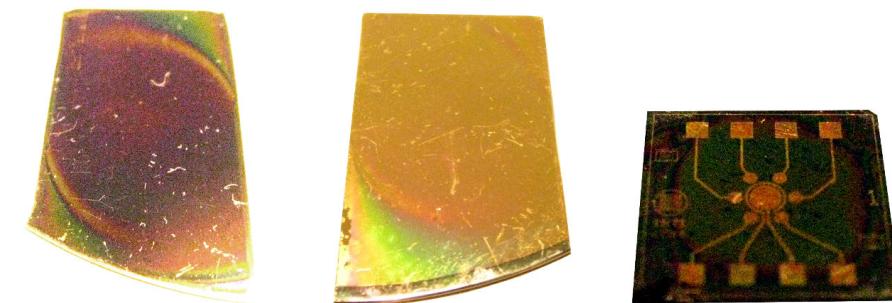
Las técnicas más utilizadas para el depósito de películas por sol-gel son *dip-coating* y *spin-coating*. Pensando en establecer las bases para la fabricación de sensores, se eligió trabajar exclusivamente por *spin coating* con la intención de, en un futuro, escalar la síntesis, ya que esta técnica permite obtener recubrimientos homogéneos en superficies extensas, en una sola cara y sobre sustratos con una gran variedad de texturas. De hecho es la que se utiliza en la megaindustria de los semiconductores.^{33,58}



a. SC sobre una oblea de silicio.

b. SC sobre un electrodo de Cr|Au.

c. SC sobre un arreglo de electrodos (diseño 1).



d. SF sobre una oblea de silicio.

e. SF sobre un electrodo de Cr|Au.

f. SF sobre un arreglo de electrodos (diseño 2).

Figura 3.1: Fotografías de las PDM obtenidas por *spin-coating* sobre distintos sustratos para los dos surfactantes utilizados: F127 y CTAB.

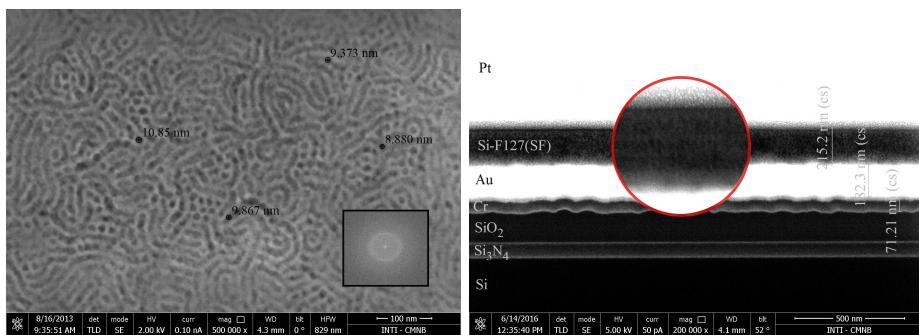
3. Métodos novedosos de síntesis de películas delgadas mesoporosas

Primero se establecieron las rampas de aceleración y velocidad final del *spinner*; los tiempos de estabilización en cámara de humedad; los tiempos de calentamiento y calcinación, de forma de obtener películas homogéneas, sin fisuras y del espesor deseado. Los detalles del proceso se encuentran en la sección 2.1.2 y 2.1.3, pág. 18.

En la figura 3.1 se muestran fotografías de las PDM obtenidas para los surfactante utilizados y los distintos sustratos.

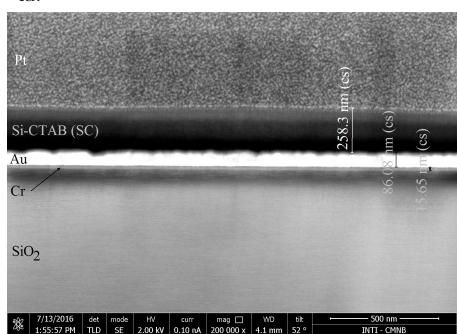
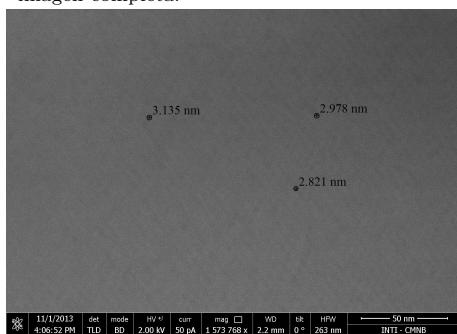
Allí se pueden destacar dos características de las PDM: 1) la continuidad, ya que no se ven ni grietas ni fisuras y, 2) la homogeneidad en el color de interferencias. Dicho color es indicador de que el espesor es constante en toda la superficie, salvo en los bordes debido, precisamente, a los efectos de borde generados por la rotación del *spinner*.^{33,58}

La ausencia de discontinuidades microscópicas (grietas o fisuras) se pudo corroborar con imágenes MEB, donde se ve que el depósito es homogéneo en la superficie (ver figura 3.2). En dichas imágenes también se observan detalles del arreglo poroso, y, en el caso del F127 se ve que dicho arreglo poroso esta homogéneamente distribuido también a lo largo del eje transversal a la superficie, como se muestra en la ampliación de la figura 3.2b.



a. Microscopía electrónica donde se observa la superficie de una SF con poros de 10 nm de diámetro en promedio. Recuadro: FFT de la imagen completa.

b. Corte transversal por FIB de una SF donde se puede medir el espesor y observar los nanoporos a lo largo del eje transversal de la película.



c. Microscopía electrónica donde se observa la superficie regular de muestra SC con poros de 3 nm de diámetro en promedio.

d. Corte transversal por FIB de una muestra SC en la cual se puede medir el espesor de la película. La resolución no es suficiente para observar los nanoporos.

Figura 3.2: Microscopía para sistemas de sílice porosos con CTAB y F127 calcinados sobre silicio con electrodos de Cr|Au (a) y (c). Secciones transversales por microscopía FIB donde se puede apreciar la homogeneidad en el espesor de las películas (b) y (d).

3.2. Síntesis de películas delgadas mesoporosas

El espesor se controla variando las condiciones de aceleración y velocidad final del *spin-coater*, por lo tanto, para cada condición, se obtiene un espesor diferente. Las rampas de aceleración que se han utilizado para las PDM se muestran en la figura 2.3. Tener control y conocimiento del espesor de las películas es importante para calcular o estimar otras magnitudes, por ejemplo concentración dentro de los poros o la distancia característica de difusión.

Algunos autores han desarrollado un marco teórico para establecer la dependencia del espesor con la velocidad de rotación en depósitos de películas poliméricas, encontrando una relación matemática según:^{34, 113–115}

$$d = k_1 \omega^\alpha \quad (3.1)$$

donde k_1 y α son constantes empíricas que dependen de la concentración del monómero, del solvente, del sustrato, de la interacción sol/sustrato y de las propiedades reológicas del sol. Siguiendo los reportes de la literatura, el valor de α parece mantenerse constante y en las cercanías de $\alpha = -0,5$ para una gran cantidad de polímeros.^{34, 114, 115}

Para controlar el espesor de los depósitos se realizaron mediciones del mismo en función de la velocidad final de rotación. Dichas mediciones fueron tomadas en todos los casos por elipsoporfosimetría ambiental (EPA) y sólo en algunos casos seleccionados se contrastaron por MEB/FIB, obteniéndose valores comparables por ambas metodologías. Una vez establecido un valor de rotación de referencia se midieron en forma sistemática para cada tratamiento pos-depósito, con ambos surfactantes. Los valores de dichas mediciones se encuentran resumidos en la tabla 3.3. Los gráficos de la figura 3.3 corresponden a las mediciones de espesores en sistemas calcinados. Fueron ajustados matemáticamente por la ecuación 3.1 y se obtuvieron valores de $k_1 = 6413 \pm 2300$ y $\alpha = -0,44 \pm 0,04$ para SF y $k_1 = 7601 \pm 1800$ y $\alpha = -0,44 \pm 0,04$ para SC. Dichos resultados siguen la tendencia esperada: disminución del espesor con el aumento de la velocidad angular y decaimiento según la ecuación 3.1 con $\alpha \approx -0,5$.

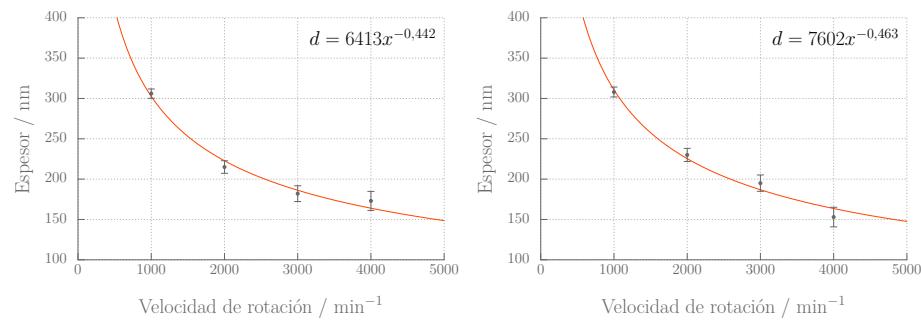


Figura 3.3: Control del espesor en función de la velocidad angular para valores comprendidos entre 1000 y 4000 min⁻¹ en sistemas calcinados estructurados con F127 (izquierda) y CTAB (derecha). Todas las mediciones fueron llevadas a cabo por EPA.

3.2.2. Adherencia al sustrato de las PDM

En numerosos trabajos se ha demostrado la producción de películas delgadas mesoporosas de sílice (con surfactantes como F127, P123, CTAB, Brij56, Brij58, etc.) sobre sustratos de vidrio o silicio. En ninguno de ellos se menciona

3. Métodos novedosos de síntesis de películas delgadas mesoporosas

la existencia de problemas de adherencia al sustrato.^{28,29,116} Resulta natural utilizar sustratos de silicio o vidrio debido a la compatibilidad estructural y química que comparten con las películas en base sílice. De hecho tanto película como sustrato son óxidos de silicio. Se conoce que luego de tratamientos térmicos para condensar y calcinar el surfactante, las películas sufren una contracción uniaxial a lo largo del eje normal a la superficie del sustrato debido a la fuerte adherencia al sustrato.^{23,38,117} Uno de los pilares de este trabajo es el depósito de PDM en base silicio sobre sustratos metálicos, más precisamente sobre Au. Sin embargo, se sabe desde hace décadas, que los metales nobles no tienen una buena adherencia sobre sustratos no-metálicos,^{59,64} con lo cual es de esperar que también se experimenten problemas de adherencia al querer depositar un sol sobre una película delgada de Au.¹¹⁸⁻¹²⁰ En las próximas secciones se exponen los resultados que ponen de manifiesto estos problemas y se proponen algunas soluciones para mejorar la adherencia de las PDM sobre electrodos de Au.

3.2.2.i. Adherencia de PDM sobre electrodos de Au

PDM estructuradas con F127

En los electrodos en los cuales se depositó PDM estructuradas con Pluronic F127 sobre electrodos de Au, se observó, en algunos casos, adherencia deficiente.

Las voltametrías cíclicas (VC) del gráfico 3.4 corresponden a respuesta de la sonda $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (la cual difunde a través de la película) luego de 38 ciclos consecutivos, cantidad de ciclos suficiente para adsorber y saturar la PDM con la sonda. Los mecanismos de transporte, adsorción y forma de las VC (tanto los cambios en la intensidad como los corrimientos en el potencial) se discuten en profundidad en el capítulo 4.

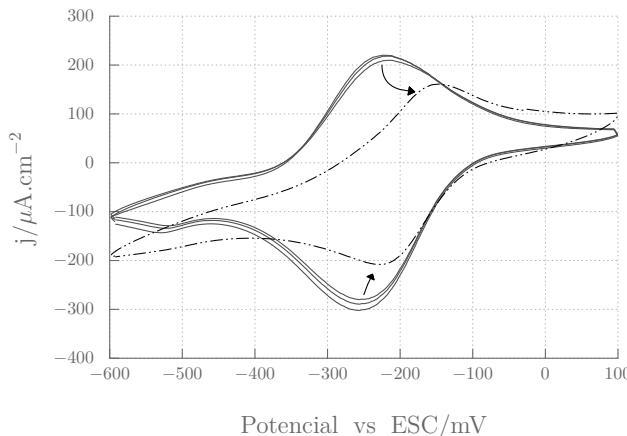


Figura 3.4: Serie de voltametrías cíclicas consecutivas, del ciclo 39 al 42, donde se evidencia la falta de adherencia de SF sobre electrodo de Au. Las flechas negras indican un cambio repentino en el comportamiento, de un electrodo recubierto con una PDM a un electrodo desnudo (curva punteada). Las VC fueron tomadas a 50 mV s^{-1} usando de referencia ESC y con sonda ARu 1 mM.

La observación de interés para determinar la adherencia es el cambio repentino en dos VC consecutivas (del ciclo 41 al 42), tanto en el corriente

3.2. Síntesis de películas delgadas mesoporosas

de potencial como en la disminución de la intensidad de los picos anódicos y catódicos, indicado en el gráfico 3.4 mediante sendas flechas. Este cambio sugiere que el sistema muda de la típica respuesta de una sonda que se adsorbe en una PDM, a la respuesta habitual de un electrodo desnudo de Au en el ciclo 42, marcado con línea de puntos. Este comportamiento sugiere que la película no sufrió una disolución lenta y paulatina, sino que se desprendió del electrodo, total o parcialmente, en algún momento de la medición.

PDM estructuradas con CTAB

En los casos en los cuales se utilizó CTAB como molde para los poros, el comportamiento es algo diferente. Se manifiestan problemas de adherencia en la mayoría de los tratamientos alternativos, así como en la calcinación. Las películas presentan grietas y fisuras, macro y microscópicas y se observan desprendimientos antes de poder someter los sensores a cualquier medición electroquímica, es decir, apenas terminada la síntesis. Sólo se rescataron algunos pocos casos exitosos de formación de SC sobre oro por calcinación y con una superficie lo suficientemente extensa para poder realizar dichas mediciones. Éstos sirvieron para hacer experimentos de EQ conceptuales sobre transporte en poros (consultar capítulo 4), pero en la generalidad de los casos, se observa desprendimiento de la película tal como muestran las imágenes de la figura 3.5.

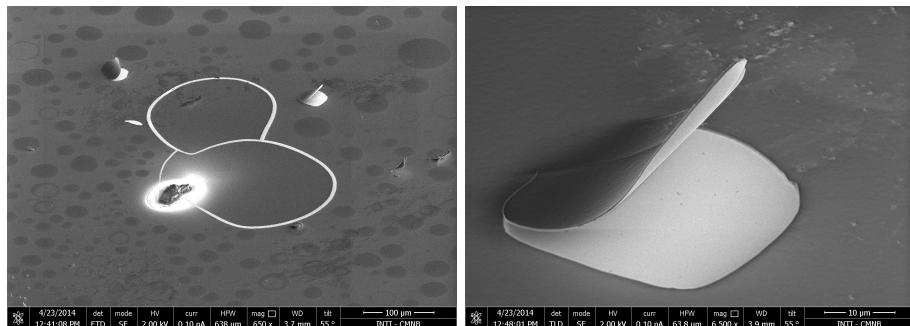


Figura 3.5: Microscopías electrónicas donde se muestra la falta de adherencia de SC sobre una película delgada de Au. Obsérvese los círculos grisados que corresponden a PDM elevadas en forma de cúpula y separadas del sustrato. La imagen de la derecha muestra una porción de SC despegada y elevada.

Además de la ya mencionada falta de adherencia de los óxidos sobre películas de Au, este desprendimiento se debe, sobre todo, a la interacción CTAB-Au. Es numerosa la información que se encuentra en la literatura sobre la interacción superficial de CTAB sobre películas delgadas y/o nanopartículas de Au. La principal aplicación se basa en la adsorción y autoensamblado del CTAB para controlar el crecimiento y estabilización de nanopartículas de Au.¹²¹⁻¹²⁵ Algunos autores lo utilizan por encima de la concentración micelar crítica (cmc)¹²⁶ o combinado con otros reactivos para favorecer el crecimiento cristalino en alguna dirección preferencial.¹²⁷ Los electrodos de Au, depositados por pulverización catódica, generan películas policristalinas sin favorecer ninguna dirección cristalina.^{128, 129} Sobre esta superficie las moléculas de CTAB o las micelas se adsorben. Su distribución y densidad a largo de la superficie del electrodo parece depender de la concentración, la orientación cristalina del Au, el solvente y la rugosidad de la superficie.^{123, 126} La adsorción del surfactante en la superficie

3. Métodos novedosos de síntesis de películas delgadas mesoporosas

del electrodo, sumada a la poca adherencia propia del SiO₂, son factores que van en demerito de la adherencia y consecuentemente de la formación de SC sobre electrodos de Au. Como se explica más adelante (ver sección 3.3.4), para obtener PDM de poros pequeños (≤ 5 nm) sobre electrodos con superficies suficientemente extensas y sin presencia de discontinuidades, se recurrió al uso de un surfactante no-iónico, el Brij58.

3.2.2.ii. Estrategias para mejorar la adherencia

En función de los resultados expuestos en la sección anterior queda claro que la falta de adherencia de las PDM sobre oro es crítica para la elaboración de los sensores. Por otra parte, al fabricar electrodos de Au con un diseño arbitrario, se suma la dificultad de obtener películas delgadas continuas y adherentes sobre un sistema con dos regiones distintas en su superficie, óxido y metal.

Las estrategias empleadas para promover la adherencia en estos sistemas se basaron en dos conceptos:

1. Optimizar el diseño de forma de minimizar el área metálica de los electrodos, pistas y contactos, ampliando la región del óxido para favorecer la adherencia de las PDM.
2. Realizar modificaciones superficiales en los electrodos, tendiendo puntos de anclaje entre el electrodo y el esqueleto inorgánico de las PDM.

La primera estrategia utilizada para promover una mayor adherencia de las PDM a los sensores, se basa en minimizar el área de contacto electrodo-mesoporoso. Las mayoría de los resultados discutidos en este capítulo fueron realizados en PDM sobre electrodos plenos de Au. Sin embargo, los sensores comprenden un conjunto de electrodos o microelectrodos sobre un sustrato dieléctrico (p. ej. SiO₂ o vidrio). Eligiendo un diseño adecuado se puede minimizar el área de los electrodos metálicos. De ésta forma las PDM quedan adheridas fuertemente a los sectores del óxido, donde no está el Au. El resultado final es una película bien adherida sobre una superficie mixta soporte/electrodos. La figura 3.6 representa de manera esquemática esta situación.

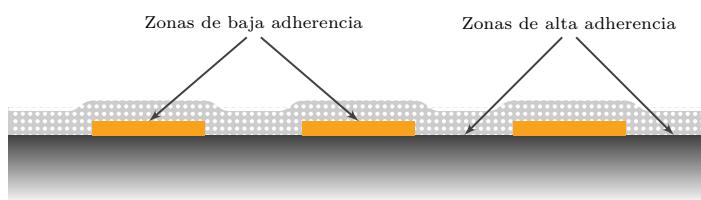


Figura 3.6: Esquema de un corte transversal de los sensores donde se observan los microelectrodos y la PDM depositada sobre ellos. Las flechas indican las zonas de baja y alta adherencia.

La segunda estrategia se basa en modificar los electrodos mediante una funcionalización superficial, la cual se llevó acabo siguiendo el procedimiento detallado en el capítulo 2, sección 2.2.6. Se buscó una molécula compatible con el sistema utilizado, capaz de vincular la superficie del electrodo e integrarse al esqueleto de las PDM. Se usó para este fin el 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MPTMS), el cual se une fuertemente al Au a través del tiol,^{130,131} y por

3.2. Síntesis de películas delgadas mesoporosas

el otro tiene el silano el cual es perfectamente compatible con el precursor de Si(IV) utilizado.^{132–134} En la figura 3.7 se muestra la molécula en cuestión y un esquema de como queda anclado la PDM, mediante el MPTMS, al electrodo.

Una vez realizada la modificación superficial, se llevaron a cabo mediciones EQ para evaluar si los voltágrafos sufren distorsiones debido a la funcionalización. Se realizaron dos comparaciones con propósitos diferentes: 1) verificar que la señal sobre un electrodo desnudo no se vea afectada significativamente por la presencia de MPTMS ligado a la superficie del Au; y 2) demostrar que la funcionalización del Au mejora la adherencia cuando se depositan PDM sobre esta superficie modificada.

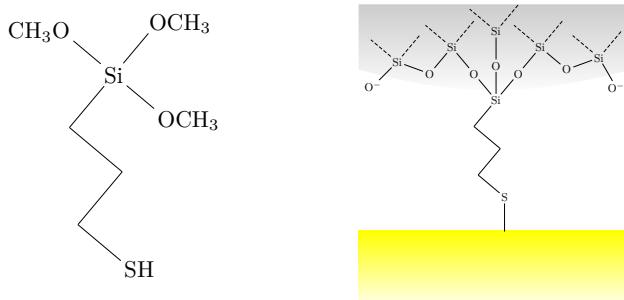


Figura 3.7: Izquierda: Molécula de 3-mercaptopropil trimetoxisilano utilizada como ligante entre los electrodos y las PDM. Derecha: Esquema pictórico de la modificación superficial con MPTMS sobre los electrodos como anclaje de las PDM.

En la figura 3.8 se presentan dos voltágrafos en los cuales se compara la respuesta para $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 1 mM con dos electrodos de Au, uno virgen y otro funcionalizado con MPTMS. Como se puede apreciar en el gráfico la respuesta es prácticamente igual para ambos tipos de electrodos, demostrando que la funcionalización con el tiol no modifica significativamente la respuesta electroquímica.

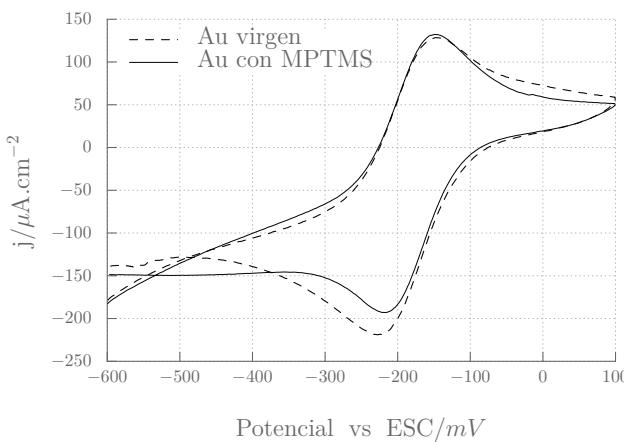


Figura 3.8: VC para $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 1 mM a 50 mV s^{-1} sobre un electrodo virgen de Au (punteado) comparado con uno funcionalizado con MPTMS (sólido). La funcionalización no bloquea ni modifica el desempeño electroquímico de los electrodos.

3. Métodos novedosos de síntesis de películas delgadas mesoporosas

Las voltametrías cíclicas de la figura 3.9 muestran un típico experimento donde el $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ingresa y a medida que difunde a lo largo de una película SF, se adsorbe sobre las paredes de la misma. Dicho voltágrafo esta constituido por 30 voltametrías cíclicas consecutivas correspondiente a los ciclos 45 al 75. A partir del ciclo 65 se ve una disminución en la intensidad de picos (tanto anódico como catódico), la cual es compatible con un fenómeno de disolución de la película y no con un evento de desprendimiento.

Los fenómenos de ingreso, adsorción y disolución de las películas se discute en profundidad en el capítulo 4.

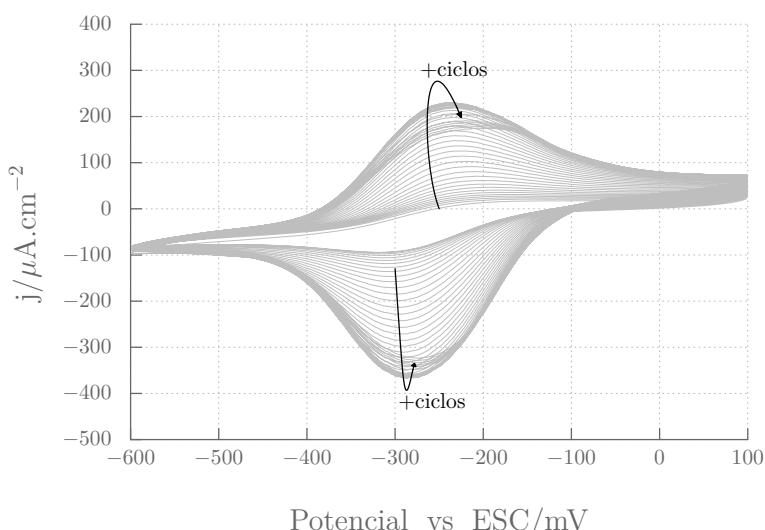


Figura 3.9: Voltametrías cíclicas consecutivas para $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 1 mM a partir del ciclo número 44 realizados a 50 mV s^{-1} sobre electrodos modificados con MPTMS. La respuesta es de características similares a la obtenida para este tipo de sistemas, donde se observa el ingreso de la sonda, la adsorción y la disminución de la intensidad debido a un fenómeno de disolución. No se observa indicio alguno de falta de adherencia.

Ambas estrategias ideadas para promover la adherencia fueron aplicadas a películas donde se usó F127 o Brij58 como surfactante. Además son complementarias y compatibles. Esto quiere decir que se puede optimizar el diseño para minimizar la superficie de electrodos y, a su vez, es posible funcionalizar con MPTMS las regiones de los electrodos, generando puntos de vinculación entre el mesoporoso y el electrodo. La funcionalización se debe llevar a cabo luego de depositar el Au y antes de realizar el decapado de la fotorresina (consultar sección 2.2.3, pág. 28) y no sobre los sensores terminados. De esta forma la modificación queda delimitada sólo a las regiones donde están los electrodos, evitando reacciones colaterales como la silanización del vidrio o silicio con el MPTMS por el extremo del silanol.

Es importante resaltar que en los casos que no se utilizó MPTMS, el desprendimiento o despegue de las PDM se hizo evidente por microscopía óptica o durante las mediciones EQ en una fracción de los casos, en otros se observaron grietas, fisuras o discontinuidades en las películas. En contrapartida, en los electrodos que se funcionalizaron con MPTMS, el 100 % de los casos llevaron a la formación de películas continuas, sin grietas y con buena adherencia.

3.3. Métodos alternativos de síntesis de PDM

En esta sección se da cuenta de los resultados obtenidos en la fabricación y caracterización de PDM por métodos alternativos a la calcinación. Como ya se mencionó anteriormente, el desarrollo de estos métodos surgió de necesidades que emergieron durante el proceso de fabricación de los sensores. Entre las principales necesidades se cuentan: disminuir la diferencia de expansión térmica entre las películas delgadas mesoporosas y metálicas, minimizar procesos difusivos, ampliar sustancialmente la gama de sustratos, mejorar la adherencia y disminuir costos.

En este sentido, se idearon metodologías que permiten disminuir la temperatura de procesado hasta 130 °C, sin perder grado de condensación y manteniendo las características espaciales de los poros. Al no calentar, se agrega una etapa extra, la eliminación del surfactante. Presentamos a continuación una tabla con la nomenclatura y una breve reseña de los procesos que se exploraron y que fueron descriptos en detalle en la sección 2.1.3.

Se exponen primero los resultados de las caracterizaciones de las PDM obtenidas por calcinación con el propósito de tener datos de referencia para comparar con los métodos alternativos. Luego se discuten los resultados que se obtuvieron por cada uno de ellos, los cuales se resumen en la tabla 3.3. Finalmente, se expone una discusión global comparando cada una de las técnicas, para cada uno de los métodos. Para facilitar la lectura, la información detallada microscópica y espectroscópica de cada proceso se encuentra en el anexo C.

Tabla 3.1: Nomenclatura de los métodos alternativos de síntesis de PDM.

Método	Nomenclatura*	Descripción
Calcinado	CalSC	Condensación 130 °C 1 hora
	CalSF	Extracción 350 °C 2 hora
Simplificado	SimSC	Condensación 130 °C 1 hora
	SimSF	Extracción IpOH / H ₂ O pH=2
Prolongado	ProSC	Condensación 130 °C 7 días
	ProSF	Extracción IpOH / H ₂ O pH=2
Vacío	VacSC	
	VacSF	Condensación 130 °C 7 días, P=10 ⁻⁵ mbar
	VacZSF	Extracción IpOH / H ₂ O pH=2
	VacZSB	
Ácido	ÁciSC	Condensación en atmósfera de HCl
	ÁciSF	Extracción IpOH / H ₂ O pH=2
Alcalino	AlcSC	Condensación en atmósfera de NH ₃
	AlcSF	Extracción IpOH / H ₂ O pH=2

*SC=silice/CTAB, SF=silice/F127, ZSF=circonio-silice/F127, ZSB=circonio-silice/Brij58.

3. Métodos novedosos de síntesis de películas delgadas mesoporosas

3.3.1. Método de calcinación

El tratamiento de calcinación luego del depósito del sol es una ruta sintética clásica utilizada por muchos autores para la producción de películas delgadas mesoporosas de diversos óxidos.^{13, 17, 23, 91, 93, 95} Consiste en estabilizar las PDM en una atmósfera de humedad y temperatura controlada y someterlas luego a una etapa de calcinación a 350 °C para eliminar el molde. Los detalles técnicos se pueden consultar en la sección 2.1.3, pág. 20.

3.3.1.i. Análisis de la porosidad

Como veremos en adelante, la porosidad y accesibilidad son factores que determinan la cantidad de analito que se adsorbe o difunde a través de las PDM, por este motivo resulta fundamental tener herramientas para cuantificar dichas magnitudes.

Del estudio de las películas por MEB se puede obtener información muy valiosa como tamaño y distribución de los poros, así como estudios de la organización espacial de los mismos mediante transformadas de Fourier (FFT). En la figura 3.10 se muestran imágenes de MEB para películas CalSF sobre distintos sustratos, cada una con su respectiva transformada. De éstas, se deduce que se trata de un arreglo de poros con orden local con tamaños próximos a los de 10 nm de diámetro, coincidiendo la con información existente en la literatura^{91, 135, 136} y con los datos obtenidos por EPA (ver más adelante y consultar la tabla 3.3 para más información).

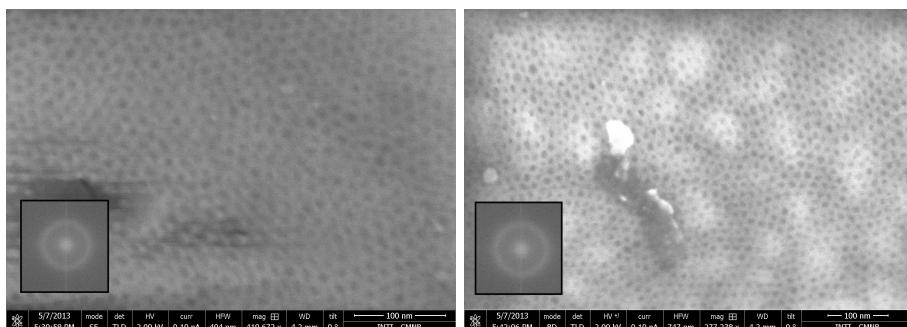


Figura 3.10: Microscopía electrónica de barrido de sistemas CalSF y sus respectivas FFT. Se observa la distribución y homogeneidad de los poros en superficie. Izquierda: sobre sustrato de silicio. Derecha: sobre sustrato de Au.

En el caso de las películas porosas estructuradas con CTAB el análisis por MEB brinda una información más limitada, ya que el diámetro de los poros (≈ 3 nm) está en el límite de resolución de la técnica para muestras no conductoras. Sin embargo, alcanza para ver que existe un sistema de poros (ver figura 3.2c). En este caso, para hacer un estudio por imágenes mas completo, se debería recurrir a microscopía electrónica de transmisión (MET).

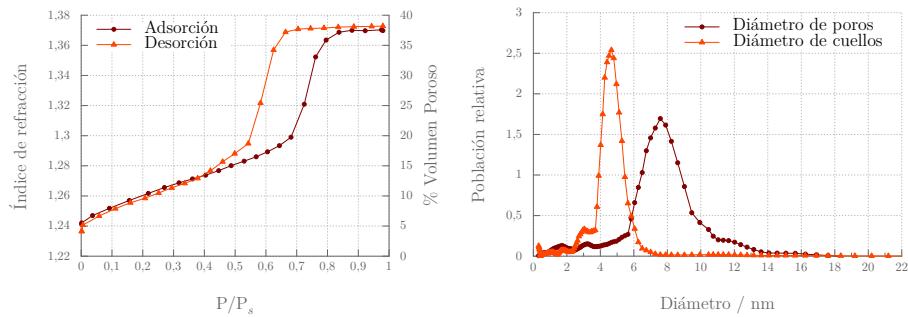
El estudio por MEB es sumamente útil en muchos aspectos; sin embargo, la información que brinda es de áreas muy pequeñas, superficial y no da información completa sobre la conectividad y cuellos de las películas. Es por ello que se recurrió a la técnica de elipsoporfosimetría ambiental (EPA). Ésta es una técnica promedio, donde podemos obtener información valiosa sobre la accesibilidad de agua en los poros, se puede determinar el volumen poroso de las PDM, la

3.3. Métodos alternativos de síntesis de PDM

distribución de tamaños de poros y cuellos, y la variación del espesor en función de la presión de vapor de agua relativa a la presión de saturación (P/P_s). Para valores crecientes de P/P_s , la adsorción en los mesoporos se produce a través de la formación de una monocapa y luego de mult capas de moléculas de agua sobre las paredes de los poros, seguida de condensación capilar, es decir, llenado de los poros con agua líquida. La posterior disminución de la presión externa resulta en la desorción mediante evaporación capilar, vaciando primero el centro de los poros, seguida por la desorción de la multicapa de solvente presente en las paredes de los mismos. Para cada punto de P/P_s en equilibrio se tiene un valor del índice de refracción efectivo (n), de esta forma se construye la isoterma de adsorción/desorción de agua. Los cálculos realizados para obtener información estructural (volumen poroso, y distribución de poro y cuello) a partir de las isotermas se basaron en el protocolo detallado los trabajos del grupo de Sánchez y Baklanova.^{47,55,137} Los detalles experimentales de esta técnica se presentaron en el capítulo 2.1.7, pág. 23.

En las figuras 3.11a y 3.12a se presentan las isotermas de adsorción de agua para sistemas ClaSF y CalSC. Se observa que ambas son de tipo IV, según la clasificación de Brunauer.^{28,54,116} Este tipo de isotermas con histéresis entre la rama de adsorción y la de desorción es característico de materiales con mesoporos, donde los poros se llenan por condensación capilar. Por otro lado el ciclo de histéresis se podría clasificar como un ciclo intermedio entre H1 y H2, según la clasificación IUPAC.⁵³ Esto es indicativo de una estructura de poros de tamaño uniforme que forma parte de un red compleja con efectos significativos sobre la adsorción de solventes.^{53,54,56,138}

En las figuras 3.11b y 3.12b se muestran las distribuciones de tamaño de poro para estos sistemas. Dichas distribuciones se obtuvieron a partir de las isotermas, y se extrajo información estructural tanto de la rama de adsorción como la de desorción.



a. Elipsoporosimetría de una CalSF depositada sobre silicio sintetizada por calcinación.

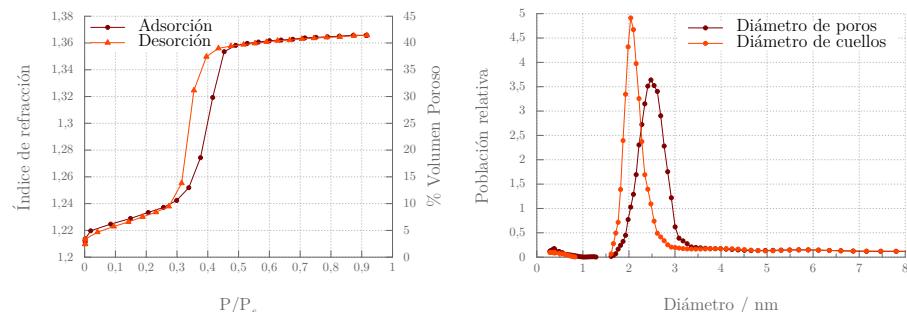
b. Distribución de tamaño de poro y cuello correspondientes a la isoterma de (a).

Figura 3.11: (a) Curva de adsorción/desorción de agua para una CalSF. La misma corresponde a una isoterma de tipo IV con un lazo de histéresis de tipo H1/H2, lo cual se concuerda con materiales mesoporosos con poros y cuellos interconectados. (b) Distribución de poros y cuellos con tamaño de poros uniformes, de aproximadamente 10 nm de diámetro.

Del conjunto de resultados presentados cabe resaltar que son películas homogéneas, sin grietas ni discontinuidades tanto a nivel macro como microscópico, con poros organizados localmente y distribución de tamaños de poros y cuellos estrecha. Las PDM estructuradas con F127 presentan poros y cuellos de 9 y

3. Métodos novedosos de síntesis de películas delgadas mesoporosas

4,5 nm de diámetro respectivamente, mientras que las estructuradas con CTAB, 2.5 y 2 nm. También se pueden extraer los valores de n , porcentaje de volumen poroso (%V) y espesor, los cuales se resumen en la tabla 3.3. Estos valores son los que se usarán para establecer los parámetros de condensación y porosidad de las PDM y se utilizarán para la discusión comparativa con los resultados obtenidos para el resto de los tratamientos.



a. Elipsoporosimetría de una CalSF sobre sustrato de silicio sintetizada por el método clásico de calcinación.

b. Distribución de tamaño de poro y cuello correspondientes a la isoterma de (a).

Figura 3.12: (a) Curva de adsorción/desorción de agua para una CalSC. La misma corresponde a una isoterma de tipo IV con un lazo de histéresis de tipo H1/H2, lo cual se concuerda con materiales mesoporosos con poros y cuellos interconectados. (b) Distribución de poros y cuellos con tamaño de poros uniformes, de aproximadamente 3 nm de diámetro.

3.3.1.ii. Análisis por FTIR

Son muchos los trabajos en los cuales se caracterizan las películas delgadas de SiO_2 por IR,^{139–142} y también muchos otros que recolectan y emplean dichos resultados.^{29, 40, 143} El análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se utilizó en esta tesis para identificar y caracterizar la estructura inorgánica porosa de SiO_2 , evaluar comparativamente la condensación del óxido, y determinar la presencia de grupos orgánicos, en particular residuos de surfactante.

Innocenzi ha realizado un análisis completo y bien fundamentado sobre las vibraciones en el IR, de películas delgadas de SiO_2 tanto densas como mesoporosas.¹⁴² Para los enlaces Si-O-Si, se observa la presencia de 4 modos de vibración óptico-trasversales (TO_x) y 4 modos óptico-longitudinales (LO_x) en películas delgadas de SiO_2 . Las películas de SiO_2 sintetizadas por sol-gel se caracterizan principalmente por presentar tres de los cuatro modos transversales, los cuales en general son tomados como huella digital para este tipo de materiales.^{29, 142, 143} El modo TO_1 , presenta una banda débil aproximadamente a 460 cm^{-1} asociada a movimientos de balanceo; el modo TO_2 está asociado a un estiramiento simétrico con una banda débil cercana a 800 cm^{-1} ; el modo TO_3 presenta una banda intensa centrada en 1075 cm^{-1} y se asocia a vibraciones asimétricas del enlace Si-O-Si.

El modo TO_4 por lo general no es observable, algunos autores lo reportan como una banda muy débil en las cercanías de 1150 cm^{-1} .^{144, 145} La figura 3.13 es una representación esquemática de los tres principales modos de vibración: TO_1 , TO_2 y TO_3 .

3.3. Métodos alternativos de síntesis de PDM

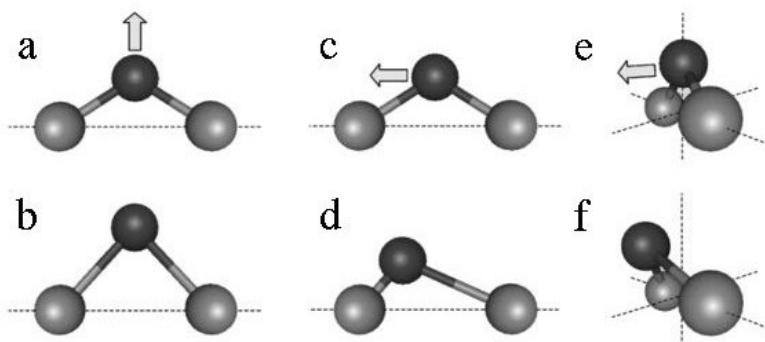


Figura 3.13: Representación de los movimientos de vibración del oxígeno (gris oscuro) respecto de los átomos de silicio (gris claro). (a) y (b) Estiramientos simétrico perpendicular a plano Si-Si. (c) y (d) Estiramientos antisimétrico paralelo a la recta Si-Si. (e) y (f) Balanceo perpendicular al plano Si-O-Si. La figura fue adaptada de la publicación *Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview*, J. Non. Cryst. Solids, 316(2-3), p. 309-319.

En experimentos de incidencia normal a la superficie, solo deberían excitarse las vibraciones óptico-transversales, sin embargo se observan banda de vibraciones correspondientes a modos óptico-longitudinales asociadas a oscilaciones colectivas acopladas TO-LO.^{142, 144, 145} Los modos ópticos-longitudinales, LO₁ y LO₂ no son visibles, y LO₃, aparece como un hombro de la banda TO₃ a mayores frecuencias. La observación experimental de LO₄ es escasa, cuando se observa aparece como una banda muy débil en la zona comprendida entre 1200 y 1150 cm⁻¹.^{144, 145}

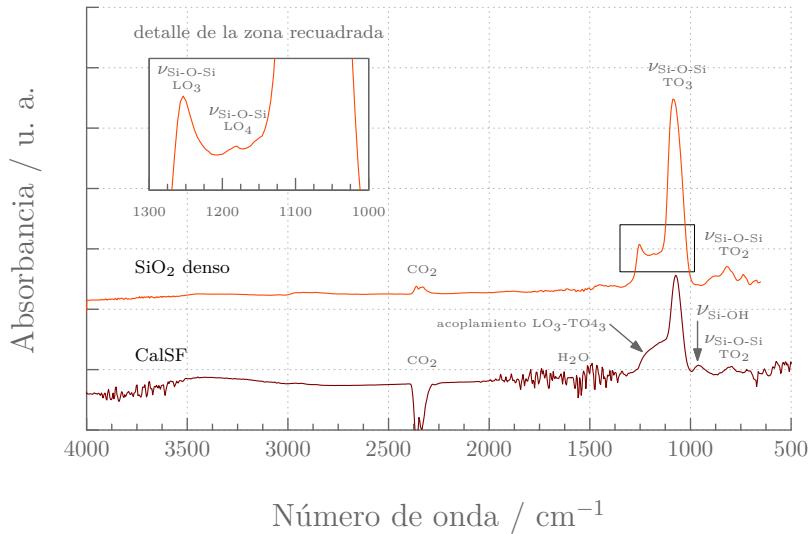


Figura 3.14: Espectro de absorción de IR de una película SiO₂ denso depositada por *sputtering* comparada con una CalSF. Se observa, para las PDM, la aparición de un marcado hombro en 1180 cm⁻¹ debido al acoplamiento TO₃-LO₃ y un pico correspondiente a la vibración νSi-OH.

3. Métodos novedosos de síntesis de películas delgadas mesoporosas

Otra observación relevante, realizadas por Almeida y Pantano,¹⁴⁰ es la naturaleza del hombro presente a 1180 cm^{-1} , el cual se intensifica con el aumento de la porosidad de la película y lo asocia a un acoplamiento de los modos LO_3 y TO_3 con predominancia de carácter LO. Este fenómeno parece estar asociado a la dispersión de la radiación IR dentro de los poros y la consecuente activación del modo longitudinal.

Se pudo corroborar dicha observación en los espectros de la figura 3.14, donde se compara una CalPDM con una película delgada de SiO_2 depositada por *sputtering*. Allí se ve el hombro bien acentuado para la CalSF y una banda a 965 cm^{-1} asociada al estiramiento Si-OH/Si-O^- ; mientras que para la película de SiO_2 denso depositada por *sputtering* ($n \sim 1.5$ a $\lambda = 600\text{ nm}$)¹⁴⁶ se observa la ausencia del hombro, aparición de la incipiente banda de LO_4 y desaparece la banda del Si-OH/Si-O^- .

Además del análisis de la estructura inorgánica, se utilizó FTIR para evidenciar la presencia del surfactante usado de molde para los poros. Se centrará la atención en las bandas que corresponden a las vibraciones del enlace C-H, las cuales aparecen en la zona de 2950 a 2850 cm^{-1} . En las figuras 3.15 y 3.16 se comparan PDM calcinadas a 350°C y sin calcinar utilizando como surfactante F127 y CTAB respectivamente. Se ve como desaparecen las bandas correspondientes a la vibración C-H debido a la eliminación del surfactante. Se conserva la forma del hombro a 1180 cm^{-1} indicador de una estructura porosa y se observa la banda a 965 cm^{-1} asociada al estiramiento Si-OH/Si-O^- , el cual según algunos autores sólo desaparece cuando las películas son sometidas a $T > 500^\circ\text{C}$ debido a la condensación de grupos silanol en la superficie.^{140, 142, 147}

Estos espectros IR, obtenidos para películas calcinadas, se utilizarán de referencia para comparar con los espectros IR de PDM producidas por métodos alternativos a la calcinación.

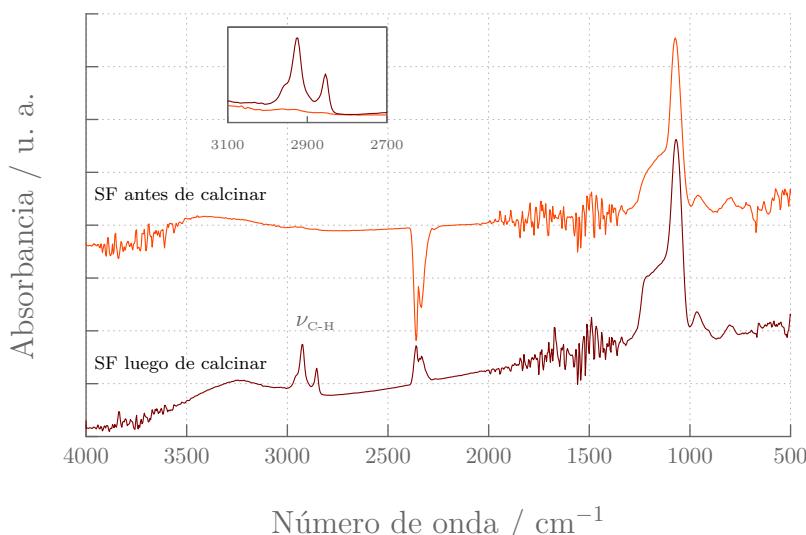


Figura 3.15: Espectro de absorción para una SF antes y después de calcinar, donde se puede apreciar la aparición de una banda fuerte la cual corresponde al surfactante F127.

3.3. Métodos alternativos de síntesis de PDM

En suma, los espectros IR dan información útil en tres aspectos: se evalúa la presencia de poros, indicado por la presencia del hombro LO₃-TO₃; el grado de condensación, siguiendo la relación de picos Si-O-Si/Si-OH; y por último, la técnica es utilizada para corroborar la eliminación del surfactante por ausencia de la banda $\approx 2900\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración C-H.

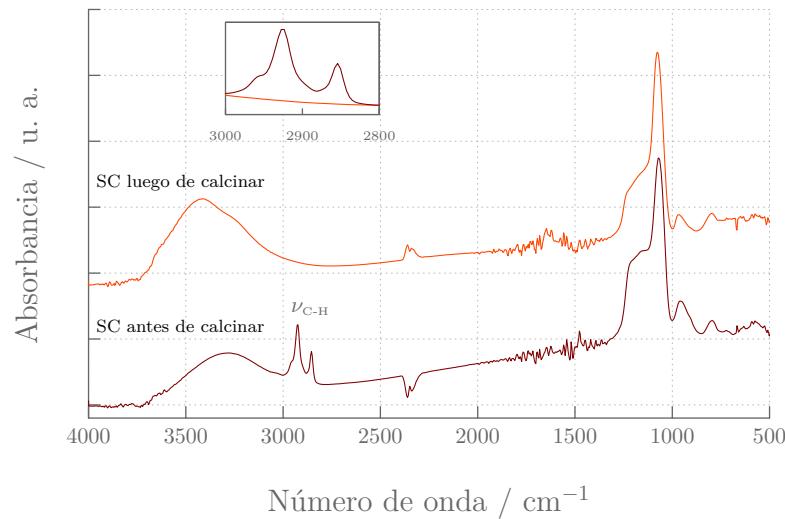


Figura 3.16: Espectro de absorción para una SC antes y después de calcinar, donde se puede apreciar la aparición de una banda fuerte el cual correspondiente al surfactante CTAB.

En la tabla que sigue, se asignan las vibraciones observadas que servirán de referencia para el análisis de resultados de las próximas secciones.

Tabla 3.2: Bandas y asignación de vibraciones en el IR frecuentemente observadas a lo largo de la tesis.

Posición (cm ⁻¹)	Vibración	Presente en
3500-3000	ν_{OH}	H ₂ O, 2-propanol
2950-2850	$\nu_{\text{C-H}}$	Molde (CTAB, Pluronic F127)
2450	CO ₂	CO ₂ ambiental
2000-1200	H ₂ O	Estructura fina del vapor de H ₂ O H ₂ O adsorbida
1250	$\nu_{\text{Si-O-Si}}$	SiO ₂ denso LO ₃
1170	$\nu_{\text{Si-O-Si}}$	SiO ₂ denso LO ₄
1075	$\nu_{\text{Si-O-Si}}$	SiO ₂ TO ₃
1180 (hombro)	$\nu_{\text{Si-O-Si}}$	SiO ₂ poroso acoplamiento LO ₃ -TO ₃
965	$\nu_{\text{Si-OH}}$	SiO ₂ parcialmente condensado silanoles superficiales
800	$\nu_{\text{Si-O-Si}}$	SiO ₂ denso TO ₂

3. Métodos novedosos de síntesis de películas delgadas mesoporosas

3.3.1.iii. Accesibilidad de las PDM

Hasta ahora se han evaluado muchos de los aspectos fundamentales para poder pensar en utilizar las películas mesoporosas de óxido de silicio como componentes de sensores: estructura porosa, volumen poroso, compatibilidad de sustratos, técnicas de depósito, control del espesor, etc.

Sin embargo, se debe considerar un aspecto crítico para utilizar estas películas como parte de un sensor electroquímico. Se debe garantizar el libre acceso de los analitos a través de los nanoporos, de forma de poder difundir hasta la superficie del electrodo, para que tenga lugar allí la reacción electroquímica.

Para evaluar el transporte de especies a través de los materiales, se coloca una solución con una sonda electroquímica adecuada, en la celda de medición en contacto con el electrodo. La forma en que fueron tomadas las medidas se explica extensamente en la sección 2.4, pág 2.4.

La figura 3.17 muestra dos voltametrías cíclicas, una para CalSF y otra para CalSC en presencia de $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ 1 mM en solución de KCl 0,1 M. En ambos voltágrafos se registra una respuesta electroquímica, demostrando que la superficie del electrodo se encuentra accesible. Los resultados sugieren que existe un camino percolativo en las PDM, tanto si se estructuran con F127 o con CTAB, que permite, o bien que la señal electroquímica se propague desde el seno de la solución hasta el electrodo (transporte de carga) o bien que el analito difunda desde la solución al electrodo (transporte de masa). Los diferentes mecanismos de trasporte involucrados en estos experimentos, son tema central de esta tesis y se discuten en detalle en el capítulo 4. De estos experimentos preliminares se puede concluir que la síntesis de PDM sobre electrodos lleva a películas que, al menos en parte, son accesibles y permiten a una sonda EQ difundir hasta la superficie del electrodo.

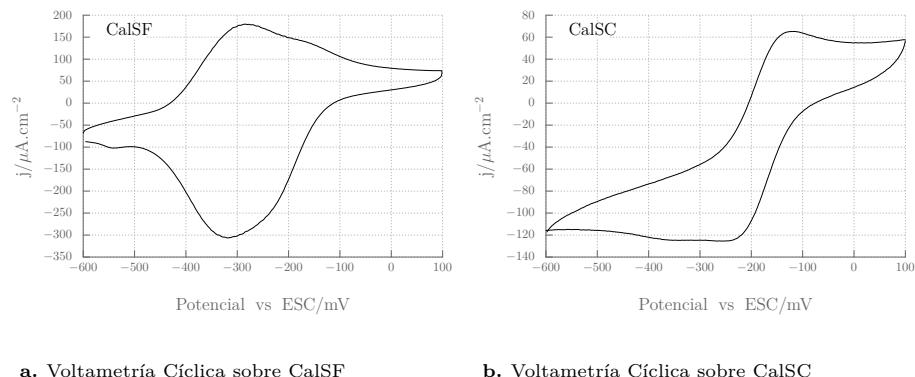


Figura 3.17: Voltametrías Cíclicas de $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ 1 mM sobre Au recubierto con PDM con una velocidad de barrido 50 mV s⁻¹ utilizando como referencia ESC.

3.3.2. Método simplificado

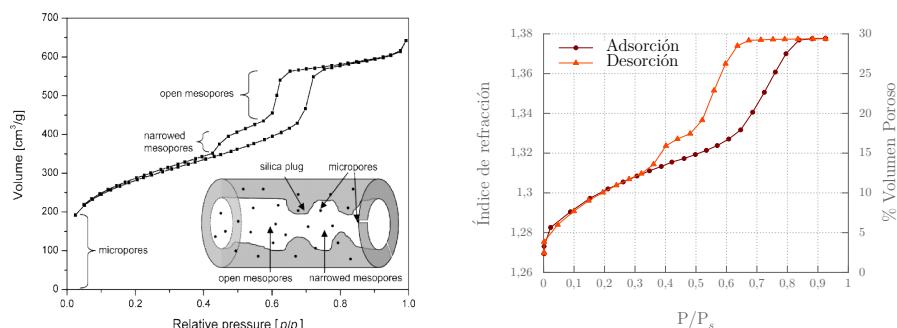
De todos los tratamientos pos-depósito, se denomina método simplificado a aquel que sigue los procedimientos establecidos en la literatura para eliminar el surfactante sin recurrir a la calcinación.^{29,30,40,112} El proceso consiste en estabilizar las PDM a 130 °C durante 1 h y luego extraer el surfactante en reflujo de 2-propanol durante 15 min.

3.3. Métodos alternativos de síntesis de PDM

En el análisis por microscopía se aprecia que las SimSF sometidas a éste tratamiento se adhieren correctamente tanto en silicio como en oro, quedan bien estructuradas, sin grietas ni discontinuidades y se obtienen poros uniformes en tamaño y con estructuras de orden local (figura A.1). Las SimSC sobre silicio también adhieren bien y no presentan grietas, mientras que sobre Au presentan grietas y discontinuidades en su estructura (figura A.2), lo cual se adjudica al hecho de la adsorción del bromuro sobre el Au, tema que ya fue discutido en la sección 3.2.2.ii, pág. 52.

La caracterización por elipsoporosimetría para las SimSF resultó en una isoterma tipo IV con histéresis H5 para las SimSC y tipo IV con histéresis H2 para las SimSF.⁵³ Los sistemas estructurados con CTAB presentan una porosidad del 40 % aproximadamente, con una histéresis pequeña entre las ramas de adsorción y desorción de la isoterma. Esto posiblemente signifique que no hay prácticamente diferencia entre el tamaño de poro y cuello (figuras A.4a y A.4b). Este diámetro de poro pequeño se puede atribuir a que el surfactante ha sido sólo parcialmente eliminado de la estructura, estrechando el tamaño de poro hasta hacerlo prácticamente igual tamaño de los cuellos. En el caso de los sistemas SimSF la adsorción de agua se produce en una única etapa mientras que la desorción ocurre a dos valores de presión diferentes, a $P/P_s = 0,65$ y a $P/P_s = 0,45$ (figura 3.18).

Thielemann¹⁴⁸ y Groen¹⁴⁹ proponen que este comportamiento se produce al desorber el agua ocluida en poros, que están más o menos «bloqueados» por el diámetro de los cuellos, tal como se ejemplifica en la figura 3.18a. Al producirse la desorción del agua a través de cuellos de distinto tamaño, la fuerza necesaria para vencer la tensión superficial debe ser mayor, desorbiendo a menor P/P_s cuanto menor sea el diámetro de los cuellos; tal como predice la ecuación de Kelvin (ver ecuación 2.6). Esta observación se repite para varios de los tratamientos practicados e indica una población de cuellos con una doble distribución de tamaño (figura A.3b). Esto sugiere dos posibilidades: 1) la existencia de dos sistemas porosos no conectados entre sí, o 2) falta de condensación en el sistema poroso con cuellos o poros medianamente ocluidos por sílice parcialmente condensada.



a. Efecto de poros bloqueados en silice calcinada estructurada con Pluronic 123.

b. Isoterma de adsorción/desorción de agua realizada por EPA para una SimSF.

Figura 3.18: Isothermas obtenidas para sílice mesoporosa con poros bloqueados. (a) Isoterma extradida de la publicación de Thielemann¹⁴⁸ y, (b) isoterma para sistemas SimSF condensadas y extraídas por el métodos simplificado.

3. Métodos novedosos de síntesis de películas delgadas mesoporosas

En los espectros de IR, para ambos sistemas de poros (figuras A.6 y A.5), se observa, entre otras, el típico acoplamiento $\text{TO}_3\text{-LO}_3$ que resultan en un hombro a 1180 cm^{-1} indicativo de una estructura porosa.¹⁴² También se ha estimado el grado de condensación en función de la relación en la intensidad de las bandas para $\nu_{\text{Si-O-Si}}/\nu_{\text{Si-OH}}$ y el porcentaje de extracción del surfactante siguiendo la intensidad de la banda para el estiramiento C-H. Como se discutirá más adelante, ésta vibración puede no sólo estar asociada al surfactante sino a la esterificación de grupos etóxidos con silanoles superficiales durante el proceso de extracción alcohólica.

Todos los resultados, para este y todos los tratamientos, se encuentran resumidos en la tabla 3.3.

3.3.3. Método prolongado

Este tratamiento se basó en prolongar el tiempo de condensación. Luego de la estabilizar las PDM en cámara de humedad ($t = 1\text{ h}, 50\%$ HR) se colocó en horno a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por el término de 7 días, luego se llevó a cabo la extracción del surfactante. La elección de un período de 7 días se debe a que experimentos realizados por 1,2 y 5 días resultaban en sistemas porosos poco estables. Luego, con el propósito de estandarizar y sistematizar los experimentos y procesos de este trabajo se utilizó este período como tiempo estándar de condensación.

Los resultados de este proceso llevaron a depósitos homogéneas sobre silicio, sin discontinuidades ni grietas y con poros bien formados para ambos surfactantes. Cuando se utilizó Au como sustrato, sólo se obtuvieron películas de buen aspecto cuando se las estructuró con F127. Para las estructuradas con CTAB se observaron grietas y sectores enteros completamente desprendidos de los electrodos. Nuevamente, al igual que en el tratamientos anterior, este hecho sugiere que la adsorción de las micelas de CTAB al oro impiden la adhesión de las ProSC a los electrodos (figuras A.7 y A.8).

Respecto de la caracterización por EPA, para ProSF, se observa la misma distribución de «doble cuello» o poros bloqueados que en el caso del tratamiento simplificado (figura A.9a). En cambio, los sistemas ProSC sometidos a este tratamiento muestran isotermas prácticamente idénticas al sistema calcinado, con poros de $2,5\text{ nm}$ y cuellos de $1,9\text{ nm}$ (figura A.10a).

Los gráficos de espectroscopía IR para ambos sistemas de poros, F127 y CTAB (figuras A.11 y A.12), muestran que la extracción fue exitosa. Si bien en el caso de las ProSC se ve todavía una pequeña cantidad de surfactante, la cantidad relativa al no extraído es mucho menor que en el tratamiento simplificado, indicando que la extracción fue mayor. La condensación también se ha mejorado, respecto del tratamiento anterior, tal como indica el aumento relativo de la vibración correspondiente al estiramiento Si-O-Si, lo cual sugiere una maduración de la estructura porosa debido a la elongación en el tiempo de condensación. Los valores porcentuales de ambas observaciones se pueden consultar en la tabla 3.3.

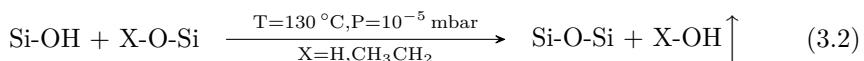
3.3.4. Método de alto vacío

Luego del éxito parcial del tratamiento prolongado, donde se obtuvieron películas homogéneas y con arreglos de poros bien formados y con estructuras comparables a la de las películas mesoporosas calcinadas,^{49, 150, 151} se realizó un

3.3. Métodos alternativos de síntesis de PDM

tratamiento similar, en cuanto a duración y temperatura (7 días a 130 °C), pero colocando las muestras en alto vacío, a 10^{-5} mbar.

El motivo de llevar a cabo este tratamiento fue abastecer al sistema de calor, durante un período tiempo, para darle oportunidad de relajar y estabilizar el cristal líquido y, a la vez, aplicando vacío, desplazar el equilibrio de la reacción 3.2 según el principio de Le Chatelier,⁴¹ removiendo productos de reacción volátiles (H_2O y alcoholes) y así favorecer la condensación del óxido.¹⁵²



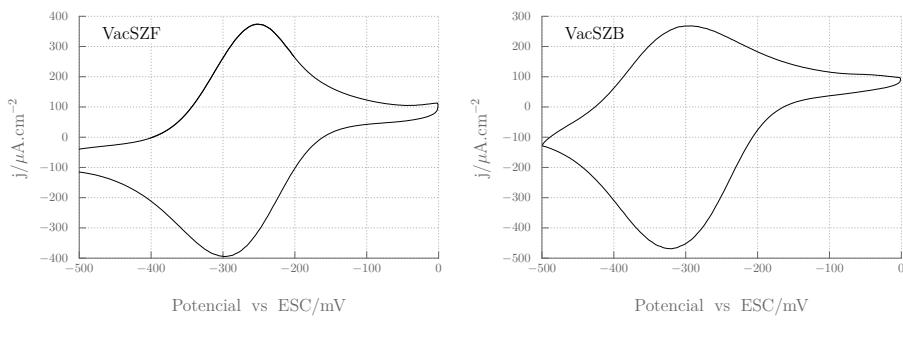
Para sistemas VacSF, las microscopías ópticas muestran películas homogéneas, sin discontinuidades ni grietas mientras que las imágenes de MEB revelan la presencia de poros de 9 nm de diámetro sobre ambos sustratos, silicio y oro (ver figura A.13). Respecto de las películas estructuradas con CTAB, presenta el mismo comportamiento que en los casos anteriores: se observa un depósito homogéneo y sin grietas cuando se depositan sobre silicio, pero se observan discontinuidades y grietas cuando se depositan sobre Au (figura A.14).

La isoterma de adsorción/desorción de H_2O muestra que desaparece la doble distribución de cuellos que se observó en los tratamientos anteriores para las películas estructuradas con F127 (figuras A.16a y A.16b). El resultado es una isoterma tipo IV con histéresis H2, propia de sistemas con poros monodispersos uniformemente distribuidos, alcanzando un índice de refracción de $n = 1,25$ (a $P/P_s=0\%$) y una porosidad de 38 %, valores próximos a los de un sistema calcinado. A su vez, para VacSC, el resultado por PEA es una isoterma que devuelve una porosidad (44 %) y un índice de refracción ($n = 1,393$) prácticamente igual al del calcinado (figura A.17a) con una distribución de tamaño de poros y cuellos (figura A.17b) comparable con la reportada por Boissiere.⁴⁷

De los espectros IR (figuras A.18 y A.19) se puede concluir que la extracción del surfactante (ya sea para las películas estructuradas con F127 o estructuradas con CTAB) fue buena, pero no total, obteniendo valores de extracción por encima del 85 %. Para ambos sistemas la relación de intensidades $\nu\text{Si-O-Si}/\nu\text{Si-OH}$, así como un ángulo de contacto alto, demuestran que se trata de una estructura porosa con paredes bien condensadas. Los valores se encuentran en la tabla 3.3.

Este método fue el más utilizado a lo largo de la tesis, debido a la reproducibilidad de los buenos resultados que se obtuvieron, tanto para la condensación como para la extracción, así como en la distribución espacial de los poros y accesibilidad al electrodo. Es por ello que en una etapa más avanzada de la tesis se extendió su aplicación a películas de óxidos mixtos circonio/silicio utilizando tanto F127 como Brij58. Este último surfactante se utilizó para obtener poros pequeños, en reemplazo del CTAB, debido a los problemas de adherencia que presentó este último sobre Au (consultar sección 3.2.2.ii). Con ambos surfactantes (F127 y Brij58) se lograron sintetizar PDM uniformes sin grietas ni discontinuidades (figuras A.13 y A.15). Los voltágramas de las figura 3.19 muestran los resultados de adsorber $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 1 mM en sistemas mixtos VacSZF y VacSZB, donde se demuestra la accesibilidad y el poder de adsorción de ambos sistemas con distinto tamaño de poro.

3. Métodos novedosos de síntesis de películas delgadas mesoporosas



a. Voltametría Cíclica sobre VacSZF correspondiente al ciclo número 95.
b. Voltametría Cíclica sobre VacSzb correspondiente al ciclo número 105.

Figura 3.19: Voltametrías Cílicas de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 1 mM a una velocidad de barrido 50 mV s^{-1} sobre electrodos de Au recubierto con PDM por el método de alto vacío. (a) PDM mixtas Zr|Si estructuradas con F127 y, (b) mixtas Zr|Si estructuradas con Brij58.

3.3.5. Método ácido

Algunos autores proponen que un medio fuertemente ácido ($\text{pH} < 1$) favorece la hidrólisis del alcóxido y la condensación de los grupos siloxano.^{37,39,98,100,102} Películas depositadas, estabilizadas en cámara de humedad y parcialmente condensadas a 130°C , tal como se explica en la sección 2.1.3, pág. 20, fueron expuestas a una atmósfera de HCl durante 15 min con el objetivo de aumentar el grado de condensación.

En las microscopías para las PDM sometidas a este método (ya sean estructuradas con F127 como con CTAB) se observaron grietas y discontinuidades cuando se depositaron sobre electrodos de Au (figuras A.20 y A.21). Este hecho se ha atribuido a una condensación rápida, catalizada por el medio extremadamente ácido. Al no presentar buena adherencia sobre el sustrato, las películas de sílice se contraen en todas las direcciones, y no solo en la dirección normal a la superficie, como ocurre en las PDM depositadas sobre silicio, donde las fuerzas de adherencia al sustrato priman por sobre las fuerzas contracción en el plano.^{47,137,153} En ese caso las películas quedan bien formadas y homogéneas en toda el área de la muestra para ambos surfactantes. Se ha observado por microscopía electrónica que para los sistemas ÁciSF (figura A.20) los poros están casi unidos formando una especie de poro elongado, propio de una estructura $p6mm$.¹⁰³

Esta morfología superficial de poros elongados se corroboró por PEA (figura A.22a). Allí se observa, en la isoterma de adsorción/desorción de agua, una doble distribución de cuellos donde predominan cuellos de diámetro grandes, casi del mismo tamaño que los poros, coincidiendo con la observación por microscopía electrónica. Como se puede apreciar en la tabla 3.3, las dimensiones de los poros, medidos por ambas técnicas, dan valores diferentes. Esta discrepancia posiblemente se deba a que la medición por PEA no resulte del todo apropiada para este tipo de estructuras de poros elongados, no esféricos, suposición necesaria para el cálculo de las dimensiones de los poros. En cambio, mediante MEB se puede extraer la curvatura para simular una esfera y medir los poros, obteniéndose valores de diámetro similares a los de las SF sintetizadas por otros métodos.

La isoterma de adsorción/desorción de agua para ÁciSC muestra que se trata

3.3. Métodos alternativos de síntesis de PDM

de sistemas con una porosidad del 38% y un índice de refracción $n = 1,23$, al igual que en el caso del F127 apenas superior que en el caso de los sistemas calcinados.

En lo referente a la etapa de extracción, se observa por espectroscopía IR, que fue efectiva para ambos sistemas de poros, alcanzando un alto porcentaje de extracción, 91,5% para CTAB y 85,7% para F127 (figuras A.25 y A.24).

3.3.6. Método alcalino

El último de los tratamientos experimentados en pos de conseguir depositar y condensar películas mesoporosas de óxido de silicio a bajas temperaturas fue el tratamiento en medio básico. Análogamente al realizado en medio ácido, se basa en someter a las películas a un medio de pH extremo ($\text{pH} > 12$), el cual, según algunos autores,^{39,100,103,104} cataliza los procesos de hidrólisis del TEOS. En este caso las películas, luego de la estabilización en humedad y temperatura, fueron colocadas en una atmósfera de NH_3 durante 15 min.

Los depósitos obtenidos sobre Au presentan grandes grietas y zonas muy fraccionadas para ambos sistemas porosos, AlcSF y AlcSC. Esta observación se atribuye nuevamente a la violenta condensación catalizada por el medio, en este caso fuertemente alcalino. Sobre silicio las PDM resultaron en depósitos homogéneos y de buen aspecto tanto por microscopía óptica como electrónica (figuras A.26 y A.27).

En las elipsoporfosimetrías realizadas, se observa para el sistema AlcSF una doble distribución de cuellos muy similar a la obtenida por el tratamiento en medio ácido, pero en este caso el índice de refracción fue de $n = 1,22$ (a $P/P_s = 0$) el cual es prácticamente idéntico al que presentan los sistemas calcinados (ver figura A.28a y tabla 3.3). Para los poros estructurados con CTAB las mediciones por PEA muestran una isoterma tipo IV, con histérosis H1, resultando en un sistema altamente poroso (40%) y un índice de refracción $n = 1,22$.

Los espectros IR para ambos surfactantes (figura A.31 para CTAB y A.30 para F127) muestran una ruptura en el aspecto del típico hombro (acoplamiento $\text{LO}_3\text{-TO}_3$, a 1180 cm^{-1}) para estructuras de sílice mesoporosas.^{29,139,142} Esto sugiere un colapso de la organización de poros en la nanoscalas, debido a la disolución parcial de la sílice, catalizada por el medio alcalino. Si bien el medio básico acelera la hidrólisis del TEOS, también aumenta la tasa de disolución del SiO_2 .¹⁵⁴⁻¹⁵⁶

3.3.7. Comparación de resultados de los tratamientos pos-síntesis

En la tabla 3.3 se comparan los resultados de las caracterizaciones de las PDM obtenidas por cada uno de los tratamientos pos-depósito. La información organizada en forma concisa y sistemática resume los resultados de microscopía (óptica, MEB y FIB), elipsoporfosimetría, ángulo de contacto, FTIR y electroquímica para cada sistema en particular. Respecto de los resultados por microscopía se destaca que el visto bueno es para aquellas películas homogéneas en superficies extensas, sin grietas ni discontinuidades tanto a escala macro como microscópica. La señal EQ positiva se refiere a pruebas de PDM homogéneas sobre electrodos de Au, en las cuales la sonda puede difundir a través de la película hasta alcanzar la superficie del electrodo.

3. Métodos novedosos de síntesis de películas delgadas mesoporosas

Tabla 3.3: Resumen de resultados obtenidos por cada una de las técnicas de caracterización, para cada uno de los métodos pos-depósito aplicados a PDM. Los diámetros de poros (\varnothing_p), cuellos (\varnothing_c) y espesores (d) están expresando en nm.

Parte A: Microscopía, elipsoporosimetría y ángulo de contacto.

Técnica Sustrato	Microscopía				Elipsoporosimetría					AC Si θ°	
	Si		Au		Si						
		\varnothing_p		\varnothing_p	d	\varnothing_p	\varnothing_c	%P	d	$n(\lambda)^\ddagger$	
CalSC	✓	-	✗	-	258	2,5	2,0	42	265	1,384	33,2
CalSF	✓	9,0	✓	9,1	215	8,2	4,4	38	207	1,391	20,0
SimSC	✓	-	✗	-	-	2,2	2,0	30	308	1,389	41,2
SimSF	✓	7,8	✓	7,0	-	7,5	3,9 [†]	30	211	1,390	36,4
ProSC	✓	-	✗	-	-	2,5	2,0	41	338	1,375	44,5
ProSF	✓	8,1	✓	8,5	-	8,0	4,0 [†]	39	212	1,381	22,7
VacSC	✓	-	✗	-	-	2,2	1,7	44	381	1,393	65,5
VacSF	✓	8,2	✓	8,2	201	9,0	4,0	38	223	1,383	42,5
VacZSF	✓	8,5	✓	-	248	-	-	-	-	-	-
VacZSB	✓	-	✓	-	120	-	-	-	-	-	-
ÁciSC	✓	-	✗	-	-	2,0	1,6	37	340	1,386	46,0
ÁciSF	✓	8,2	✗	-	-	5,7	2,1 [†]	31	191	1,399	28,2
AlcSC	✓	-	✗	-	-	2,3	1,6	46	383	1,396	47,6
AlcSF	✓	8,3	✗	-	-	8,0	2,1 [†]	32	225	1,374	24,5

Parte B: Espectroscopía IR, accesibilidad de sondas EQ y observaciones.

Método	FTIR		Señal EQ	Observaciones generales
	$\frac{\nu_{\text{Si-O-Si}}}{\nu_{\text{Si-OH}}}$	%ext		
CalSC	1,08	100	✓	falta de adherencia en Au
CalSF	0,77	100	✓	
SimSC	0,67	72,7	✗	falta de adherencia en Au
SimSF	0,53	70,4	✗	doble cuello
ProSC	0,80	87,7	✗	falta de adherencia en Au
ProSF	0,78	97,0	✗	doble cuello
VacSC	0,88	87,5	✓	falta de adherencia en Au
VacSF	0,78	88,0	✓	
VacZSF	-	-	✓	
VacZSB	-	-	✓	
ÁciSC	0,80	91,5	✗	falta de adherencia en Au
ÁciSF	0,81	85,7	✗	doble cuello, poros «elongados»
AlcSC	0,99	94,4	✗	
AlcSF	0,98	91,2	✗	pérdida de la estructura porosa

[§] Valores de n calculados para las paredes de los sistemas mesoporosos a $\lambda = 600$ nm; índice de refracción de SiO_2 por sol-gel, $n = 1,45$.

[†] Sistemas con doble distribución de cuellos, se reporta la población más abundante.

3.4. Discusión sobre los métodos

3.4. Discusión sobre los métodos

Luego de depositar, sintetizar, llevar a cabo los tratamientos y caracterizar las distintas películas, en esta sección se presenta una discusión general sobre los resultados obtenidos para cada uno de los métodos. El resultado de la discusión y el análisis exhaustivo de los datos para cada tratamiento libre de calcinación, tendrá como objetivo final escoger uno o más métodos adecuados para la fabricación de sensores basados en películas mesoporosas de sílice.

3.4.1. Sobre los sustratos

Para utilizar las PDM como sensores EQ, se deben depositar sobre un sustrato apto para reacciones electroquímicas. Podemos contar dentro de este grupo: carbono vítreo, ITO (del inglés *indium tin oxide*), FTO (del inglés *fluorine doped tin oxide*), grafito, Au y Pt entre otros. Se decidió utilizar Au, depositado por pulverización catódica sobre obleas de silicio para obtener electrodos de baja rugosidad. Este tipo de sustrato permite obtener señales EQ repetibles, sin interferencias ni distorsiones y comparables con aquellas en literatura.^{82,157} De esta forma se pudo focalizar la atención en los fenómenos de transporte a lo largo de las membranas mesoporosa y no en las distorsiones de la señal que podría causar otro tipo de electrodo (ITO o FTO), debida a efectos de alta rugosidad o de una cinética de electrodo lenta, especialmente a altas velocidades de barrido.

En los electrodos con un diseño transferido se utiliza una capa dieléctrica de SiO₂, por lo que fue necesario realizar depósitos sobre silicio para determinar la compatibilidad con estos sustratos. Además estos depósitos fueron de suma importancia llevar cabo numerosas caracterizaciones (que sobre Au no eran posibles), entender las bases de algunos comportamientos y comparar con la literatura.⁹⁵

Hubo dos métodos en particular, el tratamiento en medio ácido y el tratamiento en medio básico, que mostraron el mismo comportamiento independientemente del surfactante utilizado. Ambos resultaron en la aparición de grietas a lo largo de toda la película sobre sustrato de Au. Esto es resultado de dos factores combinados; la baja adherencia sobre sustrato de Au (a los sistemas con CTAB se le suma la adsorción del surfactante al sustrato) y la rápida condensación catalizada por el medio, ya sea ácido o básico. Esto lleva a una contracción en todas direcciones ya que la fuerza de adherencia al Au es menor que la fuerza de contracción en el plano de la película, lo cual genera las discontinuidades y grietas en las PDM. No ocurre lo mismo cuando el sustrato es silicio, donde la adherencia entre la película y el sustrato es fuerte. En este caso la contracción es uniaxial (como es lo habitual para sistemas calcinados) y sólo ocurre en el eje normal a la superficie, resultando en depósitos continuos y homogéneos para cada uno de los métodos practicados.

Los sistemas que usaron CTAB y fueron depositados sobre Au presentaron grietas, fracturas y discontinuidades en todos los casos como ya fue mencionando. Esto es consecuencia de la adsorción superficial del bromuro sobre el Au que disminuye la adherencia de las PDM sobre los electrodos.

Tanto los sistemas puros SF, como los mixtos Zr|Si, SZF y SZB, depositados por el método de alto vacío resultaron en películas homogéneas tanto en espesor como en superficie y con buena accesibilidad al electrodo.

3. Métodos novedosos de síntesis de películas delgadas mesoporosas

3.4.2. Sobre la condensación

Una de las dos técnicas utilizadas para evaluar la condensación de las PDM fue elipsoporfírometría ambiental (PEA), mediante la cual se construye una isotermia donde se gráfica índice de refracción en función de la presión parcial de H_2O . De dicha técnica se puede extraer el índice de refracción del SiO_2 de las PDM, ponderando su porosidad, según la aproximación de Bruggeman, la cual debe satisfacer la ecuación 2.2⁵⁰ (los detalles se puede consultar en la sec. 2.1.7, pág. 23). Este valor, comparado con el sistema calcinado, nos da una idea de cuán condensada está la película. También se obtienen información cuantitativa sobre el volumen poroso de las películas, información estadística sobre el diámetro de los poros y cuellos. En las figuras 3.21 y 3.20 se comparan las isotermas obtenidas para cada uno de los sistemas, estructurado con CTAB y con F127. Y en la figura 3.22 se presentan histogramas comparativos relativos a las magnitudes más relevantes para llegar a conclusiones sobre los métodos reportados.

Todos los métodos ensayados para sistemas SF y SC resultaron en películas porosas. Sin embargo en algunos en los que se empleó F127 como surfactante (simplificado, ácido y básico) se observó una doble distribución de cuellos. Esta observación puede interpretarse como sistemas con dos tamaños de cuellos o sistemas condensados parcialmente por sectores no conectados entre sí, con su propia y característica distribución de poros y cuellos. Para todos los tratamientos, los índices de refracción dan valores similares con óxidos mesoporosos calcinados, indicando un grado de condensación similar a éstos.

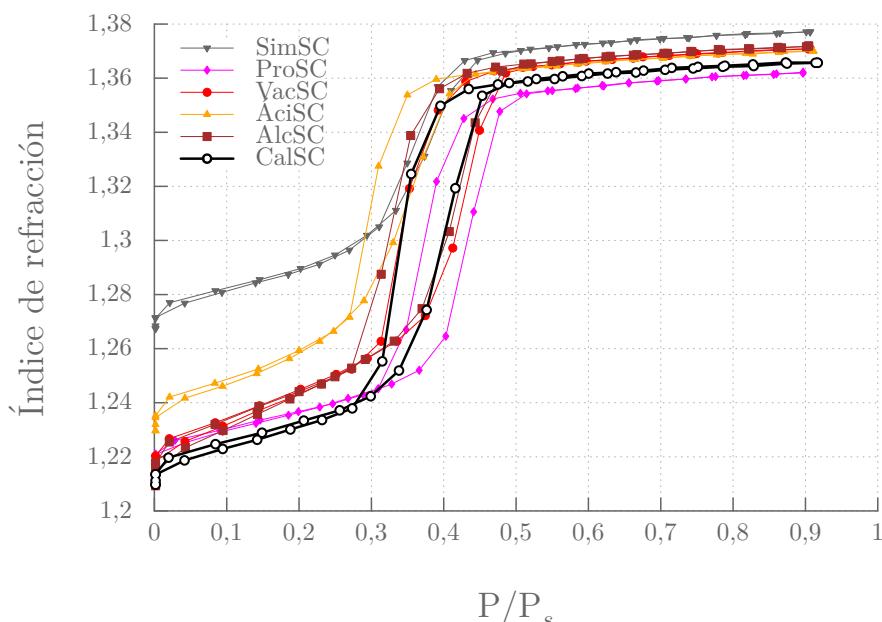


Figura 3.20: Comparación de las isotermas para todos los tratamientos posdepósito para SC. Destacan los altos valores para el índice de refracción de los tratamientos simplificado y en medio ácido.

3.4. Discusión sobre los métodos

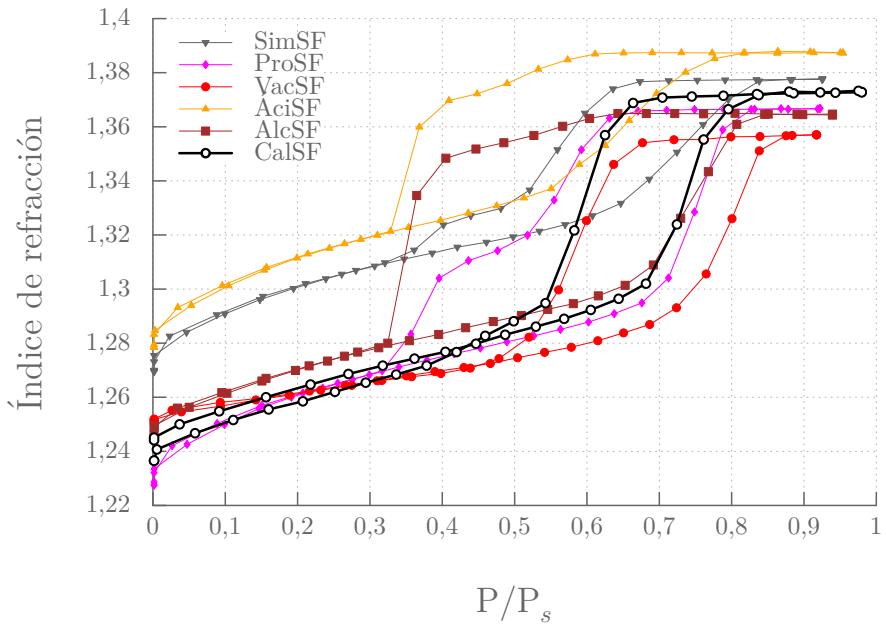


Figura 3.21: Comparación de las isotermas para todos los tratamientos posdepósito para SF. Se destacan la doble distribuciones de cuellos (SimSF, ÁciSF y AlcSF) sugiriendo dos tamaños de cuellos o dos sistemas porosos independientes.

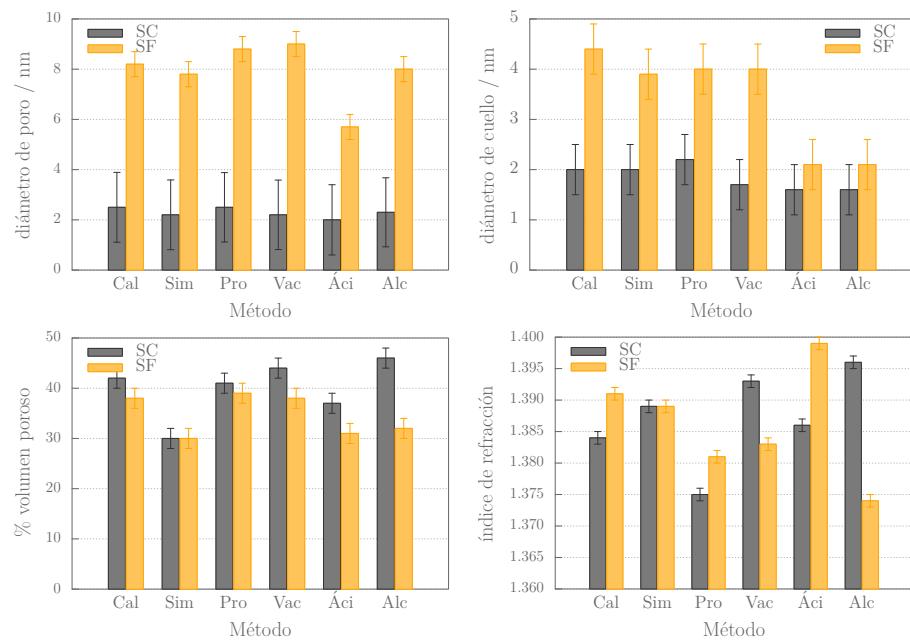


Figura 3.22: Comparación de las magnitudes más relevantes (diámetro de poros, diámetro de cuellos, % volumen poroso e índice de refracción), extraídas del análisis por EPA, con el ánimo de comparar el grado de condensación de las películas delgadas mesoporosas en base sílice, estructuradas con F127 (SF) y CTAB (SC).

3. Métodos novedosos de síntesis de películas delgadas mesoporosas

La otra técnica utilizada para evaluar la condensación fue espectroscopía IR. Para ello se calculó la relación existente entre la intensidad de bandas correspondientes a las vibraciones ν Si-O-Si y ν Si-OH.^{142, 144} Mientras más elevado sea el valor para dicha relación, mayor será la cantidad de enlaces Si-O-Si, indicando un mayor grado de condensación. Se observa en la tabla 3.3 que los mayores valores corresponden a los sistemas calcinados (CalSC y CalSF) y los menores a los sistemas en lo que solo se estabilizó a 130 °C (SimSC y SimSF). Los valores obtenidos para el resto de los tratamientos se encuentran próximos a los correspondientes a sistemas calcinados, lo cual sugiere un buen grado de condensación. Otra banda importante es el hombro de LO₃ (1180 cm⁻¹) formando a mayores frecuencias de TO₃, característico de estructuras porosas de SiO₂. Esta señal se debe al acoplamiento longitudinal/transversal de los modos TO₃ y LO₃ ocasionada por la dispersión de la luz en la red porosa, que estimula el modo longitudinal el cual habitualmente no se excita cuando se mide en modo trasmisión.^{142, 158, 159} La ausencia de este acoplamiento sugiere un sistema poco poroso o más denso. Esta observación, junto a otros indicios, se pueden atribuir al colapso parcial de la estructura porosa. En la tabla 3.3 se muestran los valores cuantitativos respecto de estas bandas.

3.4.3. Sobre la extracción

Al utilizar métodos alternativos a la calcinación se requirió una etapa de extracción para eliminar el surfactante. En todos los caso se llevó a cabo en 2-propanol a reflujo. Si bien fue exitosa en la mayoría de los casos, con valores de extracción por encima del 85 %, siempre se observa una pequeña banda correspondiente a la vibración C-H en el IR. Dicha banda puede provenir tanto del surfactante como de intercambiar el hidroxilo por propanol según:

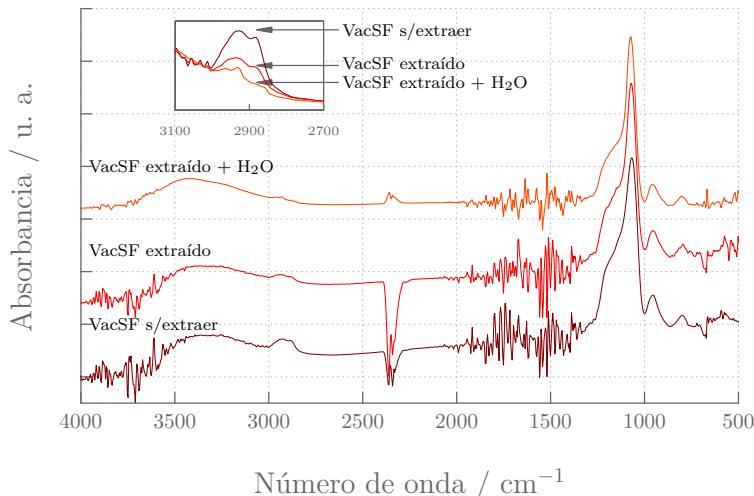


Figura 3.23: IR para cada etapa de eliminación del surfactante correspondiente a una SF sintetizada por el método de alto vacío.

3.4. Discusión sobre los métodos

Por este motivo, luego de la extracción con 2-propanol, se realizó un enjuague de las muestras con H_2O acidificada con HCl ($\text{pH} \approx 2$) para poder completar la extracción, ya sean residuos de surfactante o propanol ligado.

Los espectros IR de la figura 3.23 corresponden a una muestra de una película delgada de sílice, estructurada con F127 y preparado por el método de alto vacío. Allí donde se comparan tres espectros IR para cada etapa: la película antes de extraer el surfactante, después de extraerlo con 2-propanol y luego de la extracción con alcohol seguida de un enjuague en agua acidificada. Se ve como después del tratamiento en agua ácida disminuye la señal correspondiente a la vibración C-H, que aparece ya sea por restos de surfactante y/o debido a la esterificación con 2-propanol.

3.4.4. Sobre la respuesta electroquímica

Una parte fundamental en la fabricación de las PDM y su potencial uso para sensores electroquímicos es la accesibilidad de moléculas dentro de la red porosa. Ya se demostró, en la sección 3.3.1.iii, que el $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ es capaz de difundir en sistemas calcinados a través de los poros hasta la superficie del electrodo, donde tiene lugar la reacción electroquímica. Se debe evaluar, entonces, la accesibilidad en sistemas porosos no calcinados. Para ello se realizaron mediciones electroquímicas sobre películas depositadas, condensadas y extraídas con el tratamiento de alto vacío. Esté método es el que mostró las mejores condiciones de adherencia al Au, condensación y distribución de poros para usar en sensores amperométricos.

En la figura 3.24 se exponen las voltametrías cíclicas comparando SF condensadas por calcinación y por el método de alto vacío, a dos concentraciones de sonda diferentes. Los voltámetros están compuestos por ciclos consecutivos de voltametrías cíclicas hasta llegar a un máximo donde ya no varía la respuesta. Esta respuesta corresponde al ingreso y adsorción de la sonda en las PDM, hasta llegar a la saturación, cuando las voltametrías permanecen invariables para los siguientes ciclos. La discusión sobre este tipo de observaciones es materia central de esta tesis y se retoma en el próximo capítulo, donde se lleva a cabo una profunda discusión sobre los fenómenos de transporte dentro de los poros.

Si bien la capacidad de adsorción es prácticamente igual (la concentración dentro de los poros, determinada por el área debajo de la curva negra sólida de los voltámetros de la figura 3.24), ya sea que se trate del sistema calcinado o del sistema de alto vacío, el mecanismo de adsorción, hasta llegar a saturación, parece ser diferente.

En los sistemas calcinados la respuesta del primer ciclo (representado por la curva punteada en la figura 3.24) es comparable con la respuesta esperada en un electrodo de Au desnudo, sin recubrir. A medida que se realizan ciclos consecutivos de VC, el sistema evoluciona (voltámetros grises) a la típica respuesta que presenta una especie adsorbida. Esta tendencia se indica flechas en los voltámetros de las figuras 3.24c y 3.24a. En cambio, en los sistemas de alto vacío, los primeros ciclos no dan respuesta EQ, mostrando una señal plana (punteada), y, conforme la sonda ingresa en los poros, la densidad de corriente aumenta hasta que es prácticamente igual a la del sistema calcinado (indicado con flechas en las figuras 3.24d y 3.24b).

Este comportamiento sugiere que la accesibilidad no es la misma para estos sistemas, con marcadas diferencias en la cinética de adsorción. Los calcinados

3. Métodos novedosos de síntesis de películas delgadas mesoporosas

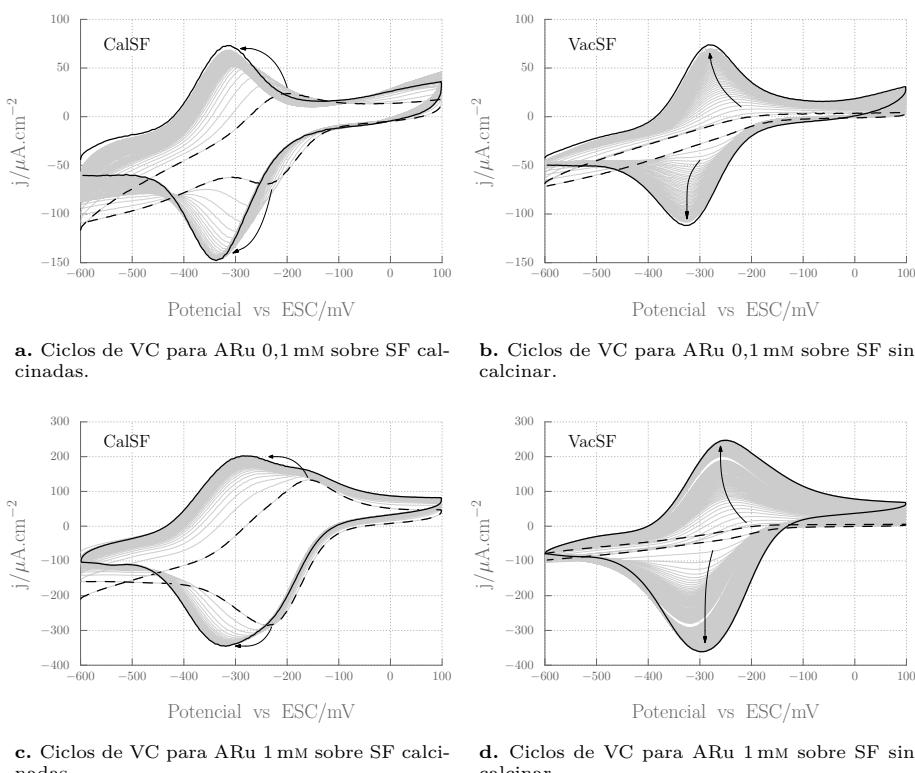


Figura 3.24: Voltametrías cíclicas donde se compara la accesibilidad de una sonda electroquímica sobre SF con dos tratamientos pos-depósito diferentes; (a) y (c) por calcinación a ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$) y, (b) y (d) por el método de alto vacío ($130\text{ }^{\circ}\text{C}$, 7 días, $P=10^{-5}\text{ mbar}$). Todas las VC fueron realizadas en una solución 0,1 M de KCl a 50 mV s^{-1} .

son sistemas más abiertos o más comunicados, en los cuales la sonda difunde rápidamente a través de canales hasta llegar al electrodo y reaccionar desde el primer ciclo. En los sistemas condensados a bajas temperaturas la difusión de la sonda al electrodo parece estar impedida, y la respuesta aumenta conforme aumenta la concentración de sonda dentro de los poros. En resumen, en los sistemas calcinados la difusión es más rápida que la adsorción y en los de alto vacío la difusión esta impedida y solo se manifiesta señal EQ luego de varios ciclos voltamperométricos, a medida que se adsorbe. Aún así, con marcadas diferencias en la forma de transporte de la sonda, la capacidad final de adsorción es igual para ambos sistemas porosos.

Esta observación ya fue reportada en la tesis de Calvo,⁴⁰ donde utiliza SF funcionalizadas con grupos aminos, no calcinados y condensados a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. En dicho trabajo no se observa señal EQ para estos sistemas mientras que en sus homólogos calcinados si. Este hecho se lo atribuye a que los poros necesitan ser «activados» debido a una baja condensación. Aquí queda demostrado que se trata de un impedimento cinético debido a la condensación realizadas a $T < 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (sin calcinar).

Esta diferencia de accesibilidad de los sistemas calcinados respectos de los sistemas de alto vacío también se hizo evidente cuando se utilizó ferroceno metanol como sonda. Esta sonda es neutra, por lo tanto no debería verse influenciada

3.5. Conclusiones parciales

por la carga dentro de las películas. En la figura 3.25 se compara la respuesta de VacSF (condensada y extraída por el método de alto vacío) y CalSF (calcinado a T=350 °C). Si bien ambos sistemas demostraron ser accesibles, los sistemas condensados a bajas temperaturas dan un respuesta propia de un sistema limitado por difusión. En el capítulo 4 se discute y analiza en profundidad los resultados de las observaciones de transporte de ferroceno metanol en sistemas SFy se realizan cálculos para estimar las constantes de difusión en ambos casos.

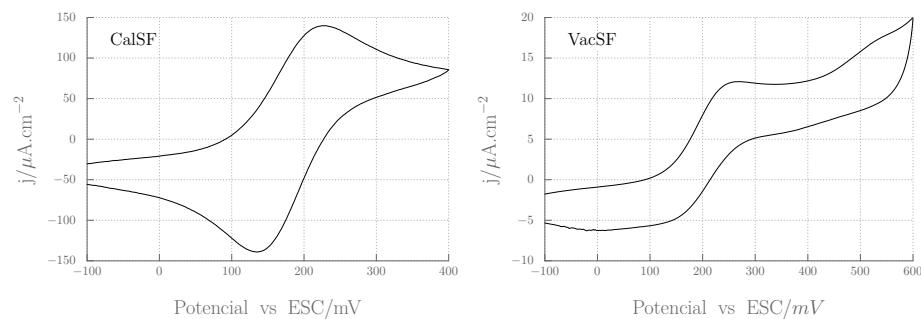


Figura 3.25: Voltametrías para FcOH 1 mM en 100 mM de KCl realizada a 50 V s^{-1} . Izquierda: sobre sistemas SF calcinados. Derecha: sobre sistemas SF condensados por el método de alto vacío y extraído con 2-propanol y agua acidificada.

3.5. Conclusiones parciales

En este capítulo se presentaron los resultados obtenidos durante el proceso de fabricación, desarrollo y caracterización de películas delgadas mesoporosas de óxido de silicio con potencial uso en sensores electroquímicos.

Los soles, precursores de las PDM, se depositaron exclusivamente por *spin-coating*, previendo la futura integración a los procesos propios de la industria electrónica. La organización espacial de los poros se llevó a cabo con tres agentes moldeantes, CTAB, Brij58 y F127, sobre diferentes sustratos: silicio, vidrio y oro. Se ajustó el espesor entre 200 y 250 nm, el cual se consideró óptimo para obtener PDM sin fracturas ni discontinuidades. Frente a los problemas de adherencia de las PDM a los electrodos de Au se utilizaron dos estrategias: modificación química y optimización del diseño de los electrodos.

Una vez adquirida la experiencia para depositar y condensar por calcinación PDM sobre electrodos, con poros accesibles, sin discontinuidades y con buena adherencia, se propusieron distintos métodos posdepósito para obtener PDM a temperaturas por debajo de los 130 °C. Para ello se realizó un trabajo sistemático y metódico sobre el estudio y desarrollo de tratamientos posdepósito. En total fueron cinco los procesos desarrollados: simplificado, prolongado, alto vacío, ácido y alcalino.

Los resultados muestran que cualquiera de los métodos es plausible de ser usado para obtener PDM, con poros accesibles, y porosidades entre 30 % y 45 %. Sin embargo, este trabajo tiene por objetivo utilizar estas películas como elemento activo permeoselectivo incorporado en sensores. Para ello no basta solo con obtener películas mesoporosas sobre silicio o vidrio (sistemas más clásicos), sino que hay que depositarlas y condensarlas sobre electrodos que permitan una detección electroquímica confiable, como Au o Pt. También es preciso mantener,

3. Métodos novedosos de síntesis de películas delgadas mesoporosas

durante todo el proceso de síntesis, la temperatura por debajo de los 150 °C para evitar procesos difusivos, discusión que se profundiza en el capítulo 5.

Las películas estructuradas con F127 mostraron dificultades a la hora de obtener distribuciones homogéneas de poro y cuello para los tratamientos simplificado, prolongado, ácido y básico. Sin embargo, con tiempos de estabilización prologados y en alto vacío, resultaron homogéneas en todo sentido, tanto en el depósito en sí, como en una distribución estrecha de poros y cuellos. Este hecho sugiere que el tiempo de estabilización prolongado sumado al alto vacío (que favorece la reacción de condensación) ayudan a controlar la condensación y la organización espacial de los poros, obteniendo sistemas con un alto grado de condensación con poros y cuellos uniformemente distribuidos.

No fue posible obtener depósitos continuos sobre Au en películas estructuradas con CTAB. Esto se debe a las limitaciones de adherencia sobre Au, sumado a la adsorción del surfactante catiónico sobre la superficie del mismo. A pesar de ello, los métodos desarrollados sobre silicio demostraron ser parcialmente exitosos en todos los casos. Con el propósito de obtener poros pequeños (≈ 5 nm) se reemplazó el CTAB por un surfactante no iónico, el Brij58. En base a la experiencia adquirida durante el desarrollo de los métodos de baja temperatura, se incorporó Brij58 en soles mixtos Zr|Si empleando el método de alto vacío. El resultado fueron películas homogéneamente, con buena adherencia sobre los electrodos y de poros accesibles.

De los cinco métodos desarrollados, sólo el de alto vacío resultó ser apto para utilizar indistintamente CTAB, F127 o Brij58. Este resultado resulta interesante en sí, ya que, si bien las películas con CTAB sobre Au no adhieren, es importante saber que el proceso de condensación y extracción es compatible con este tipo de películas, ya que permitiría combinar dispositivos multicapas intercalando CTAB, F127 o Brij58 en un solo proceso de fabricación.

Por supuesto el tema principal es que, a diferencia de los métodos existentes hasta ahora, en ninguno de los procesos la temperatura se eleva más de 130 °C. Evitar la calcinación permite trabajar sobre sustratos térmicamente lábiles, como polímeros, y evitar procesos difusivos en las interfaces electrodo|mesoporoso.

Si se piensa en sensores y procesos de fabricación complejos, que involucren una diversidad de etapas de fabricación, se podría usar cualquiera de los métodos desarrollados, eligiendo adecuadamente según el propósito que se persiga. Por ejemplo, si se desea funcionalizar las películas con polímeros o si se usan sustratos químicamente lábiles, hay que tener en cuenta que los métodos en medio ácido o alcalino son químicamente agresivos, pero son rápidos y económicos.

El tema central del próximo capítulo es el estudio de los fenómenos de transporte de sondas electroquímicas a través de PDM. Para los sensores prototipos que se usaron en las pruebas EQ, se eligió condensar y extraer las películas por el método de alto vacío. Esta elección esta fundada en que es el métodos más suave desde el punto de vista químico, sin agregados de reactivos químicos ni inmersión en un medio a pH extremo, el más compatible con otras películas mesoporosas y el que resultó tener mejor adherencia sobre Au.

ELECTROQUÍMICA EN PELÍCULAS DELGADAS MESOPOROSAS

En este capítulo se estudian exhaustivamente los fenómenos de transporte de sondas a través de las películas delgadas mesoporosas y su respuesta electroquímica. Analizando los resultados obtenidos por voltametría cíclica, voltametría cíclica de corriente alterna y simulaciones por elementos finitos. Se sugiere un modelo de transporte para cada caso y se calculan parámetros para los distintos sistemas, como concentración dentro las poros, coeficiente de difusión, constante de Langmuir y estabilidad química, entre otros.

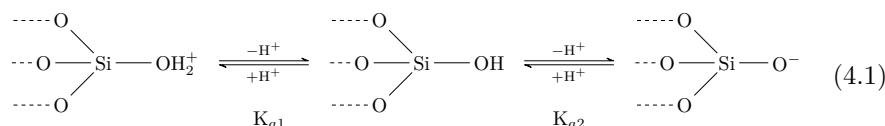
Contenido

4.1. Introducción	78
4.2. Transporte de sondas en PDM	80
4.2.1. Caso 1. Sonda de carga negativa: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/-3-}$	81
4.2.2. Caso 2. Sonda de carga neutra: ferroceno metanol	82
4.2.3. Caso 3. Sonda de carga positiva: $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	82
4.3. Caso de estudio: ferroceno metanol	83
4.3.1. En sistemas mesoporosos calcinados	84
4.3.2. En sistemas mesoporoso sintetizados a baja temperatura	85
4.4. Caso de estudio: $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	86
4.4.1. Capacidad de preconcentración	86
4.4.2. Mecanismo de transporte de carga	88
4.4.3. Simulaciones por elementos finitos	92
4.4.4. Estabilidad de las películas delgadas mesoporosas de SiO_2	95
4.5. Transporte en PDM mixtas Zr/Si	97
4.5.1. Exclusión	97
4.5.2. Preconcentración y estabilidad	98
4.5.3. Funcionalización	99
4.5.3.i. Incorporación de DHDP	100
4.5.3.ii. Incorporación de APTES	101
4.5.3.iii. Discusión sobre las funcionalizaciones	103
4.6. Conclusiones parciales	104

4. Electroquímica en películas delgadas mesoporosas

4.1. Introducción

Luego de obtener y analizar los resultados de depositar, condensar y extraer PDM sobre distintos sustratos y bajo diferentes tratamientos pos-depósito, se dedicará este capítulo al estudio de las propiedades de los sensores para detectar y cuantificar una variedad de sondas electroquímicas. Estas sondas, dadas sus cualidades, permitirán obtener información acerca del transporte a través de los sistemas nanoporosos. Los sensores están compuestos básicamente de una película delgada de oro sobre la cual se deposita una película delgada nanoporosa de sílice. La superficie de las paredes dejan expuestos, hacia el interior de los poros, grupos silanoles los cuales pueden estar o no protonados.^{19,39}



Las reacciones 4.1 ejemplifican el equilibrio ácido-base que se establece en la superficie de una película de sílice. El pK_{a2} del SiO_2 es menor a 4 y la mayoría de los autores coinciden en que el punto isoeléctrico (IEP) varía de 1 a 4 dependiendo de las distintas formas alotrópicas del óxido de silicio, en particular para el SiO_2 sintetizado vía sol-gel el $\text{IEP} \approx 2$.¹⁶⁰⁻¹⁶³ Wu y colaboradores¹⁶³ analizaron, por un lado, el estado de carga superficial de nanopartículas de sílice mesoporosa y, por otro, la velocidad de condensación. El gráfico de la figura 4.1 muestra como varían las razones SiO^-/SiOH y $\text{SiOH}_2^+/\text{SiOH}$ en función del pH; se puede apreciar que solo por encima de $\text{pH} \geq 7$ se obtiene una superficie de carga negativa donde todos los silanoles reaccionaron, cediendo su H^+ , para convertirse en iones silanoatos; mientras que para pH bajos ($\text{pH} \leq 1$), la sílice se vuelve inestable antes de llegar a un estado de carga completamente positivo y, solo queda, parcialmente positiva. En el mismo trabajo¹⁶³ también plantean

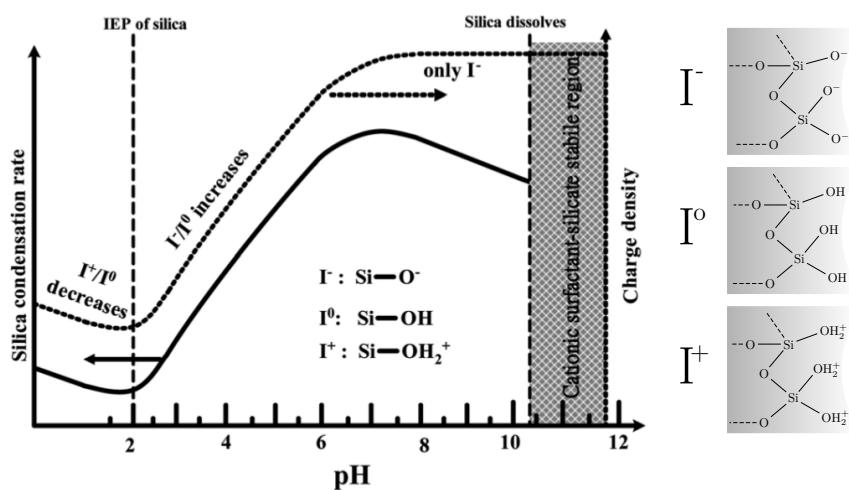


Figura 4.1: Velocidad de condensación y estado de carga superficial para nanopartículas de sílice en función de pH. Gráfico extraído de *Synthesis of mesoporous silica nanoparticles* Chem. Soc. Rev., 42(9):3862, 2013.¹⁶³

4.1. Introducción

que la velocidad de condensación decrece por encima de $\text{pH} \geq 7,5$ debido a que entra en una zona de inestabilidad donde el óxido se disuelve, catalizado por el medio básico.

De hecho, Iler, en su libro «*The Chemistry of Silica*», explica que la velocidad de disolución de la sílice en medio acuoso depende de muchos factores y, que además, dependiendo el tipo de sílice, el proceso de disolución requiere de un catalizador. Presenta un gráfico de la velocidad de disolución en función del pH (figura 4.2) y postula que la misma depende de la forma alotrópica de la sílice. Para formas más porosas, como el SiO_2 amorfó, la cinética de disolución es más rápida, mientras que para otras, más cristalinas, como el cuarzo, se hace mucho más lenta. Por último aclara que se trata de un proceso de despolimerización vía hidrólisis, y que la solubilidad es la concentración de Si(OH)_4^- cuando alcanza un estado estacionario en el equilibrio despolimerización-polymerización.^{164, 165}

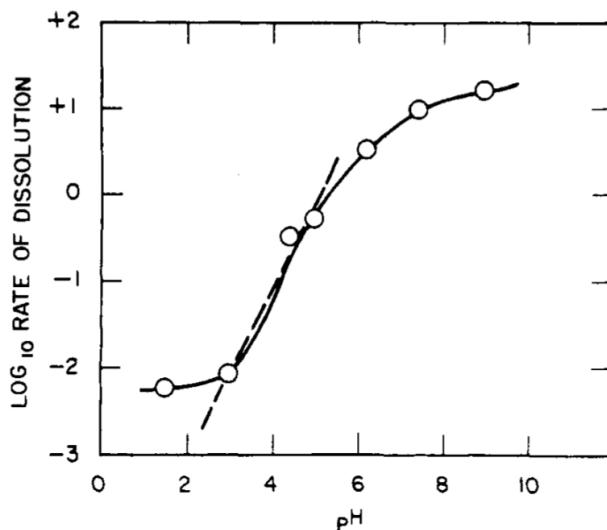
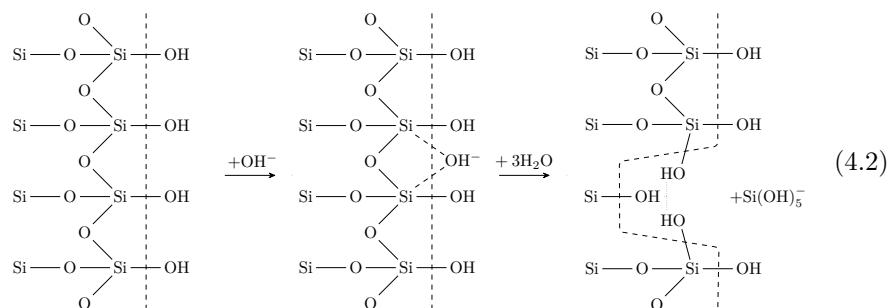


Figura 4.2: Velocidad de disolución de la sílice en función de pH. Gráfico extraído de *The chemistry of silica* Wiley 1^a edición, 1979.¹⁶⁴

También propone un mecanismo en medio ácido catalizado por iones F^- , mientras que en medio básico el mecanismo es catalizado por iones OH^- , según el siguiente mecanismo:



4. Electroquímica en películas delgadas mesoporosas

El mecanismo de 4.2 no está completamente consensuado en la literatura especializada. Sin embargo, todos los autores coinciden en que el óxido se vuelve inestable en cualquiera de sus forma alotrópicas a partir de un $\text{pH} \geq 7$ y que, a partir de $\text{pH} \geq 10$ el proceso de disolución se acelera varios ordenes de magnitud.¹⁶⁰⁻¹⁶⁴ En 2007 Bass y colaboradores¹⁶⁶ realizaron un estudio completo sobre la estabilidad de películas de óxidos mesoporososos de SiO_2 , $\text{Zr}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ y TiO_2 en condiciones fisiológicas ($\text{pH}=7,4$), llegando a la conclusión de que la sílice mesoporosa se disuelve rápidamente mientras que es más estable con un pequeño agregado de circonio o aluminio en su estructura.

Son muchos los trabajos que aplican técnicas de electroquímica a electrodos recubiertos con PDM (de distintos óxidos, funcionalizados y sin funcionalizar), ya sea para caracterizar el material o para potenciales aplicaciones. Se pueden citar ejemplos que utilizan EQ como herramientas para evaluar la accesibilidad de las películas en función de la organización espacial de los poros,^{66,167} caracterizar el área específica libre del electrodo¹⁶⁸ o caracterizar el transporte de masa dentro de los poros.^{169,170} Dentro de los trabajos que sugieren aplicaciones, podemos encontrar aquellos que los usan como membranas permeoselectiva,^{169,171,172} como interface electrocatalitica,¹⁷³ cristales fotónicos,⁷⁹ sistemas preconcentradores,^{174,175} etc. Se puede profundizar la información sobre electroquímica aplica a materiales mesoporosos en general consultando los *reviews* de Walcarus de 2013^{176,177} y 2015.¹⁷⁴

A pesar de esta gran cantidad de publicaciones de sílice mesoporosas orientadas a electroquímica, son pocos los que dan una interpretación fisicoquímica (con diferentes técnicas EQ y herramientas de simulación) de los fenómenos de transporte que ocurren dentro de los poros, y menos aún aquellos discuten la disolución de las películas.

Se verá, en este capítulo, que la inestabilidad de la sílice mesoporosas es aún mayor cuando se la somete a un ciclado electroquímico, presentando un desafío inherente para desarrollar sensores electroquímicos con PDM de SiO_2 . También es un serio inconveniente a la hora de interpretar resultados, debido al constante cambio en el tamaño de los poros y cuellos debido a la disolución del películas.

Es por ello, que para realizar un estudio profundo de los fenómenos que ocurren dentro de las películas, así como su potencial uso en aplicaciones (sensores, filtros, adsorbente, *drug delivery*), no se debe dejar pasar por alto la inestabilidad de las PDM frente a la disolución en medios acuosos.

4.2. Transporte de sondas en PDM

Durante las próximas secciones se analizan e interpretan los resultados obtenidos al colocar soluciones con sondas electroquímicas, de diferente naturaleza, sobre los sensores. Al ser la fabricación de los sensores una parte estructural de este trabajo, cabe aclarar sobre qué sistemas se realizaron los experimentos mostrados en este capítulo. Se utilizó, indistintamente, películas de oro plenas sobre sustratos varios (silicio, vidrio, flexible) o con patrones de electrodos ya transferidos por fotolitografía (consultar sección 5.2). En este capítulo se trabajó exclusivamente en sistemas con películas delgadas mesoporosas (PDM), de óxido de silicio (SF) o de óxidos mixtos silicio/circonio (SZF), estructuradas con Pluronic F127, y sintetizada con el método de alto vacío (consultar sección 3.3.4, pág. 64). Todas las medidas electroquímicas (EQ) usaron como referen-

4.2. Transporte de sondas en PDM

cia un electrodo saturado de calomel (ESC) y fueron normalizadas por el área geométrica del electrodo, de forma de facilitar la comparación de resultados cuando se trata de sensores con distinto diseño. Todas los experimentos fueron llevadas a cabo a $\text{pH} \approx 5,5$ en solución de KCl 100 mM. Esta elección se basa en el doble propósito de elegir un pH que podemos encontrar en sumideros de aguas naturales, y conservar dentro de las películas delgadas mesoporosas una fuerte carga negativa sin comprometer la inestabilidad de la sílice.

4.2.1. Caso 1. Sonda de carga negativa: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$

El voltamgrama de la figura 4.3 muestra la respuesta de los sensores cuando se colocan en una solución con una sonda negativa. Para este fin se utilizó una solución de ferrocianuro de potasio ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y ferricianuro de potasio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en proporciones equimolares, que de ahora en más llamaremos FeCN. El voltamgrama de línea punteada corresponde a la respuesta en un electrodo de Au desnudo, mientras que el de línea sólida a un electrodo de Au recubierto con SF.

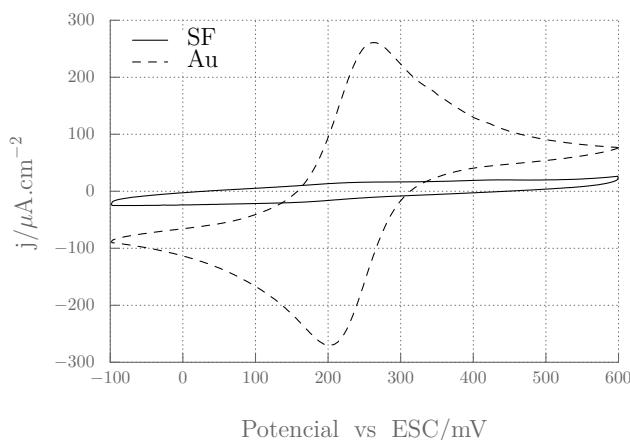


Figura 4.3: Respuesta comparativa de un electrodo de Au recubierto con SF y sin recubrir frente a una sonda FeCN 1 mM en 0,1 M de KCl a 50 mV s^{-1} y utilizando un ESC como referencia.

En el voltamgrama para el electrodo recubierto con SF (verde) de la figura 4.3 no se observa ni reducción ni oxidación de la sonda. Al ser ésta de carga negativa, no es capaz de ingresar a la película (la cual está cargada negativamente), y, por lo tanto tampoco puede difundir hacia el electrodo. La repulsión se debe a un efecto de exclusión electrostática. Este fenómeno de exclusión ya fue reportado por varios autores.^{170, 172, 178, 179} Al pH de trabajo, $\text{pH} = 5,5$, los silanoles están como s, como ya se explicó anteriormente, estableciendo una carga negativa en todo el espesor de la película.

Desde el punto del estudio de fenómenos de transporte esta sonda no es especialmente útil, porque, como ya se demostró, no puede ingresar en la PDM. Sin embargo, nos ofrece información importante sobre la integridad estructural de las películas delgadas. Sicho de otro modo, al no obtener señal electroquímica significa que la sonda no percola a través de la PDM, de donde se concluye que la PDM se encuentra sin fisuras, agujeros o rajaduras y que recubre por completo el área del electrodo.

4. Electroquímica en películas delgadas mesoporosas

Por ende fue muy importante para corroborar el estado de las PDM al finalizar experimentos donde se dudaba del estado de la película (si no hay señal la PDMestá intacta, si hay señal el Au quedó expuesto). De esta forma esta sonda se utilizó a modo de «experimento control» para comprobar que las películas no tuviera sitios de percolación debido a daños estructurales.

4.2.2. Caso 2. Sonda de carga neutra: ferronceno metanol

Al ser el ferroceno metanol ($C_{11}H_{12}OFe$, FcOH) una molécula que, en su estado reducido, no presenta carga, es de esperar que no se vea afectada por la carga de las paredes de los poros. En la figura 4.4 se comparan los voltágrafos resultantes de colocar una solución de ferroceno metanol sobre un electrodo de Au desnudo (punteado) y uno recubierto con la PDM (sólido). Si bien el gráfico requiere más análisis, está claro que el FcOH permea a través de la película nanoporosa, para dar una señal electroquímica. En las próximas secciones se discutirá la forma, intensidad y otras variables de los voltágrafos, y se analizarán experimentos complementarios. Por ahora basta con haber demostrado que una sonda neutra de permea a través de la PDM generando una señal electroquímica, aunque de menor intensidad que la obtenida con el electrodo desnudo.

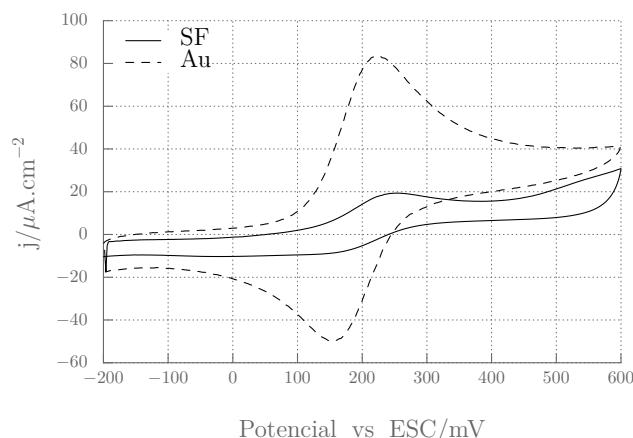


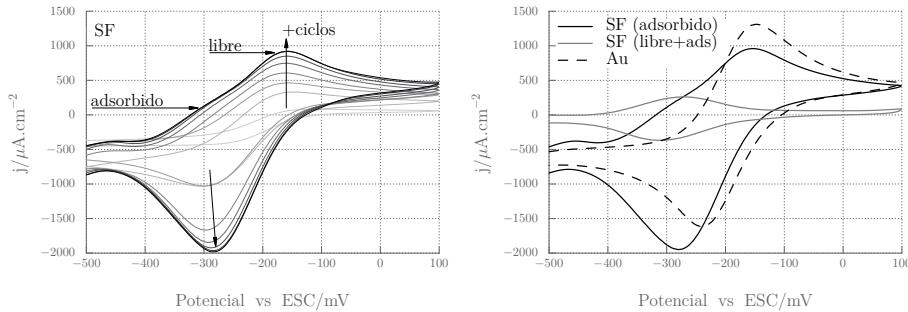
Figura 4.4: Respuesta comparativa de un electrodo de Au recubierto con SF y sin recubrir utilizando $FeOH\ 1\ mM$ en $0,1\ M\ de\ KCl$, a $50\ mVs^{-1}$ utilizando como referencia un ESC.

4.2.3. Caso 3. Sonda de carga positiva: $Ru(NH_3)_6Cl_3$

Para este caso se utilizó como sonda cloruro de hexaminorutenio (III) ($Ru(NH_3)_6Cl_3$, ARu), sonda bien conocida por su reversibilidad entre los estados reducido y oxidado. Los primeros experimentos con esta sonda dan como resultados los voltágrafos de la figuras 4.5. Allí se muestra una serie continua de sucesivas voltametrías cíclicas y su evolución en el tiempo, desde el verde claro al verde oscuro. El cambio en la señal en función del tiempo se debe al ingreso el ARu a través de la matriz porosa, aumentando la intensidad de la señal conforme aumenta la concentración de la sonda dentro de los poros. A su vez, se observa un desplazamiento del pico anódico hacia un potencial más negativo, indicando que se trata de un proceso de adsorción del ARu dentro de los poros. Dicha interacción se podría explicar como consecuencia de una interacción

4.3. Caso de estudio: ferroceno metanol

electrostática sonda-pared, generando una señal «mixta» con dos contribuciones, la del ARu libre en solución o libre dentro de los poros y la del adsorbido en las paredes de la película mesoporosa, esto se pone de manifiesto en los voltágrafos de la figura 4.5a.



a. Ingreso de ARu 10 mM en una SF. La cantidad de ciclo aumenta del gris claro al negro.
b. Voltágrafos donde se compara la señal en Au (—), en una SF (—) y en una SF luego de retirar la solución de ARu(—).

Figura 4.5: Solución de ARu 10 mM en KCl 100 mM a pH = 5,5. En (a) se ve como aumenta la señal mientras la sonda ingresa en la estructura porosa, en (b) se comparan los voltágrafos en un SF antes y después de retirar la sonda de la solución contra la respuesta en un electrodo de Au desnudo.

Con el objetivo de discriminar ambas contribuciones se realizó el siguiente experimento. Una vez alcanzada la intensidad de pico máxima, se retira de la celda la solución con la sonda y se reemplaza por solución que contiene únicamente electrolito soporte. De esta forma, de existir señal, solo tendría sentido si la misma proviene del ARu retenido en la película mesoporosa. El gráfico de la figura 4.5b muestra los resultados de dicho experimento. El mismo contiene tres voltágrafos; el de color rojo corresponde a la respuesta de ARu en un electrodo de Au desnudo; la curva de color verde a la señal de una película en solución de ARu; y la curva azul es el resultado de intercambiar la solución con la sonda por solución con electrolito soporte únicamente. Esta última curva tiene la forma característica que presentan las sondas adsorbidas, matrices con sitios redox «anclados»¹⁸⁰ (como los que presentan los polímeros conductores) o los polímeros funcionalizados con compuestos electroactivos,^{109,181} donde la separación de potencial entre los picos catódicos y anódicos es menor que 60 mV, $\Delta E < 60 \text{ mV}$.⁸²

Sin duda, bajo estas condiciones de contorno, este es el caso más interesante de los tres expuestos y el más provechoso para estudiar propiedades físicas y químicas de los sistemas porosos. Los próximos apartados se centrarán en determinar variables de los sistemas mesoporosos y estudiar los fenómenos de transporte que allí ocurren.

4.3. Caso de estudio: ferroceno metanol

Los resultados preliminares de la respuesta electroquímica del ferroceno metanol ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{OFe,FcOH}$) en las SF ya fueron presentados en la sección 3.4.4, pág. 73 del capítulo 3. Sin embargo, en dicha sección, la discusión se centró en el análisis de las PDM y cómo cambia la accesibilidad al electrodo en función de

4. Electroquímica en películas delgadas mesoporosas

los distintos tratamientos de condensación posdepósito. En esta sección, se vuelven a discutir estos mismos resultados, pero ahora en términos de fenómenos de transporte y modelos válidos aplicables al cálculo de coeficientes de difusión del FcOH en las PDM.

4.3.1. En sistemas mesoporosos calcinados

Según los resultados de FTIR y EPA, en los sistemas calcinados, aquellos en los que se eliminó el surfactante sometiendo las películas a 350 °C, la red nanoporosa está más accesible y mejor interconectada que aquellos que no fueron calcinados (ver capítulo 3). En el voltagrama de la figura 4.6 se muestra cualitativamente que la accesibilidad de FcOH sobre SF calcinadas es alta, presentando una comportamiento similar al de un electrodo de Au desnudo.

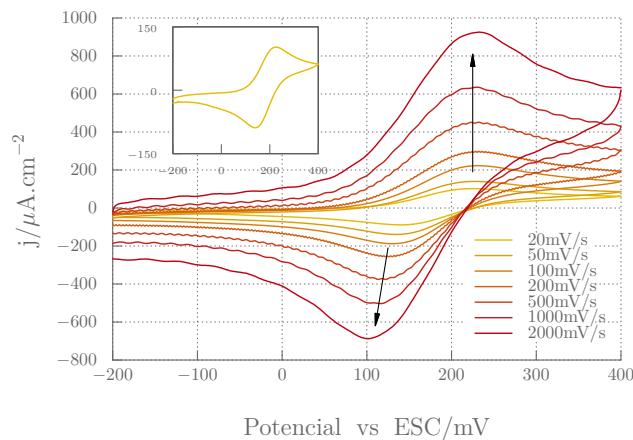


Figura 4.6: Voltagramas de SF calcinadas tomados a diferentes velocidades de barrido para FeOH 1 mM en solución de KCl 100 mM. En el recuadro se amplia la VC para una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} .

Se colocó una solución de FeOH 1 mM y se realizaron una serie de voltametrías a diferentes velocidades de barrido, con el propósito de estimar el coeficiente de difusión. En la figura 4.7, donde se grafica la intensidad de pico (i_p) en función de la velocidad de barrido (ν), se observa que $i_p \propto \nu^{1/2}$, lo que indica que se trata de un proceso controlado por difusión. Ahora bien, esta difusión tiene dos contribuciones, una de la sonda en solución y otra de la sonda dentro de los poros. Por lo tanto se calcula un coeficiente aparente que contempla ambas contribuciones. Se puede, en principio aplicar el modelo de Randles-Sevcik (ec. 4.3) el cual supone un coeficiente de difusión independiente del potencial, que la sonda no interactúa con la matriz y que la intensidad de corriente solo depende de la concentración de la sonda, de la difusión y de la velocidad de barrido. En base a este modelo se calculó el coeficiente de difusión aparente (D_{ap}) arrojando un valor de $D_{ap}=6,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. De acuerdo a la literatura, un coeficiente de difusión $D \approx 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ es un valor típico para moléculas en soluciones acuosas.^{168, 182} En particular Longinotti y col.¹⁸³ estiman el coeficiente del FcOH en $D=7,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. De estas comparaciones se puede concluir que la difusión del FcOH dentro de SF calcinadas tiene un comportamiento similar al que presenta que en solución.

4.3. Caso de estudio: ferroceno metanol

$$D_{ap} = \frac{RT}{nF\nu} \left(\frac{i_p}{0,4463FAC} \right)^2 \quad (4.3)$$

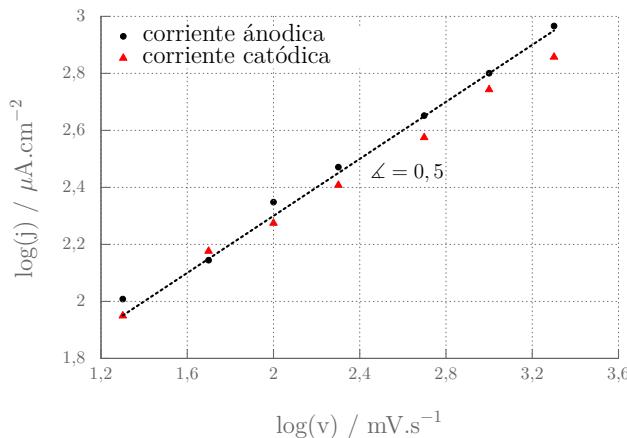


Figura 4.7: Intensidad de pico en función de la velocidad de barrido. Se observa que i_p es proporcional a $\nu^{1/2}$, indicando que se trata de un transporte controlado por difusión semiinfinita.

4.3.2. En sistemas mesoporoso sintetizados a baja temperatura

Se exponen en la figura 4.8 los voltágrafos resultado de colocar FcOH (1, 5 y 10 mM) utilizando como electrodo SF condensada y extraída a 130 °C por el método de alto vacío.

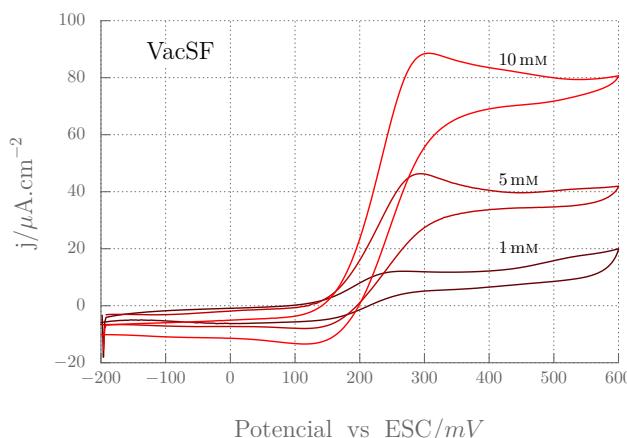


Figura 4.8: Voltágrafos de SF sintetizada por el método de alto vacío para FcOH 1, 5 y 10 mM en solución de KCl 100 mM tomados a una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹. Se observa que se alcanza una corriente límite (i_l) para cada una de las concentraciones de la sonda.

Aunque las mediciones se realizaron bajo las mismas condiciones, en este caso se observa una respuesta diferente que en el caso de las SF calcinadas, su-

4. Electroquímica en películas delgadas mesoporosas

giriendo que la difusión se encuentra disminuida a través estos sistemas porosos. La forma de la curva de los voltámetros de la figura 4.8 remite a una típica respuesta para sistemas en equilibrio, formando un gradiente de concentración a lo largo de la sección de la película y alcanzando una corriente límite i_l . La forma de calcular el coeficiente de difusión en estos sistemas es mediante la ecuación 4.4, donde se calcula D a partir de i_l , de la diferencia de concentración entre las cercanías del electrodo ($C_{x=0}$) y el seno de la solución C_s , el área del electrodo (A) y el espesor de la película (L).

$$i_l = \frac{nFAD(C_s - C_{x=0})}{L} \quad (4.4)$$

Para una película de 200 nm D resultó ser de $2,5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, tres órdenes de magnitud menor que en SF calcinadas ($D_{ap}=6,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y comparable con los coeficiente de difusión reportados para las permeación de sondas a través de películas poliméricas.¹⁸⁴ Dicho valor sugiere que la difusión se encuentra muy impedida en estas películas, lo cual se puede atribuir a que son sistemas con una red porosa más cerrada.

4.4. Caso de estudio: Ru(NH₃)₆Cl₃

4.4.1. Capacidad de preconcentración

Una vez demostrada la adsorción ARu de las PDM, se llevaron a cabo una serie de experimentos adsorbiendo la sonda partiendo de distintas concentraciones en solución, con el objetivo de determinar la capacidad de adsorción de las películas. La metodología es la misma que se aplicó en el experimento de la figura 4.5b. Se utiliza un electrodo recubierto con la SF, se miden repetidas voltametrías cíclicas hasta alcanzar el máximo de adsorción, lo cual ocurre cuando dos o más voltámetros consecutivos son equivalentes. Una vez alcanzado este punto, se retira la solución con la sonda y se reemplaza con una nueva solución que sólo contienen electrolito soporte (KCl 100 mM). Se realiza entonces una nueva voltametría cíclica. Los resultados están expuestos en los voltámetros de la figura 4.9, donde se ha llevado a cabo un barrido de concentraciones desde 10^{-2} M hasta 10^{-5} M . Cabe destacar que a concentraciones por debajo de $60 \mu\text{M}$ (con un área geométrica de 1 mm) la sonda ya no es detectada en un electrodo de Au desnudo, mientras que sobre una PDM se observa una señal intensa. Esto sugiere que la sonda catiónica se preconcetrata fuertemente en sistemas SF.

Se puede calcular la concentración dentro de la PDM, es decir la concentración adsorbida de ARu, de acuerdo a la ecuación 4.5. La concentración dentro de los poros es representada por C , Q es la carga eléctrica, F la constante de Faraday, A el área del electrodo y d el espesor de la película, la cual fue medida previamente por las técnicas explicadas en el capítulo 2, ya sea EPA o FIB.

$$C = \frac{Q}{FAd} \quad (4.5)$$

Q es igual a la integral de la corriente en el tiempo. Se puede desarrollar dicha igualdad y resolver como la integral definida entre dos valores de potencial para una velocidad de barrido constante, tal como se expone en la ecuación 4.6. Por

4.4. Caso de estudio: Ru(NH₃)₆Cl₃

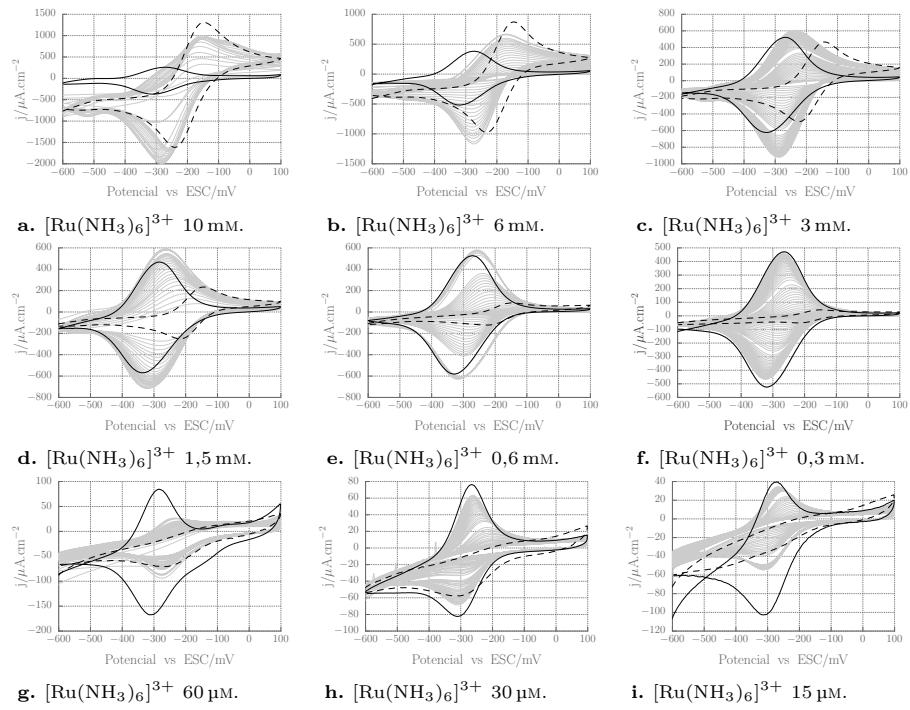


Figura 4.9: Adsorción de ARu en PDM a diferentes concentraciones de la sonda. Los voltágrafos grises (—) indican el ingreso de la sonda en la red nanoporosa, los de línea sólida (—) corresponden a la sonda adsorbida en solución con electrolito soporte únicamente y los voltágrafos de línea punteada (- -) son la respuesta en electrodos de Au desnudo. Todos los voltágrafos fueron medidos a 50 mV s⁻¹ en solución de KCl 100 mM.

lo tanto, de cada voltágrafo de la figura 4.9, se puede extraer el valor de Q , ya sea para la corriente anódica como para la catódica.

$$Q = \int i dt = \int i \frac{dt}{dE} dE = \int i \frac{1}{v} dE = \frac{1}{v} \int_{E_i}^{E_f} i dE \quad (4.6)$$

Una vez obtenidos estos valores, se puede construir una isoterma de adsorción a T=25 °C (figura 4.10). De esta curva se obtiene una relación analítica entre la concentración de ARu dentro de la PDM y la concentración de ARu que colocamos inicialmente. La isoterma resultante se corresponde con una isoterma de Langmuir donde la cantidad adsorbida aumenta hasta alcanzar un valor límite, correspondiente a cubrir la superficie de las PDM por una monocapa, debido a la quimisorción del ARu.¹⁸⁵

Para este tipo de isotermas, el grado de recubrimiento (θ) está determinado por la concentración en solución (C_{sol}) y la constante de equilibrio de la adsorción/desorción (K), relación conocida como ecuación de Langmuir (ec. 4.7). Del ajuste de los datos a dicha ecuación podemos extraer K , la cual para nuestro sistema tiene un valor de $K = 9 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$. Se puede también calcular la concentración de ARu dentro de la película delgada en condiciones de saturación. Para un espesor de película de 200 nm, la concentración de saturación alcanza el valor de $C = 1,1 \text{ M}$.

$$\theta = \frac{KC_{sol}}{KC_{sol} + 1} \quad (4.7)$$

4. Electroquímica en películas delgadas mesoporosas

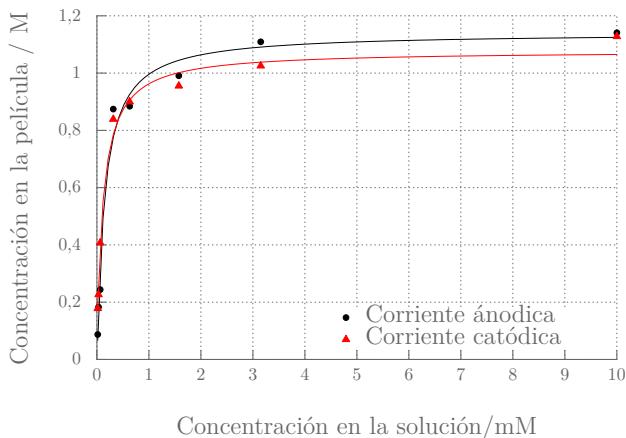


Figura 4.10: Isoterma de Langmuir a $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ donde se grafica la concentración de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ adsorbido en función de la concentración en solución colocada inicialmente.

Si bien ya se han reportado la adsorción de sondas positivas en sistemas similares (p. ej. en el trabajo de Etienne y col.,¹⁶⁷ donde adsorbe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en una película de sílice mesoporosa sobre ITO a $\text{pH}=4,1$) no se ha reportado, hasta la fecha, cálculos de concentraciones dentro de las películas delgadas.

4.4.2. Mecanismo de transporte de carga

Como ya se demostró anteriormente, el sistema adsorbe la sonda positivamente cargada sobre las paredes de la película delgada formando una monocapa. Se genera entonces, un par iónico entre el ARu, de carga positiva (+2 o +3 dependiendo del estado de oxidación), y los silanoatos de las paredes del mesoporoso, cuya carga es negativa al pH al cual se realiza la medición ($\text{pH}=5,5$). Los sitios redox (ϕ^e) están parcial o totalmente inmovilizados, sugiriendo que el mecanismo de transferencia de carga es el que se produce a través de saltos electrónicos entre los sitios redox, o como se lo conoce mas comúnmente en inglés, *electron hopping*.^{109, 181, 186}

Si se supone nanoporos esféricos, monodispersos y distribuidos uniformemente en la película (consultar capítulo 3), se puede estimar la cantidad ARu por poro según la ecuación 4.8. Para ello se multiplica la concentración de ARu adsorbido (C), por la fracción porosa (F_p), por el volumen de un sólo poro (V_{poro}) y por el número de Avogrado (N_A) para calcular el número de moléculas. Y, a su vez, como se encuentran adsorbidos, se puede dividir por la superficie del poro (S_{poro}) de forma de obtener el número de sitios redox por unidad de volumen. Finalmente, tomando la raíz cuadrada de la inversa se calcula la distancia promedio entre dos sitios redox (d_{ϕ^e}). Teniendo en cuenta una concentración de

$$d_{\phi^e} = 2 \sqrt{\frac{S_{\text{poro}}}{\pi V_{\text{poro}} N_A C F_p}} \quad (4.8)$$

saturación de 1,1 M en una película de 200 nm con una porosidad $F_p = 35\%$, la distancia promedio entre sitios redox resulta de $d_{\phi^e} = 1,25\text{ nm}$. Esta estimación (aún con los suposiciones de poros esféricos e idénticos) es compatible con el modelo de *electron hopping* propuestos y con la concentración ya calculada. Un

4.4. Caso de estudio: Ru(NH₃)₆Cl₃

valor muy grande, p. ej. $d_{\phi^e} > 15$ nm sería un indicador de que, o bien la película no está saturada o bien los sitios redox están muy lejos para que ocurra la trasferencia electrónica entre ellos, mientras que un valor de d_{ϕ^e} muy pequeño, sería comparable con el radio de la sonda y se solaparían los sitios redox, (para $d_{\phi^e} < r_{\phi^e}$).

En el esquema de la figura 4.11 se ejemplifica el mecanismo propuesto. Se puede, entonces, calcular el coeficiente de difusión D_e para la transferencia electrónica. Se abarcó el cálculo de éste parámetro desde dos enfoques diferentes, uno haciendo uso de voltametrías cíclicas (CV) a distintas velocidades de barrido y otro utilizando la técnica de voltametría de corriente alterna (VCA). Los detalles experimentales para ambas técnicas fueron explicados en la sección 2.4, pág. 37.

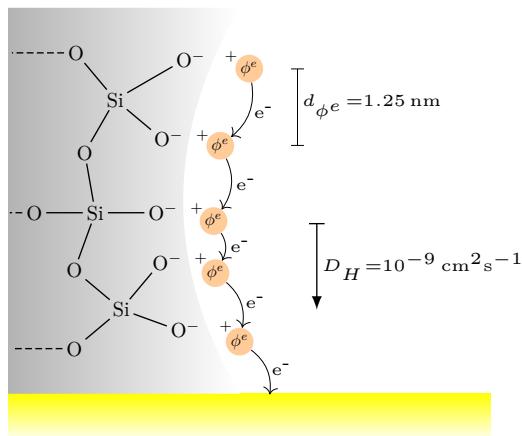


Figura 4.11: Diagrama en el cual se ejemplifica el mecanismo de trasferencia y transporte de carga mediante saltos electrónicos o *electron hopping*.

Calculo de D_e mediante VC

De acuerdo al trabajo de Tagliazucchi y Calvo¹⁸⁷ donde se calcula el coeficiente de difusión para un complejo de osmio adsorbido en un polímero, es posible, a partir del tiempo de difusión característico, τ_D , calcular el D_e según la ecuación 4.9, donde d es el espesor de la película.

$$\tau_D = \frac{d^2}{2 D_e} \quad (4.9)$$

A su vez, se puede determinar la velocidad de barrido característica, ν_D , para la cual la capa de difusión alcanza la interfase de la solución. Para ello se hace uso de la ecuación 4.10 donde F es la constante de Faraday, T la temperatura y R la constante universal de los gases.

$$\nu_D = \frac{RT}{\tau_D F} \quad (4.10)$$

Es en esta velocidad característica, donde la respuesta del potencial cambia, de un comportamiento de difusión en capa delgada a un comportamiento de

4. Electroquímica en películas delgadas mesoporosas

difusión en un plano semiinfinito. Para determinar ν_D se tomaron VCs de ARu sobre SF a distintas velocidades de barrido, desde 50 mV s^{-1} a 50 V s^{-1} . Luego se graficó el desplazamiento de potencial de pico por un lado, y la intensidad de pico por otro, ambas variables en función de la velocidades de barrido (gráficos 4.12 y 4.13a respectivamente).

En La figura 4.12 se indica mediante flechas rojas la velocidad característica donde, aparentemente, la transferencia de carga se produce más rápidamente que el transporte de la misma. Sin embargo, el procesos de transferencia de carga enmascara la separación de picos y, por lo tanto, sería impreciso establecer un valor de ν_D de este gráfico.

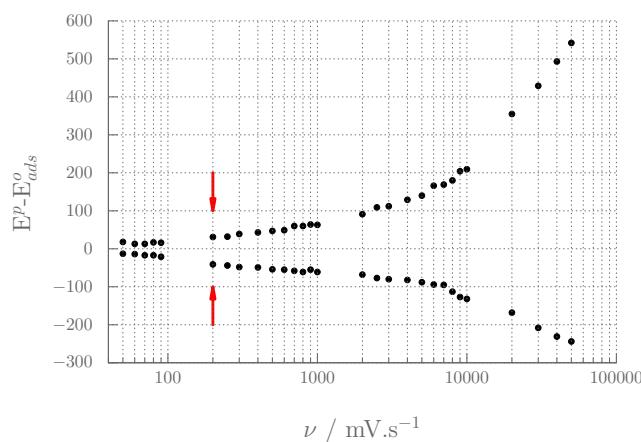
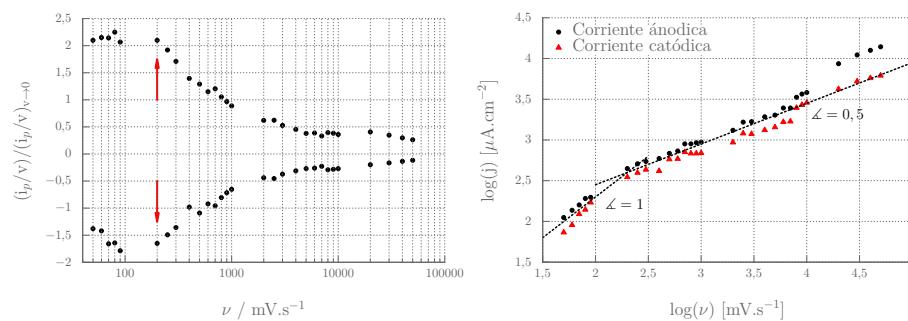


Figura 4.12: Desplazamiento de los potenciales en función de la velocidad de barrido. Las flechas rojas indican la velocidad característica para el cambio de régimen, de capa delgada a control difusional.



a. Intensidad de pico en función de la velocidad de barrido. Lbas flechas rojas indican la velocidad característica para el cambio de régimen.

b. $\log(i_p)$ vs $\log(\nu)$ para determinar el cambio de régimen.

Figura 4.13: Gráficos para determinar ν_D , en a) marcada con flechas rojas donde es más sencillo de determinar debido a la independencia del potencial; en b) mediante el cambio en la pendiente de régimen en capa delgada ($i_p \propto \nu$) a régimen controlado por difusión ($i_p \propto \nu^{1/2}$).

En el gráfico 4.13a se representa la corriente de pico en función de la velocidad de barrido. Para una velocidad $\nu \approx \nu_D$ se observa una transición de régimen de difusión en capa delgada ($i_p \propto \nu$) a régimen controlado por difusión semiinfinita($i_p \propto \nu^{1/2}$). Este gráfico permite estimar con menor interferencia el

4.4. Caso de estudio: Ru(NH₃)₆Cl₃

cambio de régimen y por lo tanto la ν_D , la cual se ha identificado en el gráfico con flechas rojas. En la figura 4.13b donde se graficó log(i_p) vs log(ν) se hace evidente el cambio de régimen difusión acotada (pendiente=1) a difusión semiinfinita (pendiente=0.5).

Una vez que obtenemos el valor de ν_D se combinan las ecuaciones 4.9 y 4.10 para obtener finalmente el valor del coeficiente de difusión de saltos electrónicos entre sitios redox, D_e (ecuación 4.11). Para nuestro sistema, con esta metodología resultó $D_e = 1,6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$, tres ordenes de magnitud menor que para una sonda típica, libre, en solución acuosa ($D \approx 10^{-6}$).

$$D_e = \frac{d^2 \nu_D F}{2RT} \quad (4.11)$$

Calculo de D_e mediante AVC

El segundo enfoque que se utilizó para calcular D_e fue mediante el uso de la técnica de voltametría de corriente alterna (ACV). Esta técnica es muy útil para el estudio de parámetros cinéticos en sistemas reversibles. Permite fácilmente, para pequeñas perturbaciones, discriminar la componente de corriente continua de la de corriente alterna en función del potencial aplicado. Los voltágrafos de la figura 4.14 muestran la respuesta de una SF cargada con ARu. Se aplicó una perturbación de 10 mV a una frecuencia de 1 y 2 Hz.

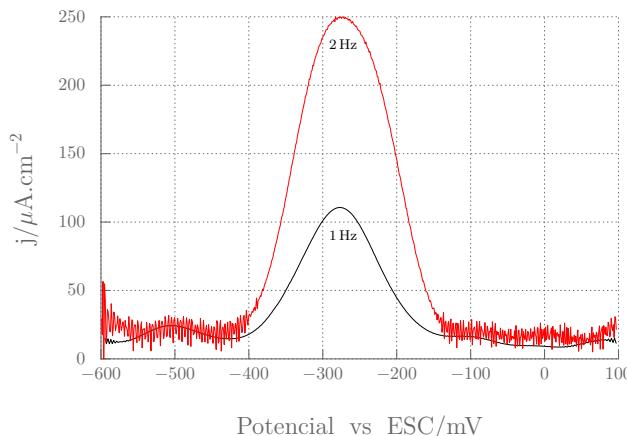


Figura 4.14: Voltametría de corriente alterna para una película satura con ARu. Se aplicó una perturbación de 10mV y una frecuencia de 1 y 2 Hz en solución de KCl 100 mM usando como referencia ESC.

El desarrollo de descomponer y combinar las ecuaciones para las componentes de corriente alterna y directa en función de campo eléctrico, deriva en una ecuación que nos permite calcular el coeficiente de difusión,⁸² el cual dió como resultado $D_e = 4,5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$.

$$D_e = \sqrt{\frac{i_p 4RT}{n^2 F^2 A C \Delta E \omega^{1/2}}} \quad (4.12)$$

Resulta interesante remarcar las diferencias de ambos métodos. El primero se basa en calcular la velocidad de barrido característica para el espesor de una película delgada. El segundo utiliza el dato de la concentración de adsorbato para

4. Electroquímica en películas delgadas mesoporosas

estimar el coeficiente de difusión mediante la técnica de ACV. Ambos métodos, estiman el valor de D_e desde diferentes aproximaciones, dando un valor de D_e comparable y dentro del mismo orden de magnitud ($10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) validando el modelo que se propuso para el sistema estudiado.

4.4.3. Simulaciones por elementos finitos

A partir de la experiencia acumulada, y en base al modelo propuesto sobre el trasporte de carga para estos sistemas preconcentradores, se planteó la posibilidad de utilizarlos como mediadores electroquímicos. La mediación en sistemas análogos, basados en polímeros con complejos electroactivos, es bien conocida.^{180, 184} Por lo tanto, para determinar si son sistemas con la capacidad de transportar la carga de una sonda electroquímica (ya sea neutra, positiva o negativa), desde la interfase mesoporoso-solución hasta el electrodo, se diseño un experimento de mediación electroquímica. El mismo consintió en cargar una SF completamente de ARu, retirar la solución y colocar una solución con FcOH en electrolito soporte, KCl 100 mM. El voltágrafo de la figura 4.15 muestra la respuesta que se obtuvo de este experimento (negro) y se compara, en el mismo gráfico, con un voltágrafo de FcOH en una SF no cargada (gris) y en un electrodo de Au desnudo (punteado).

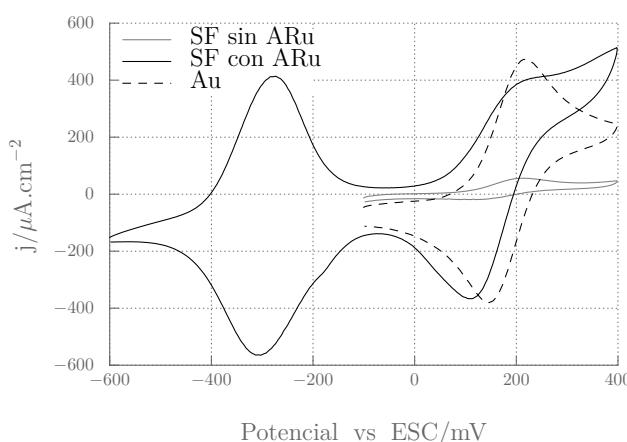


Figura 4.15: Mediciones electroquímicas de FcOH 5 mM en solución de KCl 100 mM sobre un electrodo de Au desnudo (—), sobre una SF (—) y sobre una SF con ARu adsorbido (—).

Allí se observa que la señal del FcOH es de una intensidad comparable con la que la que se obtiene en un electrodo de Au desnudo. Se desprenden a partir de estos resultados dos hipótesis. Que la señal del FcOH se debe a una mediación electroquímica entre el ARu y el electrodo, o bien que el FcOH está permeando a través de la película por algún cambio debido a la adsorción del ARu en la película. Cabe destacar que la señal del FcOH en la película cargada de ARu es mucho mas intensa que la que corresponde a colocar FcOH en una SF sin ARu (voltágramas negro y gris respectivamente).

Para poder discriminar e interpretar cual es el proceso que está dando origen a la señal, se recurrió a experimentos de simulación. Se trabajó en conjunto con el Dr. Mario Tagliazucchi del Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE) haciendo simulaciones por elementos

4.4. Caso de estudio: Ru(NH₃)₆Cl₃

finitos con el programa *COMSOL Multiphysics*[®].

Se utilizó un modelo el cual considera un electrodo recubierto con una película delgada 200 nm saturada de [Ru(NH₃)₆]³⁺ en una concentración de 1 M. Para una descripción detallada de los parámetros utilizados se pueden consultar en la sección 2.4.3, pág. 40.

La primera simulación (figura 4.16) tiene en cuenta dos sondas, una adsorbida y otra libre en solución (en los caso experimentales presentados ARu y FcOH respectivamente), y se varía la diferencia del potencial de reducción estándar entre ambas sondas, ΔE° . El objetivo de esta simulación es establecer alguna valor límite de ΔE° a partir del cual la mediación es posible.

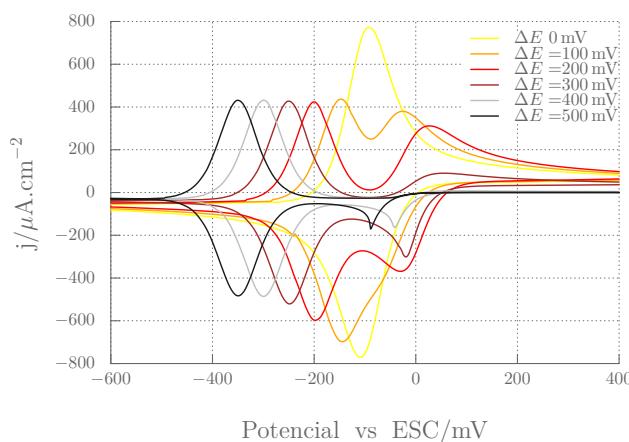


Figura 4.16: Simulación por elementos finitos del voltágrafo para la mediación entre una sonda en solución y una SF con ARu 1 mM. En el eje de la abscisas se coloca la diferencia de potencial estándar para cada una de las sondas con ESC.

Del análisis de la simulación se desprende que la mediación electroquímica es posible. Sin embargo para $\Delta E^\circ > 300$ mV la intensidad de la sonda en solución disminuye sensiblemente y para una separación de más de 400 mV es prácticamente nula. Debe existir un mínimo solapamiento entre los potenciales de reducción/oxidación de ambas especies, de modo tal que una fracción de la población de los sitios redox anclados en la película puedan transferir o recibir la carga, de la sonda en la solución en la interfase película-solución al electrodo de Au.

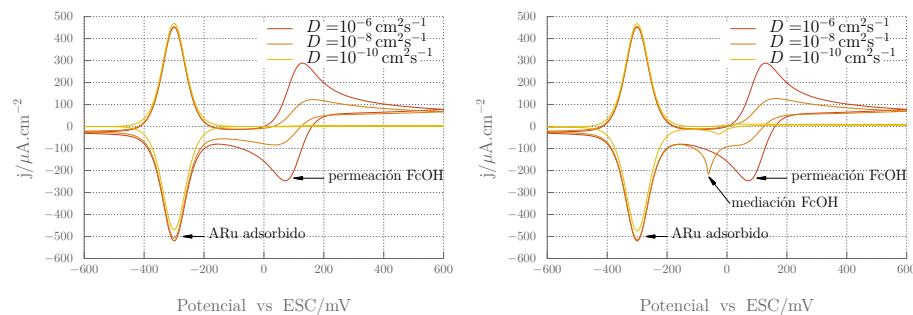
En experimentos de laboratorio (consultar sección 5.3.1, pág. 117), la separación de potenciales estándar del ARu y del FcOH es de aproximadamente 400 mV para medidas independiente y sobre electrodos de Au. Por lo tanto, es de esperar que la señal observada para el FcOH en la figura 4.15 se trate de un proceso de permeación y no de mediación.

Se realizaron dos nuevas simulaciones, ahora permitiendo que ocurran, simultáneamente, los procesos de mediación y permeación. Los parámetros variables fueron el coeficiente de difusión del FcOH dentro de la película, D_{Fc} y la constante para la reacción de mediación redox, k . En el gráfico 4.17a, la mediación no es posible por una imposición propia de la simulación, donde $k=0$. Allí se observa que la permeación ocurre para $D_{Fc} \gtrsim 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ y a partir de $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ llega a un valor límite para el cual la respuesta se mantiene constante.

4. Electroquímica en películas delgadas mesoporosas

En el caso de hacer simulaciones que permitan la mediación redox, asignando una valor $k = 1000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la constante cinética de intercambio electrónico para la mediación, se pone de manifiesto que la permeación es el proceso dominante para valores de $D_{Fc} \gtrsim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ y que, si bien es pobre, la mediación redox se dá para valores de $D_{Fc} \lesssim 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$. Valores de este orden de magnitud fueron reportados por Audebert y col. para sistemas similares¹⁸⁶.

En la sección 4.3 se calculó el coeficiente de difusión del FcOH utilizando los sistemas fabricados a bajas temperaturas por el método de alto vacío, el cual resultó ser $D_{Fc} = 2,5 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Bajo estas condiciones, deberíamos observar en los resultados experimentales, de acuerdo a las simulaciones, ambos fenómenos, mediación redox y permeación.



a. Simulación de permeación y mediación con $k = 0 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

b. Simulación de permeación y mediación con $k = 1000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Figura 4.17: Simulaciones de permeación y mediación redox para una PDM de 200 nm de espesor cargada de ARu 1 M. Se simularon para dos constantes de mediación, $k = 0$ y $k = 1000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ variando el coeficiente de difusión del FcOH dentro las películas.

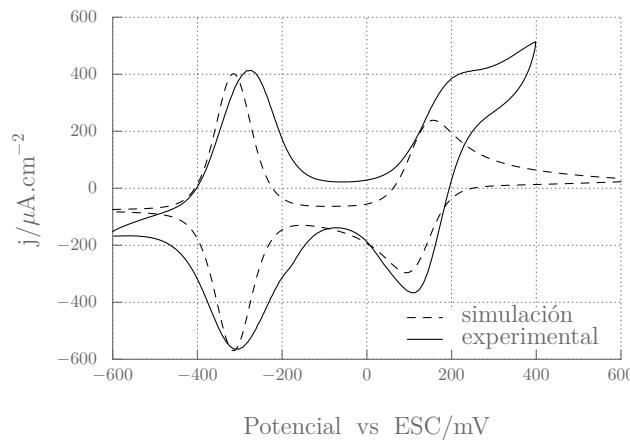


Figura 4.18: Comparación entre resultados experimentales y de simulación. Los parámetros de la simulación fueron $k = 1000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $D_{Fc} = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ con FcOH 5 mM en un PDM con ARu adsorbido 1 M. El experimento de laboratorio fue realizado con las mismas concentraciones para ambas sondas.

4.4. Caso de estudio: Ru(NH₃)₆Cl₃

Con las simulaciones que se han realizado y, comparando en un mismo gráfico, los experimentos simulados con los experimentos realizados en el laboratorio (figura 4.18), se puede interpretar cuál es el fenómeno de transporte de carga/masa dominante en los sistemas estudiados. Resulta evidente que sólo el fenómeno de permeación es el dominante, sugiriendo un cambio en el coeficiente de difusión del FcOH, de $D_{Fc} = 2,5 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ a, por lo menos, $D_{Fc} = 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$, el cual es un valor más próximo al calculado para sistemas calcinados, $D_{Fc} = 6,1 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (ver sección 4.3, pág. 83).

La interpretación de estos resultados es que los sistemas porosos, condensados y extraídos a baja temperatura, van cambiando su estructura a medida que el ARu se adsorbe en su superficie de los poros, permitiendo, luego que el FcOH difunda más libremente hacia el electrodo, de forma similar a lo observado para sistemas calcinados. Como veremos en la próxima sección esto responde a un proceso de disolución de la sílice catalizado por la adsorción de [Ru(NH₃)₆]³⁺.

4.4.4. Estabilidad de las películas delgadas mesoporosas de SiO₂

Como ya se ha demostrado, al poner en contacto una solución de ARu sobre una SF, la película se va cargando con la sonda hasta alcanzar la saturación. Es de esperar que la carga dentro de la película se mantenga constante y que, a partir del voltágrafo de máxima adsorción las sucesivas voltametrías sean equivalentes.

Sin embargo, no es así, y al ciclar constantemente el sistema se obtienen voltágrafos como el presentado en la figura 4.19, experimento donde se adsorbió ARu 1 mM. Se observa que la película se va cargando conforme aumenta el número de ciclos, y adsorbe cada vez más ARu hasta llegar a un valor máximo de adsorción, indicado por la curva azul. Si se continúa ciclando el sistema el mismo evoluciona hasta la curva roja, la cual coincide con un voltágrafo para ARu medido sobre un electrodo de Au desnudo. Esto sugiere que las SF se disuelven luego de hacer algunos ciclos de VC.

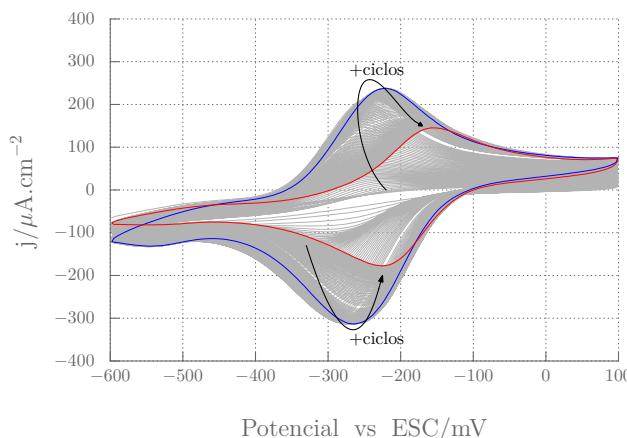


Figura 4.19: Ciclos sucesivos de VCs para ARu 1 mM en solución de KCl 100 mM. Se observa aquí como se carga para luego recuperar la señal de un electrodo de Au desnudo, debido a la disolución de la SF.

4. Electroquímica en películas delgadas mesoporosas

Si bien estamos en un pH (5,5) donde la disolución de las SF debería ser mínima o nula, las mismas parecen disolverse con bastante facilidad, mostrando siempre el comportamiento del voltágrafo de la figura 4.19, independientemente del tratamientos posdepósito o de la concentración de la sonda utilizada. De estas observaciones surgió la disyuntiva de que, si la disolución se debe al pH, a la sonda o al potencial aplicado. Se han aislado estas variables dejando sumergidas las SF en solución con electrolito soporte (KCl 100 mM), con y sin ARu durante varios días y no se ha observado disolución alguna de las PDM. Tampoco se ha observado disolución cuando se utilizan sondas neutras o negativas, como FeCN, hidroquinona o FcOH. En resumen, las SF sólo se disuelven cuando se realizan VCs consecutivas con solución de ARu .

En la figura 4.20 se graficó la razón entre la intensidad de pico de un electrodo recubierto con SF y uno desnudo para tres concentraciones de ARu distintas. En estos gráficos se puede fácilmente visualizar la capacidad de preconcentrar y la cantidad de ciclos antes de la disolución. Se pueden dividir en tres zonas, I) zona de carga, II) zona de máxima adsorción y III) zona de disolución o de perdida de la estructura. Todas las medidas que se hicieron en este trabajo fueron realizadas dentro de la zona II, asegurándose la máxima adsorción del ARu .

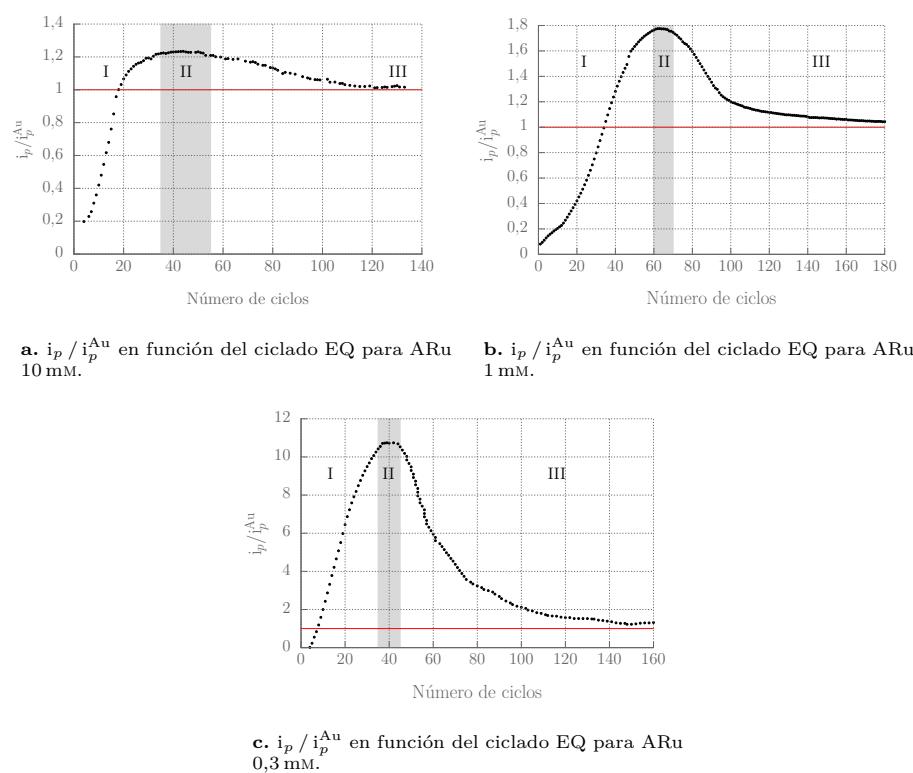


Figura 4.20: Razón entre la intensidad de pico catódica para ARu de un electrodo recubierto con PDM y uno sin recubrir, la línea roja indica cuando $i_p / i_p^{\text{Au}} = 1$. Cabe destacar que al disminuir la concentración de ARu en solución aumenta el poder preconcentrador. Zona I: adsorción, zona II: máxima preconcentración, zona III: disolución.

4.5. Transporte en PDM mixtas Zr/Si

Al ingresar y adsorberse el ARu se produce, por cada ciclo de mediación, una migración de iones y contraíones desde y hacia la película, debido a los cambios de estado de oxidación de la sonda por el potencial aplicado, y a la necesidad de compensar la carga. Se puede hacer una analogía con los sistemas de redox poliméricos, en los cuales al colocarlos en una solución con electrolitos se produce un cambio de volumen, denominado *swelling*, debido al ingreso de los mismos.¹⁸⁰ En estos sistemas formados por óxidos inorgánicos, más rígidos, el cambio en el volumen es mínimo,¹⁰⁶ sin embargo la migración de los iones y contraíones parece provocar cambios irreversibles en la estructura del mesoporoso que llevan, finalmente, al colapso de la estructura.

4.5. Transporte en PDM mixtas Zr/Si

Con la intención de evitar la disolución descrita en la sección anterior y mejorar la resistencia química y mecánica de los sensores, se prepararon películas delgadas silicio incorporando una pequeña cantidad de circonio, las cuales llamaremos SZF. Se conoce que el Zr(IV) es capaz de estabilizar al Si(IV) en medio alcalino,³¹ de esta forma se espera obtener películas delgadas estables durante las mediciones EQ, sin perder la exclusión de iones ni la química superficial que ofrece las películas de SiO_2 . Son muchos los trabajos en la literatura en los cuales depositan películas mesoporosas de ZrO_2 puras, mixtas con TiO_2 , con SiO_2 , e incluso con VO_x .^{26, 29, 31, 40, 188, 189} En este trabajo se utilizó un sol de relación Si/Zr 9:1 de forma de evitar la segregación de fases.³¹ Se estructuraron los poros con Pluronic F127 y se depositaron las películas sobre electrodos de Au y obleas de silicio (consultar sección 2.1.1 para los detalles de la preparación y depósitos del sol). Para la condensación y extracción se eligió el método de alto vacío (en lugar de la clásica calcinación), el cual se desarrolló y se estudiaron los resultados extensamente en este mismo trabajo (ver capítulo 3).

En los trabajos de Soler-Illia y col.³¹ y de Crepaldi y col.,²⁶ los autores concluyen, entre otras cosas, que las SZF sufren menor deterioro a los tratamientos térmicos, y sugieren que presentan mejor resistencia a entornos ácidos y básicos respecto de sus homólogas, las películas hechas de óxido de silicio exclusivamente. Manzini y col.¹⁸⁸ también reportaron la fuerte resistencia mecánica de las películas de ZrO_2 mesoporosas frente a la radiación ionizante.

4.5.1. Exclusión

Al introducir Zr en las películas delgadas se espera un corrimiento del IEP hacia un pH mayor.¹⁶¹ Sin embargo al incluir solo un núcleo metálico de Zr cada diez de Si, esperamos mantener un IEP más próximo al del SiO_2 y, consecuentemente, observar propiedades similares a las que ya se presentaron para las SF. Se evaluó, en primera instancia, si a pH=5,5 las SZF presentan capacidad de excluir electrostáticamente sondas negativas. El voltágrafo de la figura 4.21 muestra la respuesta del electrodo frente a una solución de FeCN 1 mM y se compara con un electrodo de Au desnudo. Claramente se ve que la sonda imposibilitada de ingresar en la película debido a la carga negativa de las paredes de los poros de las SZF.

4. Electroquímica en películas delgadas mesoporosas

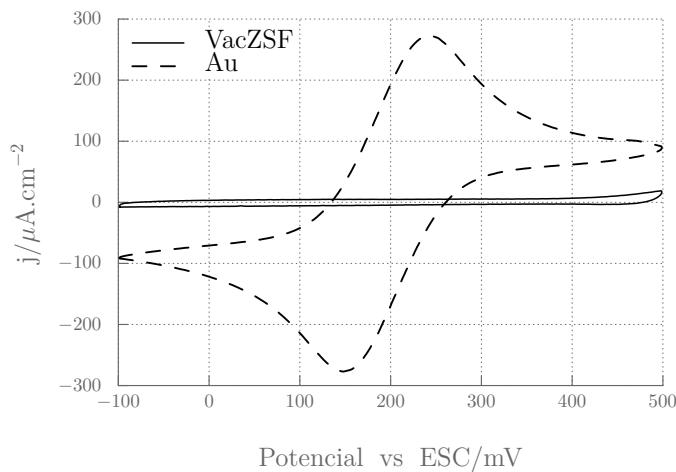


Figura 4.21: Respuesta comparativa de un electrodo de Au recubierto con SZF (sólida) y uno sin recubrir (punteado) frente a una sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/3-$ 1 mM en 0,1 M de KCl utilizando ESC como referencia.

4.5.2. Preconcentración y estabilidad

Para estudiar la capacidad de preconcentrar de las SZF se realizaron los mismos experimentos que para las SF. Se puso en contacto un electrodo recubierto con SZF con solución de ARu de distintas concentraciones. Los resultados se muestran en la figura 4.22.

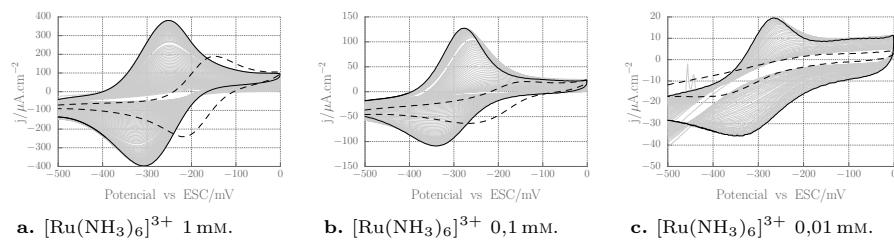


Figura 4.22: Adsorción de ARu en SZF a diferentes concentraciones de la sonda. Los voltágrafos grises (—) indican el ingreso de la sonda en la red nanoporosa, los negros (—) corresponden a la máxima preconcentración y los voltágrafos punteados (- -) son la respuesta en electrodos de Au desnudo. Todos los voltágrafos fueron medidos a 50 mV s^{-1} en solución de KCl 100 mM.

Como se observa dichos voltágrafos, las SZF, al igual que las SF, adsorben y preconcentran fuertemente una sonda positiva como el ARu, incluso a concentraciones tan bajas como $10 \mu\text{M}$. Se hicieron ciclos de VCs para evaluar la estabilidad de las SZF frente a las mediciones EQ y a la migración de iones que se genera en dicho proceso. Se graficó la intensidad de pico relativa a la intensidad en un electrodos de Au desnudo, tal como se hizo para las SF. Aquí se observa que, para ARu 0,1 mM luego de 360 ciclos la intensidad solo disminuyó un 15 %, y, para ARu 1 mM luego de 600 ciclos solo un 20 % (figura 4.23) lo que sugiere que la velocidad de disolución es mucho más lenta que para las películas puras de SiO_2 .

Con el propósito de evaluar la estabilidad de SZF con las SF, se han colocado en la figura 4.24 dos gráficos. El primero, figura 4.24a, compara la intensidad

4.5. Transporte en PDM mixtas Zr/Si

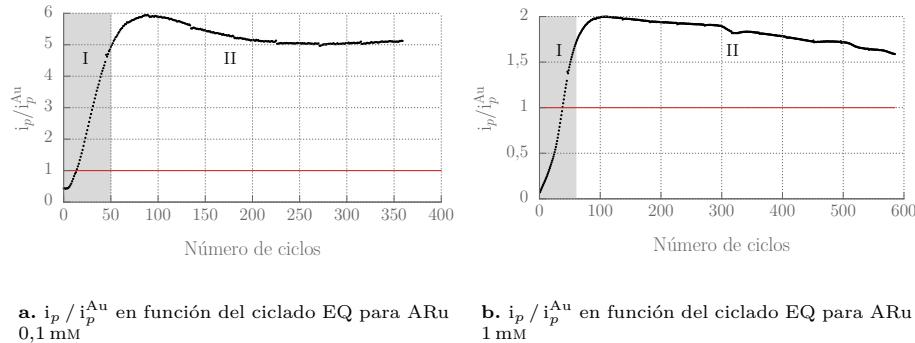


Figura 4.23: Razón entre la intensidad de pico catódica para ARu de un electrodo recubierto con SZF y uno sin recubrir, la línea roja indica cuando la razón = 1. Zona I: zona de carga, zona II: zona de máxima adsorción.

relativa a un electrodo de Au en función de la cantidad de ciclos, tanto para SZF como para SF. Se verifica en ese mismo gráfico la disolución total de las SF luego de unos 100 ciclos, mientras que para las mixtas Zr/Si la señal solo cae un 20 % luego de 600 ciclos. El segundo grafico, figura 4.24b, muestra las voltametrías cíclicas (para ARu sobre SZF) desde el ciclo 180 al 250, donde se puede observar que los voltogramas son prácticamente equivalentes.

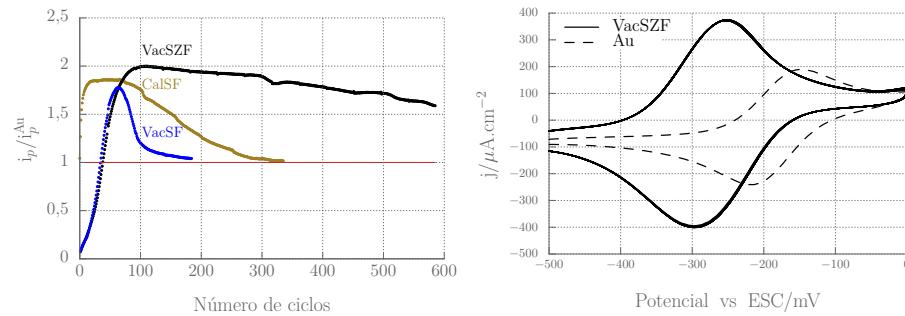


Figura 4.24: Experimentos para evaluar la estabilidad de las películas SZF frente al ciclado electroquímico. (a) Comparación en intensidad con sistemas CalSF y VacSF. (b) Voltágramas consecutivos correspondientes a los ciclos 180 al 250 donde se observa que todos ellos son prácticamente equivalentes.

4.5.3. Funcionalización

En esta sección se exponen los resultados obtenidos al incluir y anclar grupos moleculares dentro de los poros. Realizar dichas funcionalizaciones tiene por objetivo de cambiar la naturaleza química superficial de los poros, de forma de modificar las propiedades permeoselectivas de las películas.

Para obtener resultados sólidos sobre fenómenos de transporte dentro de las películas, que lleven a interpretaciones verosímiles, se necesitan películas en las cuales la estabilidad estructural no esté comprometida.

4. Electroquímica en películas delgadas mesoporosas

En las secciones precedentes se ha demostrado que la incorporación de un 10 % de Zr en la formación de las películas de SiO_2 mejora la estabilidad mecánica y la resistencia química sin perder poder de adsorción, incluso frente a SF calcinadas. Es por ellos que todos los experimentos que se presentan en esta sección fueron realizados sobre películas mesoporosas de $\text{Si}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ sintetizadas por el método de alto vacío.

Las moléculas incorporadas fueron dihexadecilfosfato (DHDP) y 3-amino-propil trietoxisilano (APTES). Dicha elección se fundamentó en trabajos previos donde estudian en detalle la incorporación de estas moléculas, ya sea en películas delgadas mesoporosas de SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 o mixtas.^{29, 171, 172, 190, 191} Hasta ahora no se han reportado en la literatura trabajos donde se incorporen estas funcionalizaciones sobre electrodos recubiertos con películas delgadas mesoporosas mixtas $\text{Zr}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$. Además, los resultados expuestos en esta sección cuenta con el plus de que fueron obtenidos de un único sensor, es decir, que las reacciones de funcionalización se llevaron en electrodos diferentes de un mismo dispositivo. El capítulo que sigue ahonda en los detalle sobre la fabricación de los sensores.

4.5.3.i. Incorporación de DHDP

La funcionalización con DHDP se llevó a cabo adaptando la reacción utilizada por Angelomé.²⁹ Se utilizó DHDP 3 mM en películas delgadas de $\text{Si}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (SZF_3^P). El detalle de las condiciones experimentales se puede consultar en la sección 2.1.4, pág. 22. En su trabajo, Angelomé incorpora DHDP en películas mixtas de $\text{Si}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ y $\text{Si}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$. Se concluye allí que la reacción se trata de una unión débil de complejación superficial entre el fosfonato y el centro metálico, en este caso el Zr. El esquema de la figura 4.25 representa una SZF_3^P luego de ser funcionalizada.

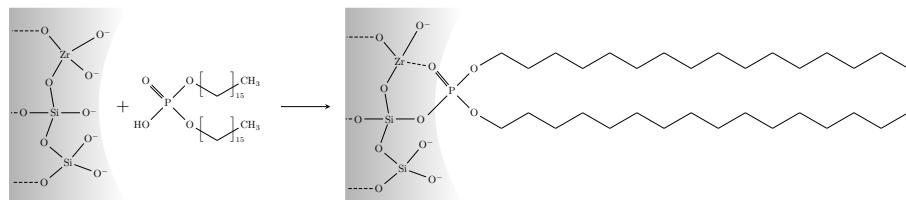
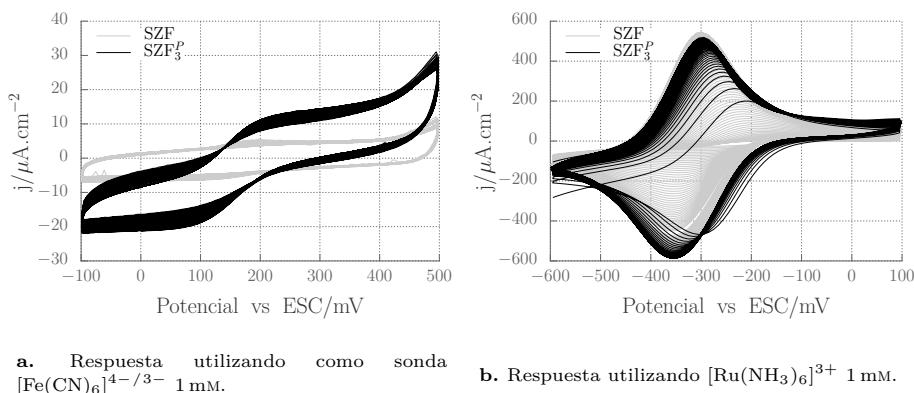


Figura 4.25: Esquema donde se representa la reacción de DHDP con SZF para obtener películas funcionalizadas con DHDP. Figura adaptada de *Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales*. Angelomé P., Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - UBA, 2008.²⁹

Una vez realizada la funcionalización de las películas se llevaron a cabo sobre las mismas mediciones EQ con FeCN y ARu. El resultado se presenta en los voltámetros de la figura 4.26. En el caso del FeCN se observa que luego de llevar a cabo la funcionalización con DHDP, la sonda negativa logra permear hasta la superficie del electrodo, mientras que en las SZF sin funcionalizar dicha sonda quedaba totalmente excluida (figura 4.26a). En ambos experimentos, sobre SZF y SZF_3^P , se tomaron 90 voltámetros consecutivos, donde la respuesta electroquímica permanece prácticamente invariante para cada experimento.

4.5. Transporte en PDM mixtas Zr/Si



a. Respuesta utilizando como sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 1 mM. b. Respuesta utilizando $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 1 mM.

Figura 4.26: Respuesta comparativa entre SZF funcionalizadas con DHDP y sin funcionalizar. Para cada experimento se tomaron 90 voltágrafos consecutivos en KCl 100 mM a 50 mV s^{-1} .

En la figura 4.26b se compara la respuesta electroquímica luego de 90 ciclos para SZF y SZF_3^P frente a ARu 1 mM. Como ya se mencionó anteriormente en la sección 4.5.2, pág. 98, la sonda positiva se adsorbe paulatinamente en las SZF hasta llegar a la saturación. En las películas funcionalizadas con DHDP no pasa lo mismo. Se observa que desde el primer ciclo la señal del ARu corresponde a la de una especie libre, no adsorbida. A medida que aumenta el número de ciclos electroquímicos la sonda ingresa en el mesoporoso rápidamente, llegando a saturación a partir del ciclo 10 aproximadamente (figura 4.26b). En contrapartida en el caso de las SZF requiere mas de 50 ciclos llegar a la saturación. Es interesante destacar que la capacidad final de adsorción no cambia entre los sistemas con o sin DHDP. Esto hecho sugiere que a medida que el ARu se adsorbe desplaza al fosfonato para mantener constante la concentración de ARu dentro de los poros.

Los resultados de incorporar DHDP en los poros se pueden interpretar debido a dos fenómenos que apuntan en la misma dirección. Uno es la disminución de la carga superficial. Este hecho se ve reflejado en que la exclusión para FeCN no es total, y en el caso del ARu, favorece la permeación sobre la adsorción, debido a la disminución de la atracción electrostática dentro de los poros. El otro fenómeno, posiblemente de mayor importancia, es la capa hidrofóbica que se forma dentro de los poros, debida a las largas cadenas de hidrocarburos del DHDP. Dicha capa dificulta la adsorción de ARu dentro de SZF_3^P a la vez que favorece la libre difusión del ARu hacia el electrodo.

4.5.3.ii. Incorporación de APTES

La incorporación del 3-aminopropil trietoxisilano se hizo en base al protocolo utilizado por Calvo.⁴⁰ En dicho trabajo se estudia profundamente la adición de esta molécula en películas delgadas mesoporosas de SiO_2 , TiO_2 y mixtas. La autora concluye que la incorporación de APTES modifica el estado de carga superficial de las PDM lo cuál, a un pH determinado, altera sensiblemente el transporte de sondas electroquímicas cargadas. Se ejemplifica en el esquema de la figura 4.27 la funcionalización con APTES incorporada en SZF y su equilibrio ácido-base.

4. Electroquímica en películas delgadas mesoporosas

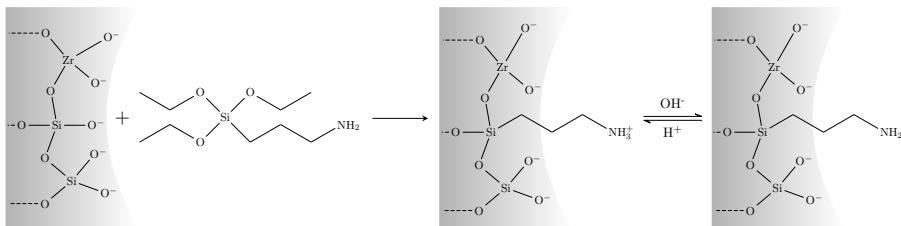
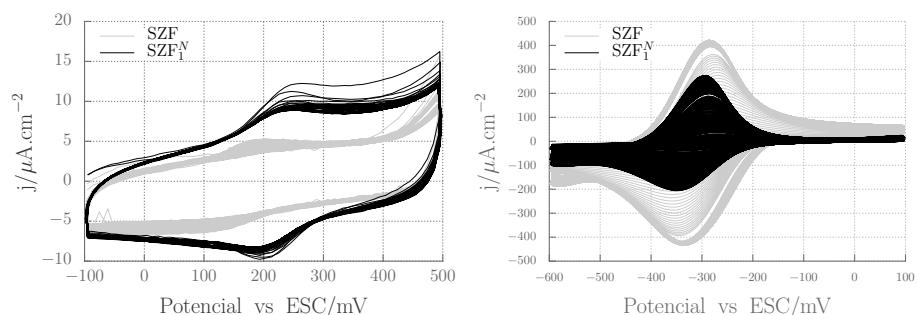


Figura 4.27: Esquema donde se representa la reacción de APTES con SZF para obtener películas funcionalizadas con grupos aminos y la dependencia de la carga con el pH. Figura adaptada de *Films delgados mesoporosos híbridos conteniendo el grupo amino: una plataforma para el diseño y producción de membranas permeoselectivas*, Calvo A., Tesis de Doctorado, Instituto de investigación e ingeniería ambiental - UNSAM, 2010.⁴⁰

En este caso se funcionalizaron SZF con APTES 1 mM y 10 mM (SZF_1^N y SZF_{10}^N respectivamente). En la figura 4.28 se exponen los voltágrafos que se realizaron sobre SZF_1^N , utilizando FeCN y ARu como sondas. En los voltágrafos donde se utilizó FeCN (figuras 4.28a) se puede observar un pico mínimo correspondiente a la adsorción de FeCN, sin embargo al ser el pico tan pequeño se puede concluir que las películas siguen excluyendo fuertemente la sonda de carga negativa.

En la figura 4.28 se exponen los resultados cuando se utilizó ARu como sonda en SZF y SZF_1^N . Allí se ponen de manifiesto dos cambios en la respuesta EQ entre las películas funcionalizadas y las que no fueron funcionalizadas: el primero es la disminución de la corriente de saturación; y el segundo es la cantidad de ciclos necesarios para llegar a dicha saturación.



a. Respuesta utilizando como sonda negativa $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/^{3-}$ 1 mM. **b.** Respuesta utilizando como sonda positiva $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 1 mM.

Figura 4.28: Respuesta comparativa entre SZF funcionalizadas con APTES 1 mM y sin funcionalizar. Para cada experimento se tomaron más de 90 voltágrafos consecutivos en KCl 100 mM a 50 mV s^{-1} .

El hecho de existir una mínima adsorción de FeCN se puede atribuir a una contribución de carga positiva dada por aquellos grupos aminos protonados (NH_3^+) al pH de trabajo (5,5). Estos grupos también neutralizan parte de la carga negativa de las películas dificultando la adsorción del ARu (la incorporación es mucho más lenta y solo luego de 100 ciclos alcanza la saturación) y disminuyendo la capacidad de adsorción por parte de las SZF_1^N para esta sonda. Resultados equivalentes se obtuvieron al funcionalizar las SZF con APTES 10 mM (figura A.32).

4.5. Transporte en PDM mixtas Zr/Si

4.5.3.iii. Discusión sobre las funcionalizaciones

En los apartados anteriores quedó demostrado que al funcionalizar las SZF se afecta significativamente la permeoselectividad y los propiedades de transporte de las PDM. Aquí se busca resumir y analizar en modo sintético los datos expuestos anteriormente.

En el gráfico de la figura 4.29 se expone la evolución de los ciclos electroquímicos para ARu en distintos sistemas. Para ello se extrajeron los valores de máxima intensidad de pico anódico en función del potencial al aparece en dicho máximo. Los resultados obtenidos corresponde a un sensor con distintos electrodos: de Au sin recubrimiento, recubierto con SZF sin funcionalizar, recubierto con SZF funcionalizado con APTES (SZF_1^N) y recubierto con SZF funcionalizado con DHDP (SZF_3^P).

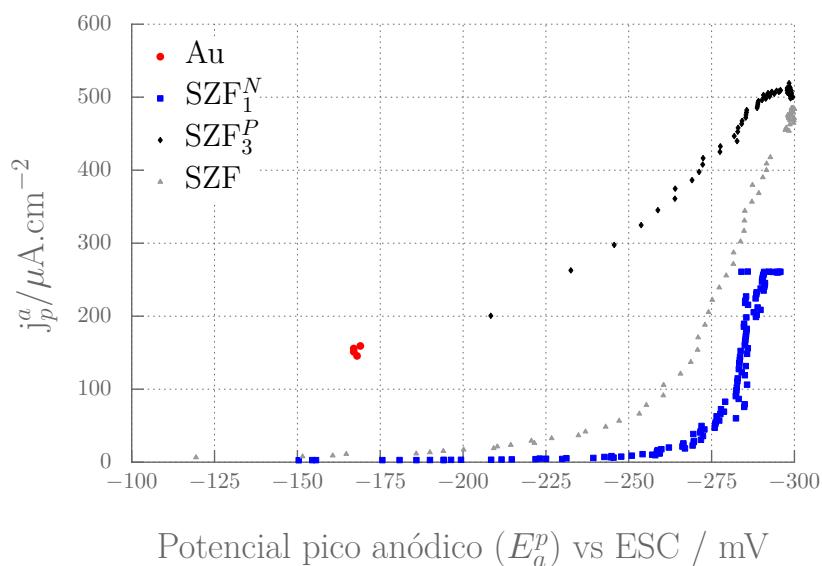


Figura 4.29: Intensidad de corriente de pico anódico vs potencial de pico de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ para diferentes funcionalizaciones sobre películas delgadas mesoporosas de $\text{Si}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$. Los puntos rojos corresponden a la señal de un electrodo de Au desnudo.

En el gráfico se puede analizar como evoluciona la adsorción de ARu 1 mM en distintos sistemas. En el electrodo de Au (sin recubrimiento) la respuesta es, obviamente, invariable de ciclo a ciclo, salvo por la dispersión propia de cualquier medida EQ. Respuestas con intensidades mayores a la del electrodo de Au exponen la capacidad de preconcentrar que tiene la película. Intensidades menores indican que la sonda no se encuentra adsorbida. El potencial de pico anódico (ubicado en el eje de las abscisas) indica la evolución de la especie ARu libre ($E_a^p \approx -170$ mV) a la especie ARu adsorbido ($E_a^p \approx -290$ mV). Cabe destacar la rápida evolución en los sistemas con DHDP (respecto de los no funcionalizados) debido a la hidrofobicidad, lo cual favorece la difusión del ARu hacia el electrodo (ARu libre). En el sistema con APTES la adsorción respecto de los otros sistemas (SZF_3^P y SZF) es lenta y disminuye sensiblemente la capacidad preconcentradora de la sonda.

4. Electroquímica en películas delgadas mesoporosas

4.6. Conclusiones parciales

Durante los capítulos previos se han estudiado y desarrollado métodos para depositar películas delgadas mesoporosa de SiO_2 y $\text{Si}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ sobre electrodos de Au. A su vez se idearon mecanismos de condensación y extracción del surfactante a temperaturas por debajo de los 130 °C.

Una vez terminadas estas etapas, se realizó un exhaustivo estudio de las diferentes respuestas electroquímica en función de las interacciones de las PDM con las sondas utilizadas. Se verificó la exclusión del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ (negativa), la permeación del FcOH (neutra) y la adsorción del $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (positiva). Los resultados sobre estas últimas permitieron por primera vez, obtener la concentración de ARu dentro de las películas, evaluar la capacidad de preconcentración, estimar la constante de Langmuir y calcular valores de coeficientes de difusión, ya sea por transferencia de masa (como en el caso del FcOH) o por transferencia de carga vía *electron hopping*, como en el caso del ARu.

Se simularon voltametrías cíclicas por elementos finitos para interpretar resultados de un experimentos de mediación redox, donde se intentó mediar la respuesta electroquímica de una sonda a través de una PDM saturada con ARu. Se establecieron las condiciones de contorno para las cuales se podría dar o no dicho proceso y, avanzando con las simulaciones, se pudo determinar si el fenómeno dominante es el de mediación o el de permeación. Se realizó un análisis más abarcativo donde se establecieron cuales son los procesos que podrían tener lugar dentro de las películas porosas, variando el coeficiente de difusión y constante de mediación redox.

Se demostró la disolución por completo de las SF durante el ciclado electroquímico. Este comportamiento se ha verificado para cualquier tipo de película de SiO_2 (ya sea calcinada o no, sobre ITO o sobre Au). En la mayoría de los casos la disolución es completa a partir de ciclo número 100. Este fenómeno se ha interpretado como una disolución catalizada por el ciclado electroquímico debida a la migración de iones y contraiones entre la película y la solución. Con el objetivo de minimizar dicha disolución, se sintetizaron películas delgadas mesoporosas mixtas Si|Zr con el método de alto vacío (desarrollado en este mismo trabajo). Se verificaron las mismas capacidades selectivas (exclusión, permeación y preconcentración) que las películas de SiO_2 , pero con una resistencia química y mecánica muy superior, pudiéndose llevar a cabo hasta 600 ciclos electroquímicos con una disminución de la señal sólo del 20 %.

Una vez superados los problemas de estabilidad de las PDM sometidas al ciclado electroquímico, se avanzó en la selectividad de las películas. Se trabajó exclusivamente con películas $\text{Si}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ obtenidas por el método de alto vacío. Sobre estos sistemas se llevaron a cabo funcionalizaciones con el objetivo de modificar las propiedades de transporte. Se incorporó individualmente en dos electrodos distintos de un mismo sensor, dihexadecilfosfato y 3-aminopropil trietoxisilano. El primero con el propósito de generar paredes hidrofóbicas y el segundo con el objetivo de reducir la carga negativa de la películas. Los resultados de las mediciones electroquímicas mostraron que las propiedades de transporte se vieron modificadas significativamente debido a estas funcionalizaciones. Los resultados obtenidos en función de dichas modificaciones químicas se utilizarán en el próximo capítulo para llevar a cabo pruebas de concepto para el desarrollo de sensores EQ multipropósito.

MICROFABRICACIÓN DE LOS ELECTRODOS

En este capítulo se describen los resultados obtenidos durante en la fabricación de electrodos recubiertos con películas delgadas mesoporosas de SiO_2 o $Si_xZr_{1-x}O_2$. Se analizan los diseños utilizados, los materiales empleados, las técnicas aplicadas y las caracterizaciones llevadas a cabo. Principalmente se evaluó el desempeño electroquímico de los electrodos por un lado, y la compatibilidad con las síntesis sol-gel por otro, de forma de compatibilizar los procesos top-down con los bottom-up.. Por último se presentan los resultados EQ para sondas modelos (FeCN, ARu y FcOH)obtenidos con un prototipo de sensor compuestos por electrodos recubiertos con distintas películas.

Contenido

5.1. Introducción	106
5.2. Microfabricación de los sensores	107
5.2.1. Consideraciones sobre el diseño	107
5.2.1.i. Primer diseño	107
5.2.1.ii. Segundo Diseño	108
5.2.2. Transferencia de los diseños	110
5.2.3. Películas delgadas de Au	113
5.2.4. Decapado de la fotorresina o <i>lift-off</i>	114
5.3. Caracterización de los electrodos	117
5.3.1. Respuesta electroquímica	117
5.3.2. Incompatibilidad <i>top-down/bottom-up</i>	120
5.3.2.i. Resistencia superficial	121
5.3.2.ii. Análisis de la superficie por XPS	122
5.3.2.iii. Microscopía electrónica de barrido	122
5.3.2.iv. Análisis electroquímico de superficies de Au	123
5.4. Sensores de respuesta selectiva	124
5.5. Respuesta con $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ y FcOH	124
5.6. Respuesta con $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$	124
5.7. Más allá de la microfabración	124
5.7.1. Integración en microchips de silicio	125
5.7.2. Sensores y electrodos flexibles e impresos	125
5.8. Conclusiones parciales	127

5. Microfabricación de los electrodos

5.1. Introducción

El diseño y desarrollo de un multisensor electroquímico selectivo, integrado y escalable basado en PDM consta de dos bloques constructivos fundamentales: las películas delgadas mesoporosas y los electrodos. En el capítulo 3, se discutió y analizó la elección de los materiales para conformar la película delgada mesoporosa con la cual se recubren los electrodos. En el capítulo 4 se realizó un estudio profundo las propiedades de transporte, la capacidad de preconcentrar, excluir y estabilidad química de dichos recubrimientos sobre películas delgadas de Au.

La integración de los procesos *bottom-up*, propios de procesos de síntesis químicas, y *top-down*, aquellos usados en microfabricación, nunca es trivial. El sólo hecho de depositar soles con precursores de óxidos sobre oro, que resulten en películas delgadas homogéneas, bien adheridas sin grietas ni fisuras, ya es un desafío, como se vió en el capítulo 3. El objetivo, luego de desarrollar los métodos a bajas temperaturas para la síntesis de PDM, de optimizar y estudiar su estructura y de comprender los procesos de transporte a través de las películas, es poder depositarlos sobre estructuras de oro con un diseño optimizado para usarlo como sensor.

El depósito de soles sobre una superficie que tenga dos o más capas de distintos materiales trae asociadas dificultades inherentes a las propiedades físicas y químicas de cada uno de ellas. Pueden diferir en el coeficiente de expansión térmica, en la química superficial, en la afinidad por el H₂O o solventes, etc. Es por ello que el diseño debe considerar los materiales que se usarán y sus propiedades, así como racionalizar la estructura de los electrodos considerando resistencia eléctrica, espesor de los electrodos y facilidad para la fabricación. También es fundamental tener en cuenta una serie de factores a la hora de imprimir las máscaras para los sensores. Principalmente la resolución de línea que se puede obtener según el tipo de máscara, cantidad de electrodos de trabajo por sensor, calcular el área óptima para obtener señales aceptables, estimar resistencias, distancias entre electrodos y demás parámetros.

El material para los electrodos también se debe elegir cuidadosamente. Se trata de un compromiso entre tres factores: 1) compatibilidad con el óxido de las películas mesoporosas, 2) obtención de una respuesta electroquímica de calidad y, 3) la facilidad para depositarlos y transferir los diseños por litografía.

En este trabajo se priorizó generar diseños compactos, miniaturizar los electrodos y optimizarlos para obtener respuestas electroquímicas de buen desempeño. El oro posee excelentes propiedades para llevar a cabo reacciones de oxidoreducción y obtener una respuesta confiables y repetibles. Si bien el Au es el material óptimo para este tipo de mediciones, existen otros materiales más económicos y, en algunos casos más fáciles de depositar (tintas de carbono, óxido de indio/estaño, carbono vítreo, etc.), sin embargo, su respuesta electroquímica es poco repetible, su rugosidad es muy variable y tienen grandes desviaciones de la idealidad (sobre todo a altas velocidades de barrido).^{82,192}

En este capítulo se presentan los resultados colectados durante la fabricación de los microelectrodos. Se da cuenta de los diseños, se discuten las ventajas y desventajas de los procesos empleados y se pone énfasis en la compatibilidad con los métodos utilizados para el depósito y condensación de las PDM realizados por procesos sol-gel. Se evalúa la calidad de la transferencia del diseño,

5.2. Microfabricación de los sensores

las dimensiones, la respuesta electroquímica de los mismos y la posibilidad de escalar el proceso para producir sensores electroquímicos basados en películas delgadas mesoporosas en cantidad.

5.2. Microfabricación de los sensores

En las siguientes secciones se analizan los diseños de los sensores y los resultados de la fabricación de los electrodos. Se discuten, también, las técnicas de microfabricación empleadas y las caracterizaciones realizadas sobre los mismos. Por último, se analiza la compatibilidad con las técnicas sol-gel para utilizarse como sustratos de películas delgadas mesoporosas.

5.2.1. Consideraciones sobre el diseño

Desde un principio surgió la idea de fabricar una plataforma con múltiples electrodos, de forma de tener sensores, para múltiples analitos, compactos y escalables. Para ello es importante proveer un diseño que tenga en cuenta los procesos que se usan en la industria electrónica, a fin de poder escalar el prototipo. Las siguientes secciones tratan esta temática; de qué manera se pueden generar diseños de electrodos para un sensor multianalito, y cuales procesos pueden llevarse a cabo de forma de escalarlos y compatibilizar con los procesos de síntesis sol-gel.

5.2.1.i. Primer diseño

El primer diseño contempló un sensor con cuatro electrodos de trabajo (ET) y preveía utilizar contraelectrodo (CE) y electrodo de referencia (ER) externos.

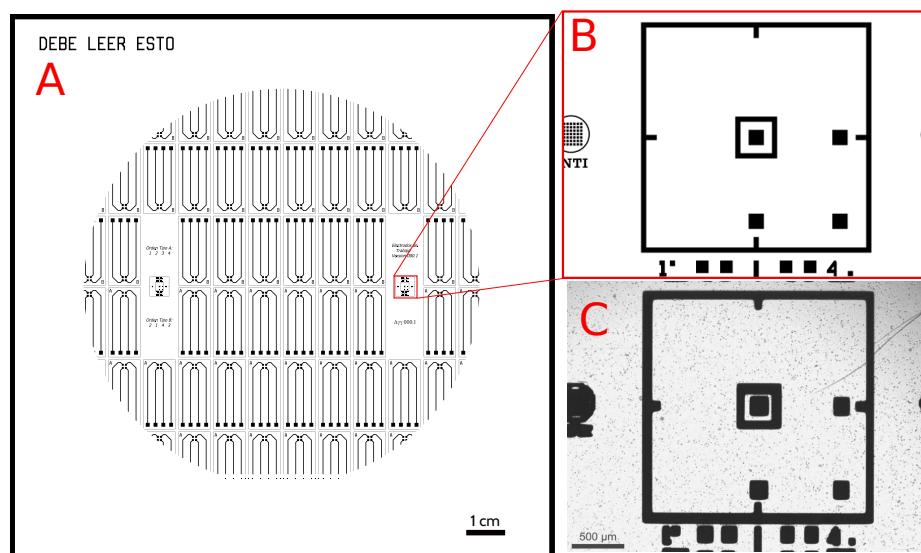


Figura 5.1: Diseño y máscara para la primera versión de los electrodos. A) diseño completo con 32 sensores de 4 ET cada uno, B) Detalles de las marcas de alineación, C) microscopía de la máscara ya impresa donde se ven las imperfecciones de la impresión.

5. Microfabricación de los electrodos

Se trabajó con dimensiones relativamente grandes, con dos geometrías distintas, electrodos circulares con un radio $R=300\text{ }\mu\text{m}$ y electrodos cuadrados de lado $L=500\text{ }\mu\text{m}$. Éste primer diseño, aunque simple y con un aprovechamiento del espacio poco eficiente cuenta con algunas ventajas destacadas. Resulta muy económico para la impresión de las máscaras, áreas grandes de electrodos y pistas (para poder colocar fácilmente puntas de prueba y obtener valores altos de intensidad de modo de familiarizarse con las primeras respuestas EQ) y sencillo de fabricar debido a las dimensiones utilizadas.

La figura 5.1 muestra el resultado de la impresión de este primer diseño. Se puede observar que la impresión de la máscara no es exactamente igual al diseño, se destaca una deformación del mismo dada por la baja resolución de la impresora, estableciendo de esta forma limitaciones a la hora de diseñar con este tipo de máscaras. La contrapartida es el bajo costo de las mismas y la facilidad para obtenerlas en algunas librerías gráficas especializadas con un costo asociado equivalente a una impresión de alta calidad sobre filminas de tamaño A4.

5.2.1.ii. Segundo Diseño

El segundo diseño, más complejo y compacto, con un aprovechamiento espacial optimizado está compuesto por sensores cuadrados de 1 cm de lado. Cada uno tiene, a su vez, 6 ET circulares dispuestos sobre una circunferencia imaginaria, de manera que queden equiangulares entre ellos (ver figura 5.2 y 5.1). Se hicieron seis tipos de sensores diferentes, variando el diámetro de los electrodos (con $R=300\text{ }\mu\text{m}$, $200\text{ }\mu\text{m}$, $150\text{ }\mu\text{m}$, $100\text{ }\mu\text{m}$ y $20\text{ }\mu\text{m}$). Además, este diseño, contempla la integración del CE y del ER en el mismo sensor. El CE se ubica en el centro del diseño y tiene un área 5 veces mayor a la de los ET para no limitar la velocidad de reacción respecto del ET.⁸² El ER se ubica rodeando el CE. Esta configuración de «electrodos calesita», en donde los ET se encuentren equidistantes tanto del CE como del ER, asegura que los valores de resistencia, capacidad y los procesos difusivos sean equivalentes para cada electrodo.¹⁵⁷

Para esta etapa se incluyeron dos máscaras más. Una segunda máscara que integra la celda electroquímica en la oblea (realizada con una resina expoxi fotocurable, figura 5.3c) y una tercera para iluminar específicamente sobre el área

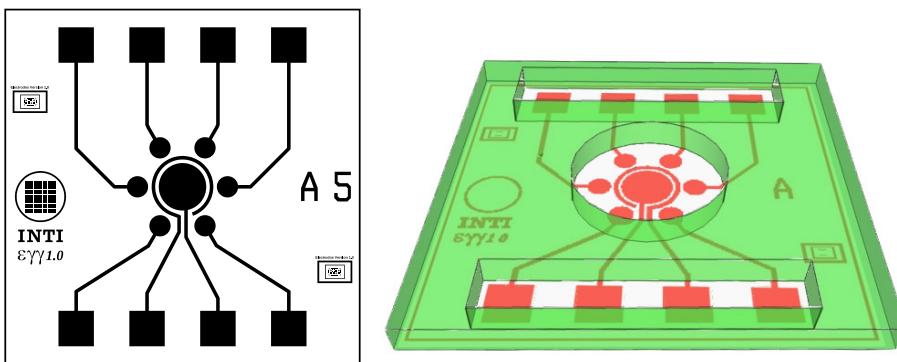
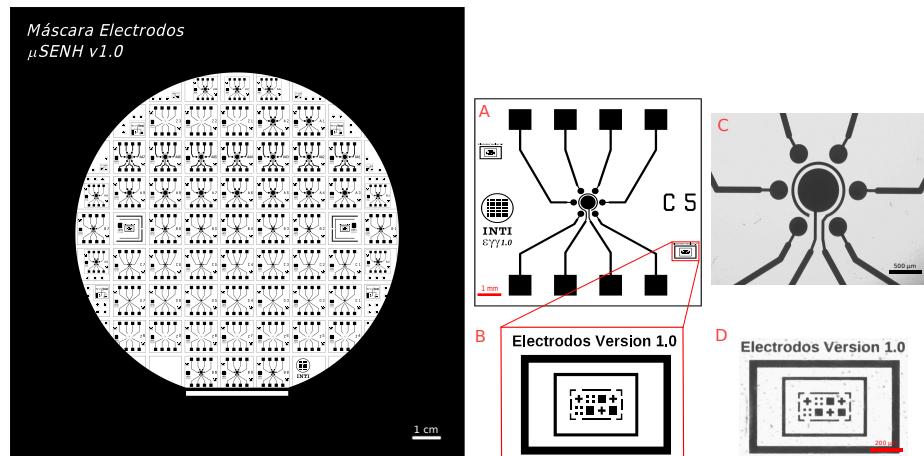


Figura 5.2: Segundo diseño de los sensores. Izquierda: Diseño de un sensor con 6 electrodos de trabajo, contraelectrodo, electrodo de referencia y marcas de alineación. Derecha: Modelo en 3D para un sensor con celda electroquímica. En rojo los electrodos y en verde la resina que forma la celda, el espesor de la misma es de aproximadamente $100\text{ }\mu\text{m}$ y puede contener un volumen aproximado de $2\text{ }\mu\text{l}$.

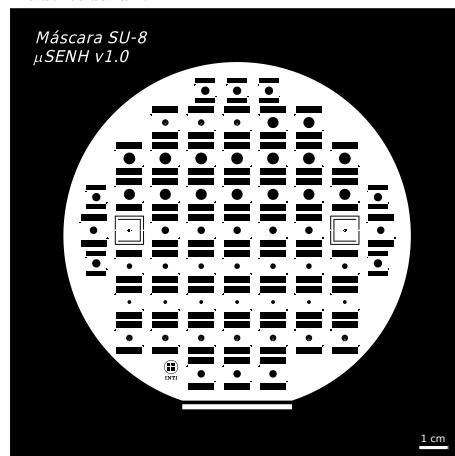
5.2. Microfabricación de los sensores

de cada uno de los electrodos, con el objetivo de controlar reacciones químicas dentro de los poros, inducidas por luz UV, p. ej. activar un iniciador o controlar el grado de polimerización (figura 5.3d).^{172, 193, 194} Para ello se incluyeron marcas de alineación individuales en cada sensor. De esta forma se puede alinear individualmente cada sensor con dicha máscara, incluso luego de cortar la oblea e individualizar los sensores. El detalle de este segundo juego de máscaras se muestra en la figura 5.3.



a. Máscara para la segunda versión de los electrodos, la cual contiene 46 sensores de 1 cm de lado cada uno.

b. Detalle del diseño de un sensor (A), marcas de alineación (B) y las imágenes de microscopías óptica de la máscara impresa (C) y (D).



c. Máscara para depositar la fotorresina epoxi que dará lugar a la celda electroquímica.



d. Máscara para iluminar específicamente sobre el área de cada uno de los electrodos de cada sensor.

Figura 5.3: Segunda versión de los sensores, (a) máscaras para los electrodos, (b) detalle para un sensor individualizado, (c) máscara para las celdas, (d) máscara para la funcionalización.

En la figura 5.3 se muestra el juego de máscaras completo usado para este segundo diseño y también una microscopía de la máscara ya impresa. Este segundo diseño, mejorado y con electrodos de menor tamaño, requirió una impresión de mejor calidad, lo cual se ve reflejado en la figura 5.3b donde se ve que la impresión es fiel reflejo del diseño, incluso con detalles tan pequeños como cuadrados de 10 μm de lado.

5. Microfabricación de los electrodos

5.2.2. Transferencia de los diseños

Una vez conforme con el diseño y ya con las máscaras impresas, se realizó la transferencia de los mismos por fotolitografía. Los fundamentos de la técnica ya fueron introducidos en la sección 1.4, pág. 11.

Se eligió una fotorresina de doble exposición (conocida en inglés como *image-reversal*) por estar especialmente diseñada para aplicaciones de decapado o *lift-off*. Las variables de espesor resultante del proceso de *spin-coating*, tiempo y temperatura de secado de solventes, tiempo de irradiación UV, tiempo y temperatura de curado y tiempo de revelado fueron tomados de aquellos valores de referencia que figuran en la hoja de datos provista por el fabricante.¹⁹⁵ Los valores de los parámetros utilizados y detalles experimentales fueron expuestos en la sección 2.2.3, pág. 28.

Se recomienda, para esta fotorresina, que la relación de aspecto entre el ancho de línea (L) y el espesor (e) sea mayor a 2, de forma de obtener paredes verticales y estructuras mecánicamente robustas.

$$\frac{L}{e} \geq 2, \text{ con } e \approx 3 \mu\text{m} \quad (5.1)$$

A su vez se fijó una rotación específica (4000 min^{-1} , velocidad final) que determine un espesor de aproximadamente $3 \mu\text{m}$ para que haya una discontinuidad en el depósito del metal entre las partes con y sin fotorresina, tal como muestra el esquema y la microscopía de la figura 5.4. Esta discontinuidad es necesaria para remover correctamente el metal que está sobre la resina sin arrastrar metal que formará los electrodos.

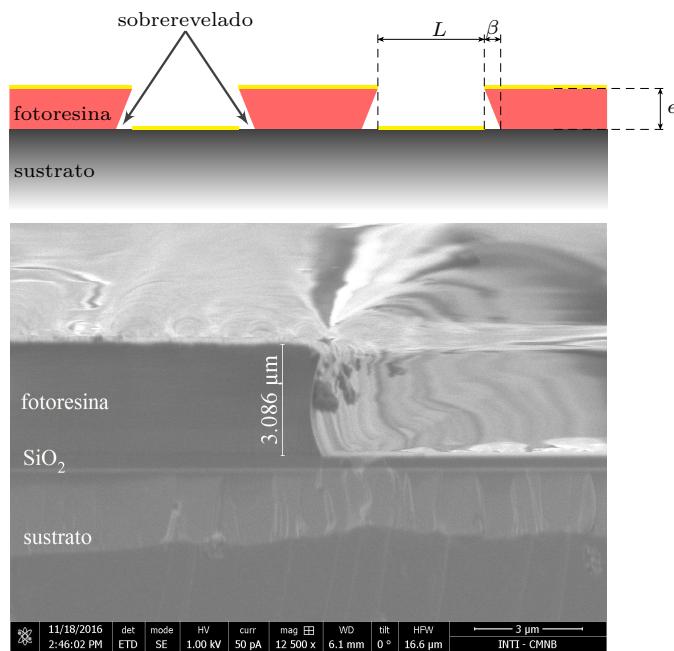


Figura 5.4: Arriba: esquema de la fotorresina depositada y revelada, donde se muestra la relación de espesor respecto del ancho de línea y el sobrerevelado necesario para un correcto decapado. Abajo: corte por FIB para evaluar el sobrerevelado y espesor obtenido luego de la transferencia por litografía.

5.2. Microfabricación de los sensores

La variable más delicada, es, sin lugar a dudas, el tiempo de revelado, ya que es la que compensa los errores acumulados en el proceso. Cualquier irregularidad en el sistema de iluminación, inhomogeneidades en el espesor o calentamiento desparejo se ve reflejado en tiempos de revelado diferenciales para diferentes sectores. Dicho esto, mientras más extenso el sustrato, más difícil es lograr un revelado parejo. Es, también en este paso, donde se regula el «sobrerevelado» o, del inglés *undercutting*, perfil necesario para que no se deposite metal en los laterales de la fotorresina (figura 5.4). El parámetro β es la medida del sobre-revelado, que es la diferencia entre la proyección en el sustrato de la superficie superior y la superficie inferior de la resina. Un $\beta \approx 500$ nm es el ideal para obtener buenos resultados en el procesos de *lift-off*.

En la secuencia de imágenes de microscopía óptica de la figura 5.5 se muestra cómo evoluciona el revelado con el tiempo y, en particular, se ve en la última imagen de esta secuencia, el resultado final de la etapa de litografía y como el diseño resultó transferido de manera precisa.

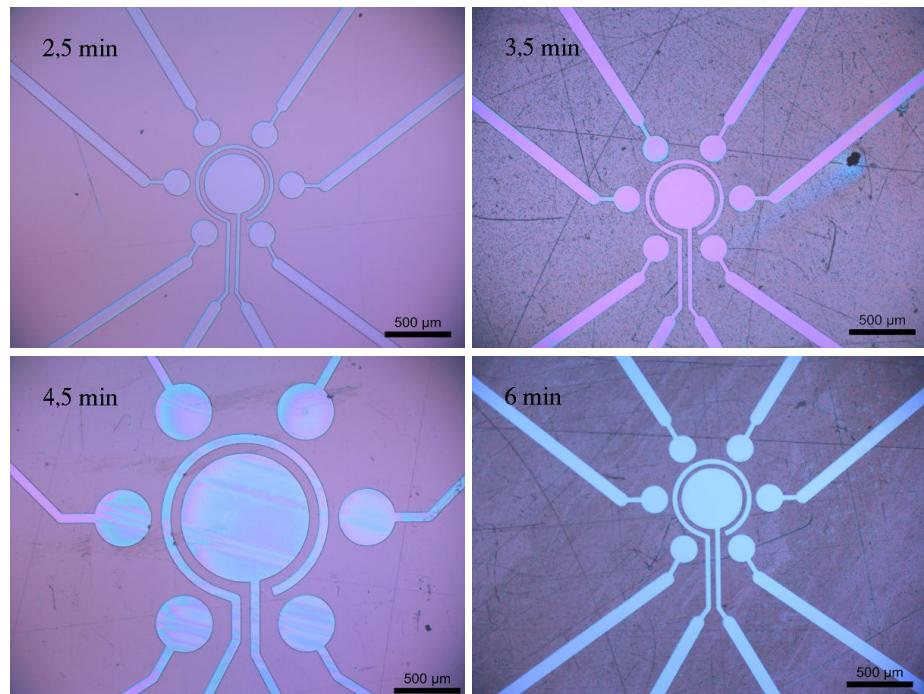


Figura 5.5: Tiempos crecientes de revelado: 2,5 min, 3,5 min, 4,5 min y 6 min). Se aprecia como se disuelve la resina en la solución reveladora indicado por el cambio de color a medida que disminuye el espesor. Se muestra en la última microscopía el revelado completo con un 20% de tiempo adicional para crear el perfil negativo de las paredes, necesario para el proceso de *lift-off*.

Se llevó a cabo una segunda etapa de litografía (luego del depósito de Ti|Au para los electrodos) para colocar una resina fotocurable, epoxi, de alta viscosidad que genera estructuras de hasta 100 µm de altura. En la fotografía de la figura 5.6 se destaca la alta viscosidad de la misma al momento de hacer el deposito por *spincoating*. Nuevamente los datos para trabajarla se obtuvieron de la hoja de datos del fabricante^{196,197} y los detalles experimentales fueron expuestos en sección 2.2.3, pág. 28. Esta resina se usó para hacer la celda elec-

5. Microfabricación de los electrodos

troquímica, la cual puede contener un volumen aproximado 2 μl de solución. En las microscopías de la figura 5.7 se muestra el resultado obtenido luego de alinear y depositar esta resina expoxi.

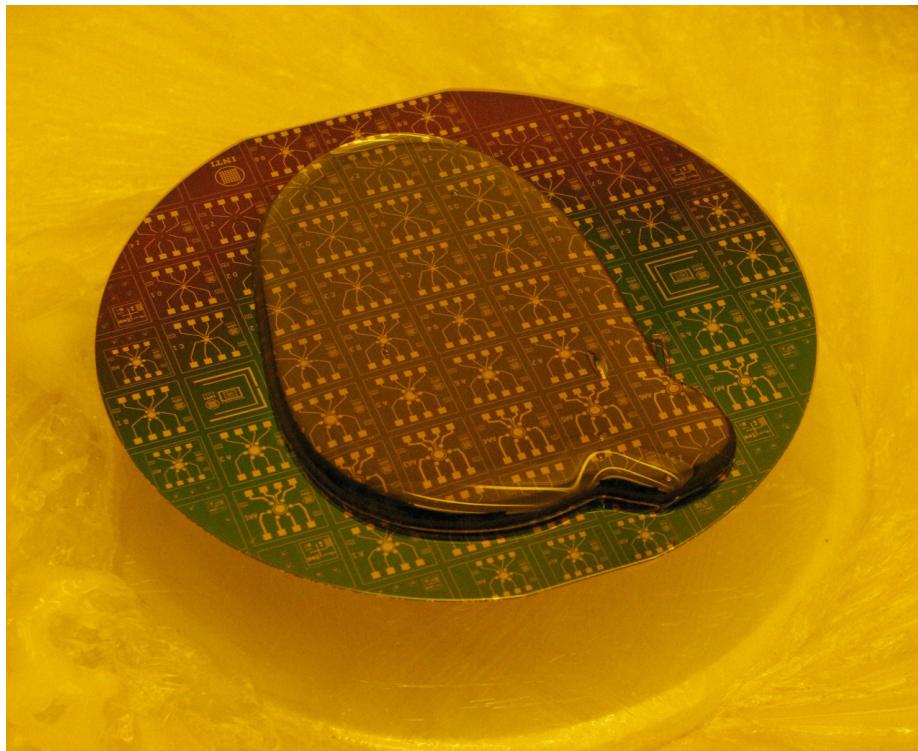
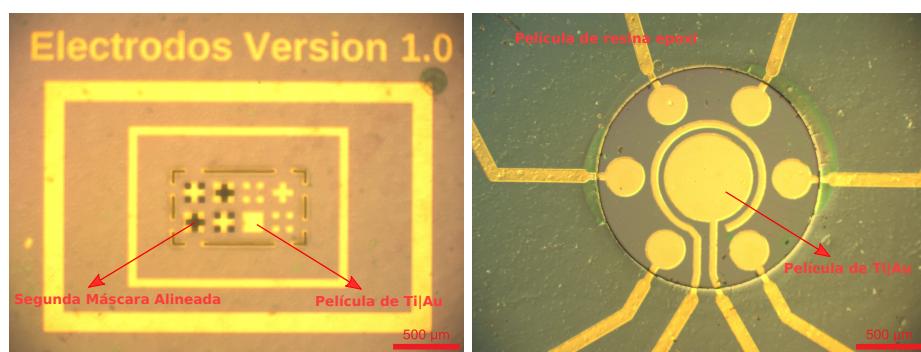


Figura 5.6: Depósito por *spin-coating* de la resina expoxi para encapsular. Se destaca la alta viscosidad de la misma, lo que permite formar paredes de hasta 100 μm de espesor.



a. Alineación de la segunda máscara con la película de Ti|Au ya depositada.
b. Microscopía de uno de los sensores con la celda integrada.

Figura 5.7: Resultados de la alineación de la capa de los electrodos con la máscara para transferir la fotoresina expoxi (a) y, (b) detalle de un sensor terminado con celda EQ.

5.2. Microfabricación de los sensores

5.2.3. Películas delgadas de Au

Como ya se mencionó anteriormente, los electrodos de los sensores son de Au y fueron depositados por la técnica de pulverización catódica o mas comúnmente conocida por su nombre en inglés *sputtering*. La fabricación consistió primero en depositar una capa de al menos de 20 nm de espesor, llamada capa de adherencia, la misma puede ser indistintamente de Ti o Cr, la cual promueve la adherencia del Au; sin esta capa el Au no adhiere sobre superficies no metálicas.⁶⁴ Una vez depositada la capa adherente y sin romper el vacío de la cámara del equipo, se depositaron 150 nm de Au. El espesor resultó ser el óptimo para lograr un electrodo mecánicamente robusto y con buenas propiedades de conducción eléctrica pero suficientemente delgado para que las películas delgadas mesoporosas sean continuas entre los electrodos y el sustrato. Para cada caso, en condiciones constantes, se puede realizar una curva de calibración. La misma se consigue graficando el espesor de las películas depositadas en función del tiempo, con el objetivo de establecer la tasa de depósito y así poder controlar el espesor de la película.

Se optimizaron las condiciones de *sputtering* para obtener películas homogéneas tanto en espesor como superficialmente. Para lograrlo se variaron los parámetros relevantes de la técnica, que son: la aceleración de los iones, determinada por diferencia de tensión entre el cátodo y ánodo; la densidad de corriente y el flujo de Ar. Una vez establecidas dichas condiciones se mantuvieron constante a lo largo de la tesis. El espesor de las películas metálicas, d , se reguló controlando el tiempo de depósito, t . De acuerdo a los trabajos de Sigmund⁶³ y Seah¹⁹⁸ éstas variables son directamente proporcionales según la ecuación 5.2, donde J es la densidad de corriente, Y el rendimiento de la pulverización, r el radio átomico del material y e_o la carga del electrón.

$$d = \left(\frac{JYr^3}{e_o} \right) t \quad (5.2)$$

Las condiciones de depósito de cada una de las sucesivas capas se detallan en la tabla 2.6, pág. 30, para las películas metálicas y en la tabla 2.7, pág. 30 para el SiO₂.

Para establecer las tasas de depósitos de uno de los materiales pulverizados, se midió el espesor resultante de las películas por diferentes técnicas. Para monocapas de Au y espesores pequeños típicamente menores a los 30 nm, se utilizó elipsometría espectrométrica, los detalles experimentales y la base de la técnica ya fueron discutidos en la sección 2.1.7, pág. 23. Para evaluar el apilamiento de sucesivas capas, inspeccionar la homogeneidad tanto en espesor como superficial, se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB) y haz focalizado de iones (FIB), técnica que permite hacer cortes e inspecciones de secciones transversales de los depósitos en distintos puntos.

En la figura 5.8 se puede ver un corte transversal de los electrodos, realizado por FIB, donde se ven los espesores de ambas películas metálicas (Ti, capa adherente y Au), así como la capa dieléctrica de SiO₂. También se aprecia la buena homogeneidad en el espesor de cada una de las capas y en la superficie de la capa de Au, donde ocurrirá finalmente el intercambio electrónico entre las especies redox. Midiendo los espesores de las capas depositadas a distintos tiempos, podemos establecer la tasa de depósito, obtenida de la pendiente del figura 5.9. Como ya se mencionó en reiteradas ocasiones, es de suma importancia

5. Microfabricación de los electrodos

conocer y controlar los espesores de cada una de las capas, ya sean películas delgadas mesoporosas, densas o metálicas.

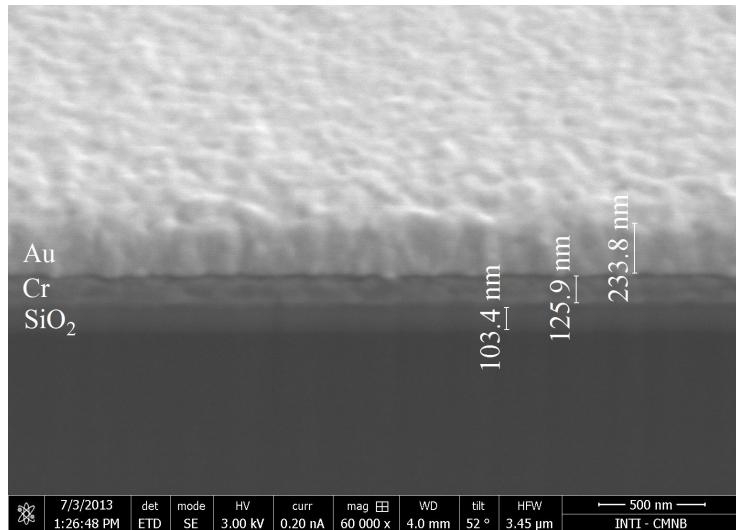


Figura 5.8: Corte transversal de los electrodos, donde se observan detalles de la bicapa Cr|Au depositada sobre una oblea de silicio con un depósito aislante de SiO₂.

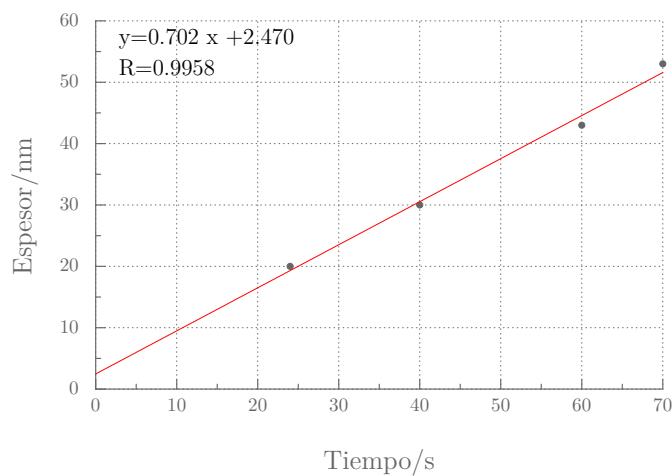


Figura 5.9: Curva de calibración para establecer la tasa de depósito de la capa de Au. La misma se realizó por pulverización catódica en las condiciones experimentales detalladas en la tabla 2.6.

5.2.4. Decapado de la fotorresina o *lift-off*

La última etapa de la fabricación de los electrodos es el decapado de la fotorresina, técnica que se conoce mas comúnmente con el nombre en inglés, *lift-off*. Consiste en disolver la fotorresina que queda luego del revelado y que se utilizó a modo de capa de sacrificio. En la figura 5.4 se pueden ver los sitios por donde

da comienzo la disolución. La fotoresina utilizada es completamente soluble en acetona. Cabe destacar, nuevamente, que es importante la discontinuidad de la película de oro para que tenga éxito esta etapa, ya que, si existe continuidad entre la parte que se quiere dejar y la que no, se generan imperfecciones en los bordes, o se desprende el metal de partes que no se desea. Para ello es muy importante saber bien los espesores que se logran durante el depósito, tanto de fotorresina como de película de Au, para regular la distancia que quede entre el metal en el sustrato y el metal sobre la resina. El esquema y la microscopía de la figura 5.4 presentado anteriormente en la pág. 110 ejemplifica bien esta situación.

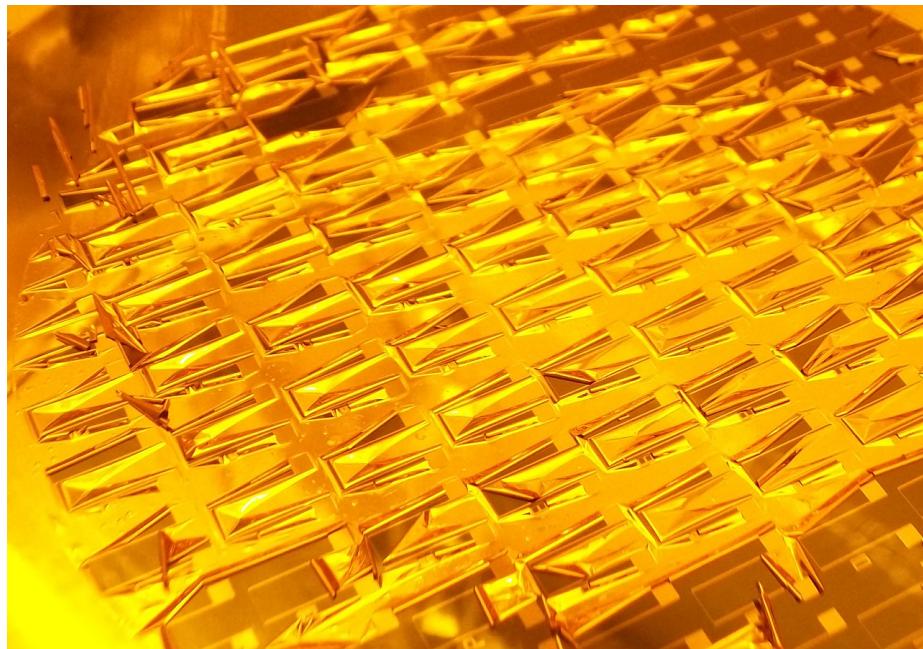


Figura 5.10: Proceso de decapado o *lift-off*. Fotografía correspondiente a los electrodos del primer diseño, donde se muestra como a medida que se disuelve la fotorresina se va levantando el metal que está sobre ella.

Por último, es importante saber que es necesario aplicar ultrasonido. No alcanza con una simple inmersión de la oblea en solvente sino que se precisa mantener una constante convección para la completa remoción de la fotorresina. A su vez, este proceso de constante movimiento evita el redespósito del metal liberado sobre los electrodos (figura 5.10), ya que si ocurre este fenómeno es muy difícil, una vez que se seca la oblea, remover el metal de desperdicio que se adhiere a los electrodos. Es en esta etapa final del proceso donde se demuestra si resultaron efectivas las etapas de limpieza y revelado. De haber algún residuo remanente durante la limpieza del sustrato o haber efectuado un revelado incompleto, se producirá indefectiblemente el desprendimiento de los electrodos del sustrato.

Finalmente, en las figuras 5.11 y 5.12, se muestra el resultado final de la fabricación de los electrodos realizados en obleas de cuatro pulgadas (10 cm de diámetro) para los dos diseños elaborados.

5. Microfabricación de los electrodos

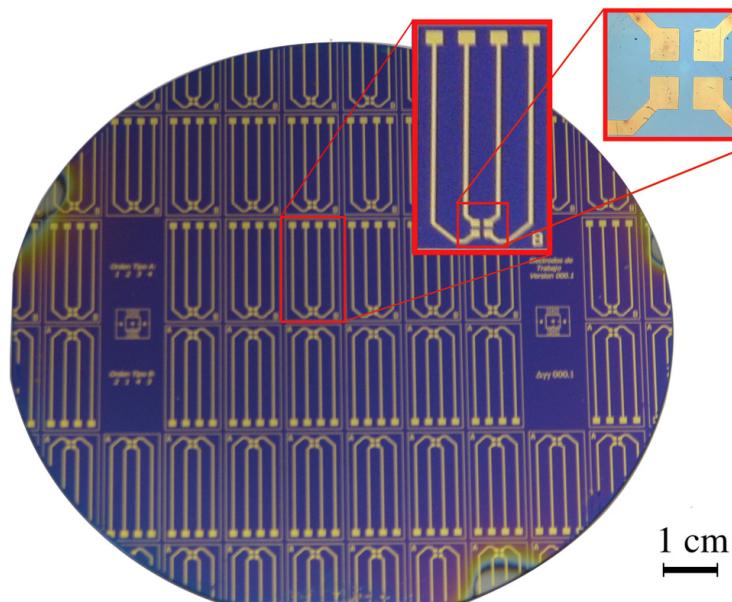


Figura 5.11: Primer diseño de los sensores. Oblea de silicio de 10 cm de diámetro, capa de SiO₂ y 32 sensores con cuatro electrodos de trabajo cada uno.

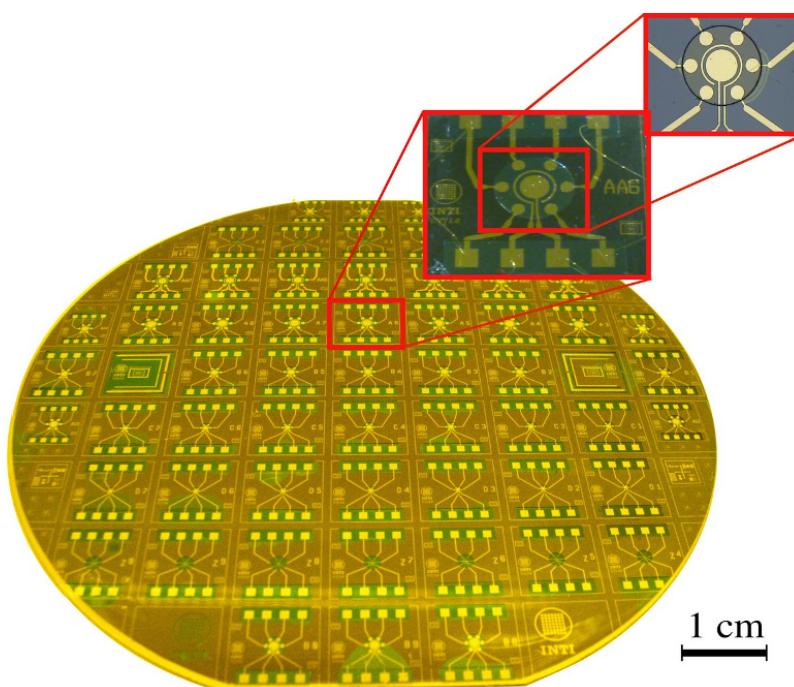


Figura 5.12: Segundo diseño de los sensores. Oblea de silicio de 10 cm de diámetro con 46 sensores con 6 electrodos de trabajo, contraelectrodo y pseudoreferencia. También se muestra la celda electroquímica depositada con resina expoxi SU-8.

5.3. Caracterización de los electrodos

5.3. Caracterización de los electrodos

Se dará cuenta en esta sección de las diferentes caracterizaciones y ensayos practicados sobre los electrodos de Au. Fundamentalmente la respuesta electroquímica, ya que la base de los sensores son las reacciones de óxido reducción. Es por ello que es necesario obtener electrodos de respuesta reproducible, confiable y fabricados por un proceso repetible y escalable.

5.3.1. Respuesta electroquímica

Una vez que los resultados de la fabricación de los sensores fueron óptimos se evaluó el desempeño electroquímico de los mismos. En el capítulo 2 se describe con detalle el montaje experimental para realizar las mediciones de voltametrías cíclica (VC). Se usaron como sondas electroquímicas ferro y ferricianuro de potasio ($K_4Fe(CN)_6$ y $K_3Fe(CN)_6$, FeCN), cloruro de hexaaminorutenio(III) ($Ru(NH_3)_6Cl_3$, ARu) y ferroceno metanol ($C_{11}H_{12}OFe$, FcOH). La elección de estas sondas modelo tiene que ver fundamentalmente con la carga neta de cada una de ellas, y con la reversibilidad de los pares redox. Analizaremos ahora como fue la respuesta de los electrodos compuestos por películas delgadas de Au para cada una de estas sondas.

Respuesta de ferro/ferricianuro de potasio

En electroquímica éste par redox es frecuentemente utilizado para evaluar la calidad de electrodos. Esto se debe a que se trata de par redox cuyas especies oxidada y reducida son moléculas económicas, fácil de conseguir, solubles en solución acuosa y se comportan de forma cuasireversible frente al intercambio electrónico electrodo-especie. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Se espera, en la aproximación más simple, que sigan el comportamiento descrito por Randles-Sevcik, donde la intensidad de pico (i_p) es proporcional a la concentración (C) y a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido v según:

$$i_p = 0,4463nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2} \quad (5.4)$$

Con el propósito de corroborar este comportamiento, se realizaron experimentos de VC a diferentes concentraciones de la sonda (figuras 5.13a y 5.13b) y a distintas velocidades de barrido (figuras 5.13c y 5.13d). Resultaron de especial utilidad la curva de calibración y la respuesta frente a distintas velocidades de barrido. Para cualquiera de estas velocidades los voltágrafos conservan constantes los valores de E° , indicativo de una buena transferencia de carga entre el electrodo y la sonda. Además se destaca la relación lineal de j_p con $v^{1/2}$ verificando la ecuación de Randles-Sevcik (ec. 5.4).

Con los resultados obtenidos para estas voltametrías se puede sugerir que el sistema responde a un proceso de difusión lineal en un plano semiinfinito, lo cual era lo que se esperaba en primer orden para un sistema en el que el electrodo está embebido en solución con el analito electroactivo en solución de electrolito soporte (0,1 mM KCl, pH=5,5).^{82, 85, 192, 199}

5. Microfabricación de los electrodos

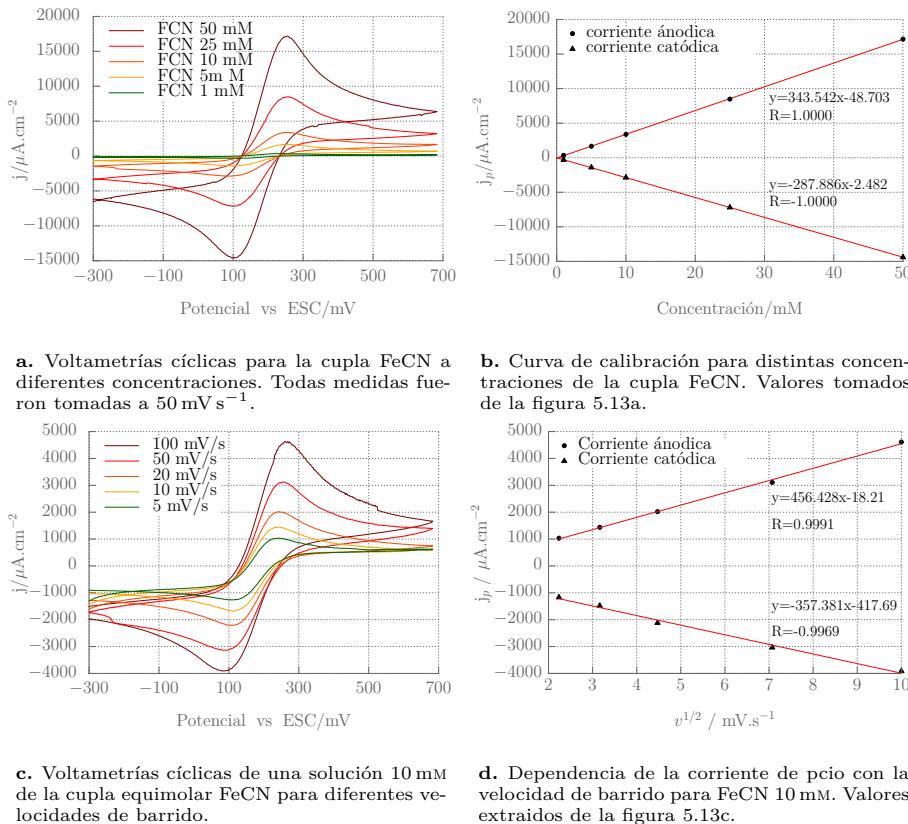
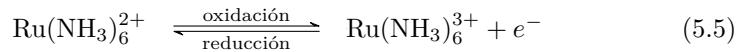


Figura 5.13: (a) Respuesta electroquímica de la pareja equimolar FeCN para distintas concentraciones, (b) curva de calibración para dichas concentraciones. (c) Densidad de corriente en función con la velocidad de barrido, (d) dependencia de la densidad de corriente de pico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Todos los voltágrafos fueron tomadas con contraelectrodo de Pt, en 0,1M de NaCl como electrolito soporte y utilizando como referencia ESC.

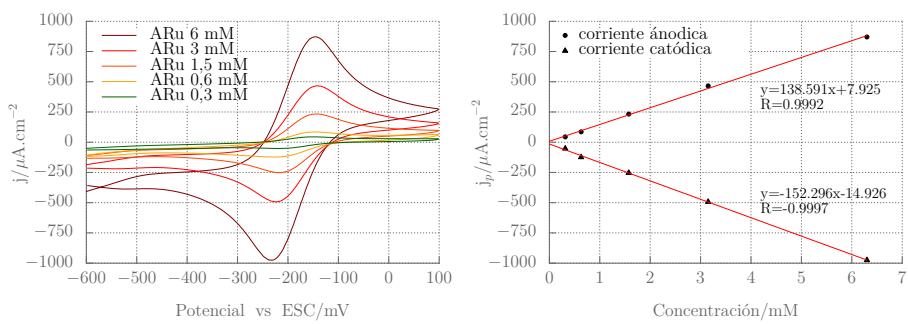
Respuesta del cloruro de hexaaminorutenio(III)

El cloruro de hexaaminorutenio(III) se utilizó extensivamente en este trabajo, gran parte de la discusión del capítulo 4 tiene por eje la adsorción de este complejo en las películas delgadas mesoporosas. Esta molécula en solución se disocia para formar el complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. La reacción redox que tiene lugar es la siguiente:



El intercambio entre los estados de oxidación $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$, responde a un proceso electroquímico reversible, en el cual podemos fácilmente reducir u oxidar el complejo variando el potencial del electrodo de trabajo. Habiendo ya comprobado, con el FeCN, el buen desempeño de los electrodos respecto de la velocidad de barrido, se eligió un valor 50 mV s^{-1} para las voltametrías cíclicas (de uso frecuente para este tipo de mediciones). Se llevaron a cabo una serie de VC para varias concentraciones de la sonda, con el objetivo de elaborar la correspondiente curva de calibración para $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Se verifica de estos voltágrafos el buen desempeño EQ de los electrodos referente a la transferencia de electrones.

5.3. Caracterización de los electrodos



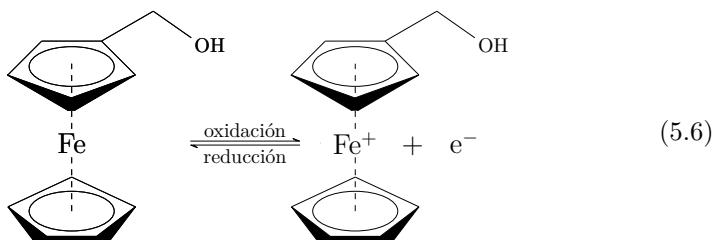
a. Voltametrías cíclicas para ARu a diferentes concentraciones.

b. Curva de calibración para la especie ARu. Los valores fueron tomados de la figura 5.14a.

Figura 5.14: (a) Voltametrías cíclicas para soluciones de ARu de distinta concentración y, (b) curva de calibración para dichas concentraciones. Todos los voltágrafos fueron tomados a 50 mV s^{-1} con contraelectrodo de Pt en una solución 0,1 mM de NaCl y utilizando de referencia ESC.

Respuesta del ferroceno metanol

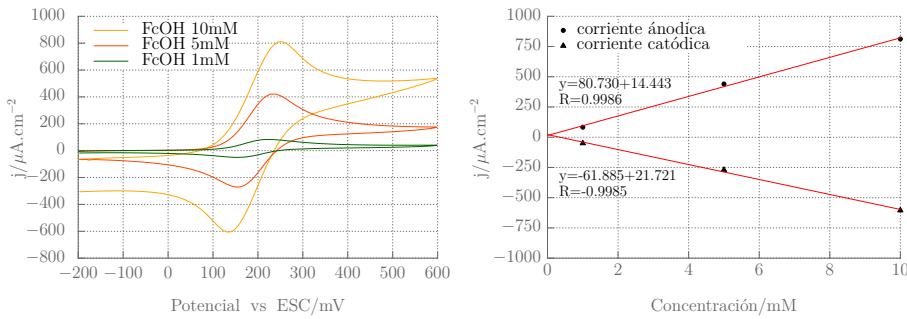
A diferencia de las sondas anteriores la especie reducida del FcOH tiene carga neta, por lo que se puede esperar que no tenga interacciones de tipo electrostáticas con las películas delgadas mesoporosas. Por lo que es de Es por ello que resultó imprescindible para sacar conclusiones acerca de los fenómenos de transporte y comparar sistemas calcinados con sistemas no clacinados, como ya se discutió ampliamente en el capítulo anterior. La reacción de oxidación/reducción para esta molécula es la siguiente:



De la misma forma que se realizó para las otras sondas, se confeccionó una curva de calibración para distintas concentraciones de FcOH, la figura 5.15 muestra la respuesta electroquímica correspondiente sobre electrodos de Au.

En la tabla 5.1 se resumen las características y los resultados de las voltametrías cíclicas para cada una de las sondas modelo elegidas. Las variables calculadas fueron la diferencia de potenciales entre el pico de corriente anódico y catódico, de forma de evaluar la reversibilidad de la reacción y capacidad de transferencia electrónica de los electrodos y el coeficiente de difusión de una especie libre en un electrodo plano semiinfinito. Durante todo el desarrollo de la tesis se utilizaron estos resultados con ánimos de comparar los voltágrafos sobre los electrodos desnudos y sobre los electrodos con la película mesoporosa.

5. Microfabricación de los electrodos

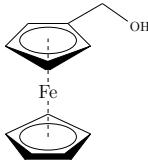


a. Voltametrías cíclicas para FeOH a diferentes concentraciones, 1 mM, 5 mM y 10 mM.

b. Curva de calibración para la especie FeOH. Los valores fueron tomados de la figura 5.15a.

Figura 5.15: (a) Voltametrías cíclicas para soluciones de FeOH de distinta concentración y, (b) curva de calibración para dichas concentraciones. Todos los voltágrafos fueron tomadas a 50 mV s^{-1} con contraelectrodo de Pt en una solución 0,1 M de NaCl y utilizando ESC como referencia.

Tabla 5.1: Características de las sondas electroactivas utilizadas a lo largo de la tesis. Cálculo del coeficiente de difusión (D) para difusión en un plano simiinfinito a 25 °C.

Sonda	Carga especie reducida	Carga especie oxidada	$\Delta E(\text{mV})$	$D(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$	4-	3-	150	$2,0 \times 10^{-7}$
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	2+	3+	80	$5,5 \times 10^{-6}$
	0	1+	103	$1,9 \times 10^{-6}$

5.3.2. Incompatibilidad *top-down/bottom-up*

Una vez demostrado el óptimo desempeño electroquímico de los microelectrodos fabricados por técnicas *top-down*, la siguiente etapa consintió en el depósito de la película mesoporosa sobre los electrodos. Ya se discutió a lo largo del capítulo 3 las técnicas de depósito, el control sobre la síntesis, los parámetro para obtener películas de diferente porosidad, espesor, adherencia, etc.

Previo a los resultados discutidos y analizados en el capítulo 3 y basándose en trabajos similares,^{109, 168, 169, 171} donde utilizan mediciones electroquímicas como herramienta para establecer propiedades de las PDM, se realizaron experimentos preliminares y equivalente para evaluar el transporte en películas delgadas mesoporosas de SiO_2 . En los trabajos citados utilizan vidrio ITO o vidrio FTO como electrodos y llevan a cabo mediciones electroquímicas sobre sistemas clásicos, películas calcinadas y electrodos no miniaturizados. En este trabajo las primeras medidas se realizaron sobre películas mesoporosas de SiO_2 estructuras con F127, depositadas sobre películas delgadas de Au y condensadas y extraídas por la vía de calcinaciones (350 °C). Los resultados preliminares de estas mediciones (previos al desarrollo de la discusión sobre transporte del

5.3. Caracterización de los electrodos

capítulo 4) no fueron los esperados. Mostraban, o voltogramas «planos», o curvas donde la respuesta no era óptima, propia de electrodos con alta resistencia o limitados en la cinética de transferencia electrónica.

El estudio de porqué en estos sistemas calcinados la respuesta era muy diferente a la reportada, se encaró de forma sistemática. Se plantearon tres hipótesis: 1) contaminación de los reactivos, 2) poros bloqueados, 3) difusión de impurezas producto de la calcinación.

Para evaluar la hipótesis contaminación en los reactivos, se repitió la preparación de los soles, de las sondas, se reemplazaron los solventes y el electrolito soporte por nuevos. La respuesta electroquímica seguía siendo deficiente por lo que se descartó esta hipótesis.

Las hipótesis de poros bloqueados quedó descartada luego de realizar repetidas mediciones de eliposoporosimetría ambiental demostrando la buena accesibilidad y porosidad que mostraban las películas delgadas mesoporosa sometidas a calcinación (ver sección 3.3.1, pág. 56 y figura 3.11, pág. 57).

Para evaluar la hipótesis de contaminantes que difunden debido a la temperatura se hicieron experimentos con muestras control, las cuales consistieron en electrodos de Au sometidos a calcinación pero sin depositar el sol sobre ellos. En resumen se sometió los electrodos de Au desnudos a condiciones de humedad y temperatura idénticos a las utilizadas en el proceso de síntesis de las PDM (ver el proceso descrito en la sección 2.1.3, pág. 20). La respuesta electroquímica seguía siendo defectuosa, por lo que se consolidó la hipótesis de difusión de contaminantes por la temperatura utilizada (350°C).

Se llevaron a cabo una serie de caracterizaciones sobre las películas delgadas de Au sometidas a la calcinación para comprender como fueron afectadas e interpretar la respuesta electroquímica cuando se las usó como electrodos.

5.3.2.i. Resistencia superficial

Se midió la resistencia superficial a de las películas delgadas de Au, con el objetivo de corroborar algún cambio respecto en las propiedades eléctricas de los electrodos luego de ser sometidos a las condiciones de procesos para la síntesis de las PDM. El aumento de la resistividad puede traer emparejados deformaciones en los voltogramas, caída óhmica o separación de los potenciales de pico. Las mediciones se llevaron a cabo sobre tres muestras: una sin tratamiento térmico, otra calcinada a 350°C y una tercera llevada también a 350°C pero en atmósfera de alto vacío (10^{-5} mbar). Los resultados se resumen en la tabla 5.2, donde se corrobora que la resistencia por cuadrado aumenta para las muestras sometidas a tratamiento térmico, posiblemente debido a la difusión de impurezas hacia la superficie. Dichas impurezas pueden provenir del Au, de la capa de adherencia o del sustrato (silicio o vidrio).

Tabla 5.2: Resistencia superficial de los electrodos con y sin tratamiento térmico.

Muestra	Resistividad superficial (Ω/\square)
Au 350°C	$3,720 \pm 0,001$
Au 350°C en vacío	$3,685 \pm 0,001$
Au 25°C	$0,595 \pm 0,001$

5. Microfabricación de los electrodos

5.3.2.ii. Análisis de la superficie por XPS

Se ha reportado trabajos donde demuestran que es posible la difusión hasta la superficie del electrodo, de metales provenientes de la capa de adherencia e incluso de iones provenientes del sustrato.^{200,201} Para ello se decidió analizar la superficie de los electrodos mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Se llevó a cabo un experimento en el cuál se depositaron dos electrodos de Cr|Au sobre silicio, uno de ellos fue sometido a tratamiento térmico mientras que el otro no. Los resultados se muestran en el gráfico de la figura 5.16, donde se evidenció la difusión hacia la superficie, de cromo ligado a oxígeno. Esto sugiere que el cromo, utilizado como capa de adherencia, se oxida y difunde cuando los sensores son sometidos a una temperatura de 350 °C.

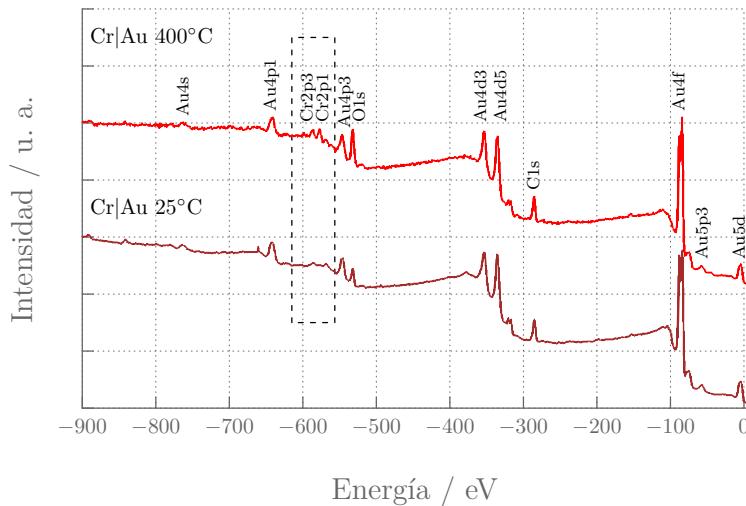


Figura 5.16: Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos (XPS) correspondiente a películas delgadas de Cr|Au con y sin tratamiento térmico. Obsérvese los picos correspondiente al cromo y el aumento de la intensidad relativa del pico correspondiente al oxígeno, sugiriendo la difusión de Cr_xO_y hacia la superficie de los electrodos.

5.3.2.iii. Microscopía electrónica de barrido

Una vez demostrado que es posible la difusión de impurezas a 350 °C se realizaron imágenes por microscopía de barrido electrónico para estudiar como afecta dicho tratamiento la morfología de las películas. En la figura 5.17 se comparan depósitos de Cr|Au tratados térmicamente con depósitos no tratados. Se observa un crecimiento en el tamaño de partícula para los sometidos a tratamiento térmico, más específicamente a 350 °C, temperatura usada para la vía clásica de síntesis de PDM. Este hecho demuestra que esta temperatura es suficiente, para, al menos, producir un aumento en el tamaño de los cristales de las películas delgadas de oro. Dicha transformación también fue reportada a una temperatura menor, de 300 °C por Švorčík y colaboradores.¹²⁸ Nuevamente nos encontramos con evidencia de transformaciones que sufren los electrodos al ser sometidos a un tratamiento térmico y cómo estas transformaciones sumadas a los procesos difusivos afectan la respuesta electroquímica.

5.3. Caracterización de los electrodos

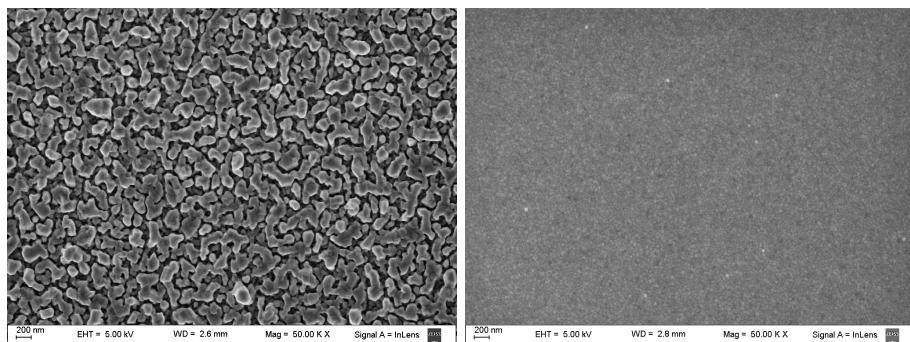
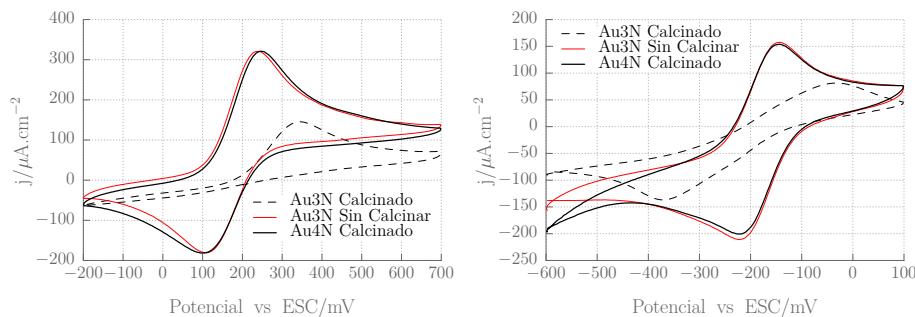


Figura 5.17: Microscopías de barrido electrónico donde se comparan los electrodos sometido a tratamiento térmico (izquierda) con electrodos sin calcinar (derecha). Se observa en las películas calcinadas un aumento en el tamaño de las partículas de Au.

5.3.2.iv. Análisis electroquímico de superficies de Au

Es conocido que la voltametría cíclica (VC) es una técnica analítica cuya respuesta que depende fuertemente de la superficie del electrodo.^{82, 85, 192, 199} Con el propósito de comparar la respuesta de depósitos de Au de diferentes calidades, se depositaron electrodos de oro de mayor pureza, Au4N (99,99 % de *Sigma Aldrich*) en lugar del Au3N (99,9 % de *Eurometal*), el cual es mucho más económico, fácil de conseguir y es el blanco habitual para pulverización disponible en el laboratorio de películas delgadas del INTI. En todos los casos se utilizó una película de Cr como capa adherente.

Se realizaron VC para ARu y FeCN a fin de evaluar la respuesta de los electrodos Au3N calcinados y sin calcinar con la obtenida para electrodos de Au de mayor pureza (Au4N), estos últimos tratados a 350 °C. Los resultados de dichos experimentos se muestran en los voltámetros de las figuras 5.18a y 5.18b.



a. Voltametrías cíclicas para FeCN 1 mM tomadas a 50 mV s⁻¹ en una solución 0,1 M de KCl.

b. Voltametrías cíclicas para ARu 1 mM tomadas a 50 mV s⁻¹ en una solución 0,1 M de KCl.

Figura 5.18: Voltametrías para $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ y $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ donde se compara la respuesta sobre electrodos de Au4N calcinado (—) con electrodos de Au3N calcinado (- -) y Au3N sin calcinar (—). Se observa una respuesta deficiente solo para electrodos de Au3N sometidos a calcinación.

La primera observación que se desprende de los voltámetros es que la respuesta para el Au3N sin tratamiento térmico es prácticamente idéntica a la del Au4N con tratamiento térmico. Por otro lado la respuesta del oro menos purificado, Au3N, sometida a temperatura, muestra una clara irreversibilidad en los

5. Microfabricación de los electrodos

procesos de óxido reducción para ambas sondas, a tal punto que no se observa la reducción para $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ (figura 5.18a, curva punteada). Con estos resultados y lo expuesto anteriormente, queda claro que la respuesta anómala es debida a una capa superficial, generada por un proceso difusivo durante el tratamiento térmico. Este hecho dificulta la transferencia electrónica entre sonda-electrodo, alejándose de la idealidad y generando una separación de potenciales entre picos anódico y catódica. Como consecuencia directa se obtiene una respuesta EQ deficiente y no reproducible.

5.4. Sensores de respuesta selectiva

Una vez hallado el motivo de la respuesta electroquímica no deseada, surgieron, naturalmente, dos vías de acción: 1) cambiar el material de los electrodos por Au o Pt de mayor calidad, y 2) sustituir o evitar la etapa de calcinación en la condensación y extracción de películas delgadas mesoporosas.

Ambas alternativas fueron puestas en prácticas con resultados exitosos. Se consideró la segunda opción mucho más rica, tanto científica como tecnológicamente, ya que permitió minimizar los procesos difusivos y, a su vez, desarrollar un método de condensación y extracción para sintetizar películas delgadas mesoporosas de óxido de silicio a bajas temperaturas ($130^{\circ}C$). El desarrollo de los métodos alternativos ya fue extensamente tratado en el capítulo 3.

En esta sección se aplican las herramientas y conocimientos desarrollados en los capítulos 3 y 4 y se conceptualiza cómo utilizar los electrodos en su conjunto, para que funcionan cooperativamente en la detección de las sonda modelos que se utilizaron en la tesis.

Sobre electrodos de Au microfabricados (diseño «calesita»), se depositaron películas delgadas mesoporosas de $Si_{0,9}Zr_{0,1}O_2$ por el método de alto vacío (VacSZF). Uno de los seis electrodos de trabajo se enjuagó con un hisopo con etanol para remover la película de óxido. Luego se llevaron a cabo, individualmente sobre dos electrodos, las funcionalizaciones con DHDP y APTES descritas en la sección 2.1.4, pág. 22. Sobre ese mismo sensor se llevaron a cabo las mediciones electroquímicas, de las cuales se pueden obtener cuatro respuestas por sensor: la del electrodo de Au sin recubrir, el recubierto con VacSZF y los dos recubiertos con VacSZF y funcionalizados con APTES y DHDP (VacSZF₁^N y VacSZF₃^P). El diagrama de la figura 5.19 representa en forma esquemática esta situación mostrando en forma pictórica el recubrimiento de cada electrodo y las hipotéticas respuesta que podrían al colocar un analito electroactivo. En las próximas secciones se analiza la respuesta del sensor para cada una de las sondas ensayadas.

5.5. Respuesta con $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ y FcOH

5.6. Respuesta con $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$

5.7. Más allá de la microfabración

Esta sección tiene por motivación mostrar y exemplificar muy brevemente algunos experimentos, reflexiones y pruebas de concepto derivadas del presente

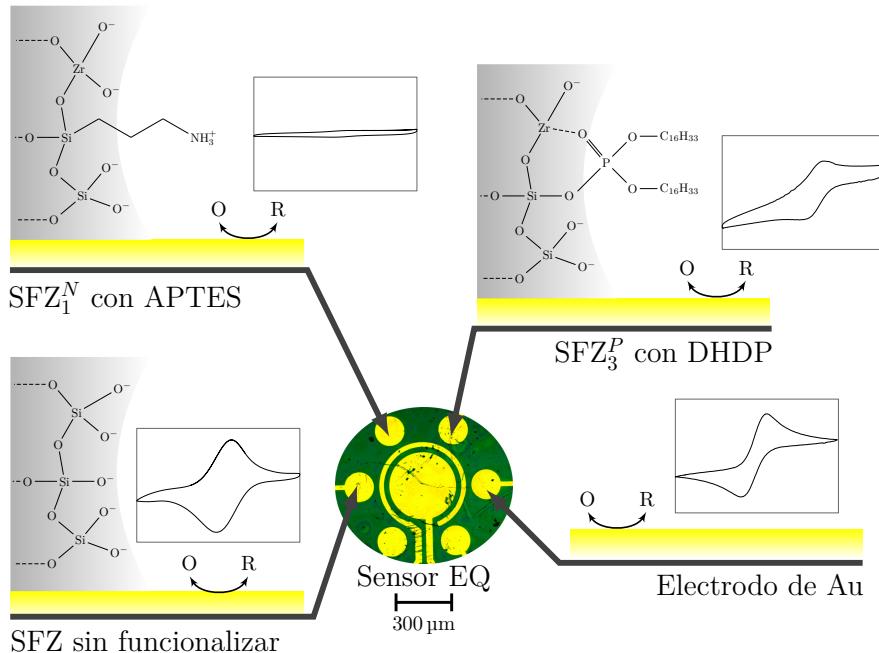


Figura 5.19: asdasdasd

trabajo. Estos experimentos generan nuevas incógnitas y abren líneas de investigación y desarrollo en el área sensores. No es el propósito de este apartado realizar demostraciones formales o hacer discusiones profundas de los resultados, sino mostrar los avances y conceptos surgidos durante esta tesis con perspectivas a futuros desarrollos e investigaciones.

5.7.1. Integración en microchips de silicio

La ventaja de fabricar electrodos por técnicas de microelectrónica es indiscutible. Hay muchas fábricas a nivel global de microsistemas (MEMS) y circuitos integrados (IC) (conocidas en inglés simplemente como *foundry*). Dichas fábricas elaboran sus productos con procesos estándar de fabricación, por cada nodo tecnológico, con reglas de diseño claras y bien establecidas. La integración de sensores en circuitos integrados no es algo nuevo, y, dado el nivel de integración de la electrónica de las últimas décadas, es algo que siempre se debe tener en cuenta en la etapa de prototipado de sensores.²⁰²⁻²⁰⁶ Debido al desarrollo y optimización de los procesos para depositar PDM a bajas temperaturas se podría fácilmente integrar los sensores EQ en solo chip con potenciómetro integrado en la lógica del IC.

5.7.2. Sensores y electrodos flexibles e impresos

Se realizaron, durante este trabajo, pruebas conceptuales sobre impresión de mesoporosos. El objetivo fue transferir un diseño arbitrario sobre diversos sustratos, además, de esta forma se podrían imprimir PDM de igual o distintos óxidos.

5. Microfabricación de los electrodos

Se trabajó en colaboración con el grupo del Dr. Baumann, del *Department of Digital Printing and Imaging Technology* de la *Technische Universität Chemnitz* de Alemania (<https://www.tu-chemnitz.de/mb/DigiTech/professorship.php>). Allí se realizaron pruebas de concepto imprimiendo soles modificados con etilenglicol con un equipo de inyección de tinta sobre diversos soportes. Los procesos a baja temperatura desarrollos en este trabajo, no solo hacen que disminuya la difusión entre las capas metálicas, permitiendo la integración en chips de silicio, sino que permite depositar las PDM sobre sustratos térmicamente menos estables. Los resultados fueron sistemas porosos de soles de SiO_2 , estructurados con F127 impresos sobre silicio, oro, microelectrodos y poliestireno de alto impacto (PAI). Se muestran, en la figura 5.20, patrones cuadrados impresos sobre una diversidad de sustratos variando, con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas para su impresión.

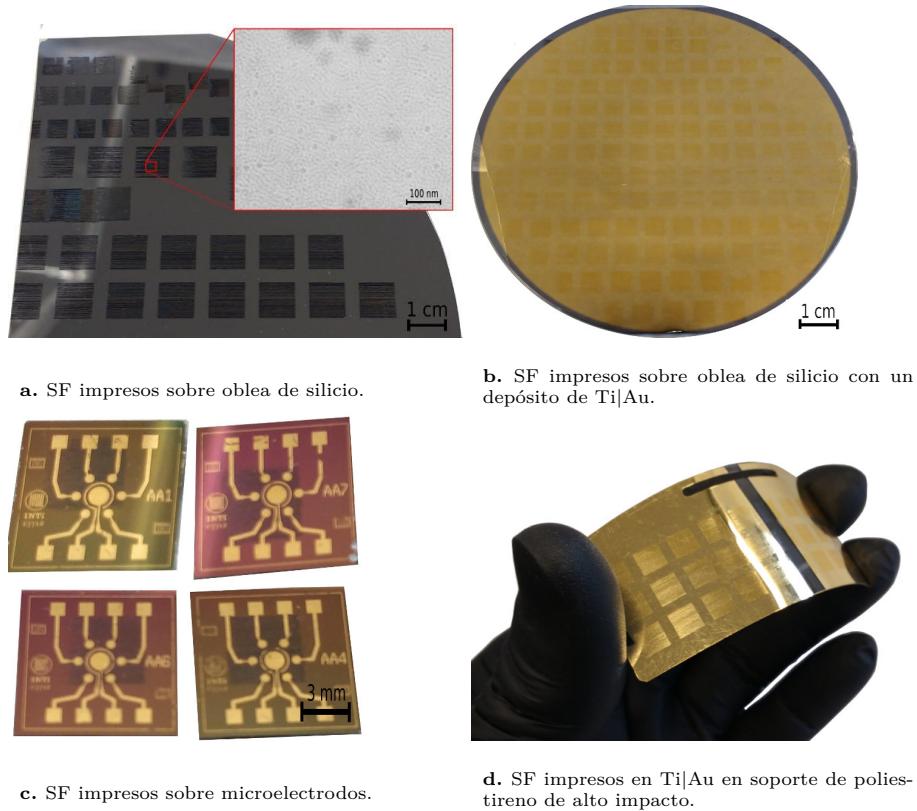


Figura 5.20: Fotografías de patrones impresos de óxido de silicio mesoporoso por inyección de tinta. Los poros fueron moldeados con F127 y la condensación se realizó por el método de alto vacío. La extracción se llevó a cabo con 2-propanol y agua.

Con la expectativa de poder realizar todo el proceso de fabricación de los sensores con técnicas de impresión, se muestran en la figura 5.21, electrodos impresos por inyección con tintas a base a nanotubos de carbono desarrolladas en el INTI-CMNB. Actualmente estas tintas están en desarrollo y en proceso de optimización para uso en sensores EQ y enzimáticos.^{207,208} En la figura 5.21 también se muestra la respuesta EQ para FeCN 2,5 nm, si bien no es la misma que en electrodos de Au, es una respuesta reproducible y confiable. Se prevé

5.8. Conclusiones parciales

próximamente imprimir ambos componentes en un solo sustrato, los electrodos y películas delgadas mesoporosos.

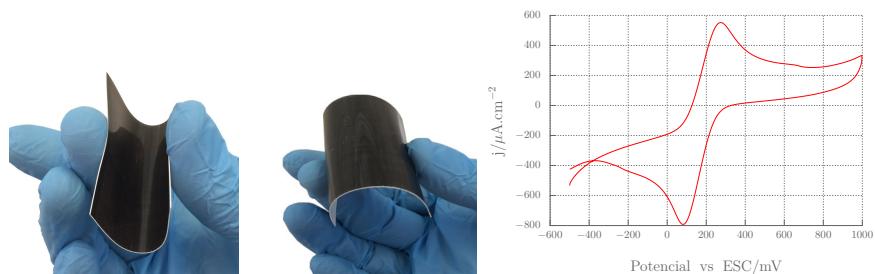


Figura 5.21: Electrodos impresos por inyección de tinta en base a nanotubos de carbono donde se muestra la flexibilidad de la tinta y su respuesta electroquímica con una sonda de FeCN 2,5 mM en solución de KCl 100 mM

5.8. Conclusiones parciales

A lo largo de este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante el proceso de fabricación de los microelectrodos. Se hicieron dos diseños, de los cuales el segundo (retroalimentado de la experiencia del primero) es mas compacto, incorpora mas electrodos por sensor y prevé el uso de contraelectrodo y referencia integrados en el mismo.

Los mismos fueron fabricados por un conjunto de técnicas conocidas como *top-down*, propios de la microelectrónica. Fotolitografía óptica, deposición por pulverización catódica y *lift-off*, entre otras. Encontradas las condiciones óptimas de proceso para cada etapa, y, conforme con los resultados, se evaluó el desempeño electroquímica de los mismos, la cual resultó ser muy satisfactoria.

Se depositaron.....sobre electrodos.... en las primeras etapas... previo al desarrollo... 3 y 4. Previo a los resultados y al análisis sobre los métodos pos-sintesis de PDMdesarrollado en el capítulo 3 y a las mediciones y discusión sobre trasnporte mantenidad en el capítulo 4, se depositó evaluó el desempeño electroquímico cuando se deposita sobre ellos pdm calcinandas.....

La siguiente etapa fue la de colocar la PDM sobre ellos, discutida extensamente en el capítulo 3. En esta etapa surgieron algunas dificultades,en particular, en lo referente al sensado electroquímico, pudimos detectar fenómenos de difusión hacia la superficie del electrodo durante la calcinación de las películas de SiO₂ mesoporosa sobre ellos, impidiendo el intercambio de electrones sonda-electrodo.

Este fue uno de los motores (junto con otros como utilizar polímeros, evitar calcinaciones y reducir costos) para el desarrollo de procesos de síntesis de películas mesoporosas de SiO₂, a temperaturas menores que las clásicas de calcinación, donde se minimizan los procesos difusivos y no es necesario recurrir a material de ultra pureza.

Las consecuencias directas de este desarrollo fueron que se pudo continuar depositando los óxidos sobre Au metalúrgico (Au3N) sin perder desempeño analítico y, a su vez, permitió depositar las PDM sobre sustratos que sean estables a 130 °C. Esto permitió acceder a sustratos flexibles, económicos y poder utilizar otros materiales como electrodos. Es en esta área donde se incursionó imprimiendo.....

5. Microfabricación de los electrodos

miendo tintas basadas en nanotubos de carbo y peliculas delgadas me soporosas de óxido de silicio sobre diversa cantidad de sustratos, incorporando las PDM como sensores EQ al campo de la electrónica

CONCLUSIONES

6. Conclusiones

Conclusiones

A lo largo de este trabajo de tesis todo la concentración y el esfuerzo estuvieron dedicados a la fabricación escalable de sensores electroquímicos permeoselectivos.

Las primeras etapas tuvieron como eje la compatibilidad entre los procesos de fabricación *bottom-up* y *top-down*, los primeros para sinterizar las películas delgadas mesoporosas y los segundos para fabricar los electrodos de los sensores. Las problemáticas que allí surgieron estuvieron vinculadas a la pobre adherencia de los electrodos de oro a las películas y a las temperaturas de calcinación usadas tradicionalmente para condensar y extraer el surfactante en películas delgadas mesoporosas. Esa temperatura ($\geq 350^{\circ}\text{C}$) favorece los procesos difusivos de impurezas hacia la superficie de los electrodos, afectando la detección Electroquímica de moléculas. Las soluciones a los problemas de adherencia se basaron en modificar químicamente los electrodos utilizando moléculas de anclaje químicamente compatible con las películas de SiO_2 . Para minimizar los procesos difusivos se siguieron dos estrategias: aumentar la pureza del Au pulverizado para formar los electrodos y bajar la temperatura de condensación de las películas mesoporosas de SiO_2 hasta 130°C . La primera, sin duda fue la mas sencilla y la que primero se llevo a cabo obteniéndose buenos resultados. Sin embargo la segundo era la que presentaba mayores desafíos, estabilizar la estructura del cristal líquido, condensar el óxido seguido de un proceso de extracción del surfactante sin aumentar la temperatura por encima de 130°C . Basándose en la literatura especializadas se llevaron a cabo métodos novedosos para la condensación y extracción de las películas. Se diseñaron y experimentaron cinco procesos posdepósito para condensar películas mesoporosas: simplificado, prolongado, ácido, alcalino y alto vacío. Todo el capítulo 3 está dedicado a la comparación de las películas mesoporosas obtenidas por estos procesos con las calcinadas. las caracterizaciones incluyeron técnicas como elipsoporfosimetría ambiental, microscopía óptica, de barrido y de iones focalizados de galio, espectroscopía IR, ángulo de contacto y voltametría cíclica. Se evaluaron características como espesor, grado de condensación, grado de extracción del surfactante, accesibilidad, porosidad, distribución de tamaño de poros y cuellos. Todos los métodos llevaron a películas porosas con características distintivas que se detallan en dicho capítulo. A pesar de esto se consideró utilizar el método de lato vacío para continuar con la elaboración de los sensores. Esta elección esta basada en que fué el método que mostró películas quasi equivalentes a las calcinadas y por ser el proceso que no utilizó reactivos extra en la síntesis, por lo que se considero el que podría estar libre de interferencias a la hora de medir. El desarrollo de estos métodos no solo permitió minimizar los procesos difusivos sino que también abre el camino para depositar óxidos puros o mixtos de $\text{Si}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ sobre sustratos termicamente lábiles, como acrílicos, PET o polímeros en general.

Durante todo el trabajo de tesis las mediciones EQ fueron una tarea que se llevó en forma trasversal y constante. Los resultados de las mismas están distribuidas a lo largo de todos los capítulos de la tesis. Estas tuvieron mucha importancia y muchos propósitos, caracterizar las PDM, detectar las sondas en función de la permeoselectividad y por último estudiar los fenómenos de transporte. muchos datos, K, hopping, difusión, selectividad, concentración, etc. Simulación, redox etc. Finalmente disolución de la silice y zirconio todos

los datos que se sacaron. LLevaron a una conclusion sumamente importante solubilidad estabilidad y peliculas de Zr

Despues otras de las cosas que se hizo a lo largo de la tesis es la fabricaciones de los electrodos.

Metodos de sintesis alternativos, estudio sistematico con diferentes surfactantes y tecnicas para estudiar la accesibilidad el grado de condensacion y la extraccion de surfactante.

Estudio de las propiedades de trasnporte, demostracion de la adsorcion de la concntracion dentro de los poros coeficientes de difusion y de la estabilida de las peliculas.

FUTURO

recien con la introduccion de Zr se puede abrir la puerta a experimentos mas reproducibles, metodo de aprendizaje, funcionalizaciones diferenciales. distintas proporciones con Zr. distintas funcionalizaciones. redes neuronales

U

ANEXO A: INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA

Se agregan en éste anexo los gráficos, imágenes y espectros complementarios que fueron apartados del cuerpo principal de la tesis.

Figuras correspondientes al capítulo 3

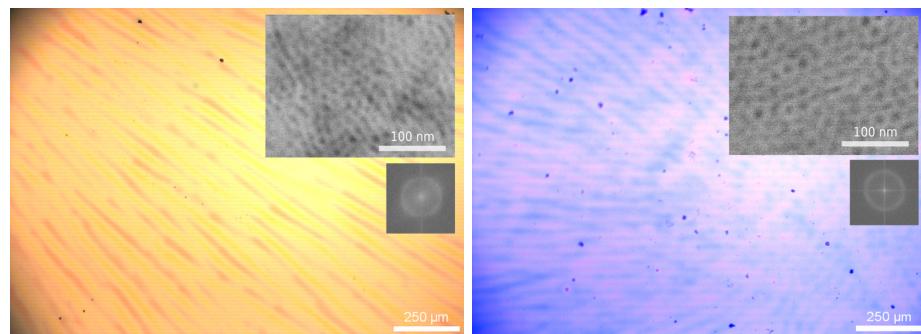


Figura A.1: Microscopías ópticas para SimSF. Izquierdo: sobre sustrato de Au. Derecho: sobre sustrato de Si. En los respectivos recuadros se observa el detalle por MEB junto a la transformada de Fourier del arreglo nanoporoso.

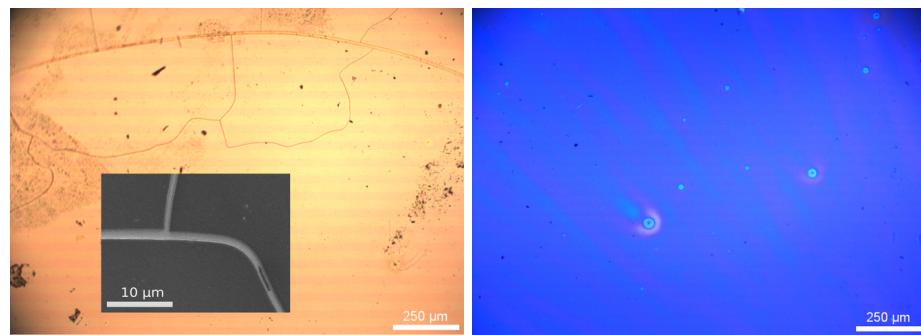


Figura A.2: Microscopías ópticas para SimSC. Obsérvese las grietas presentes cuando se sintetiza sobre Au (izquierda), mientras que sobre Si las SimSC no presentan rupturas ni discontinuidades.

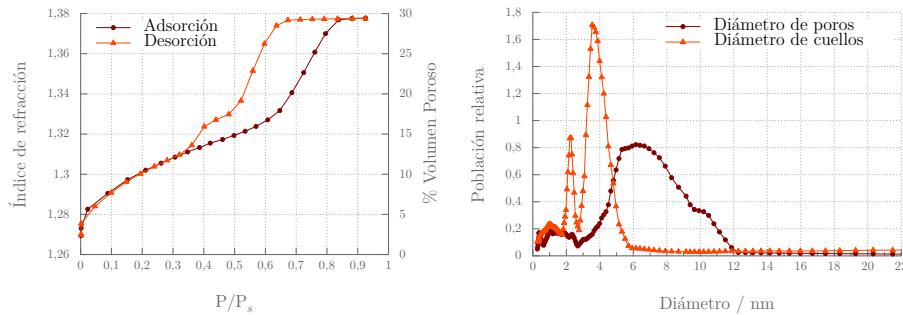


Figura A.3: Resultados de elipsoporosimetría ambiental para una SimSF .

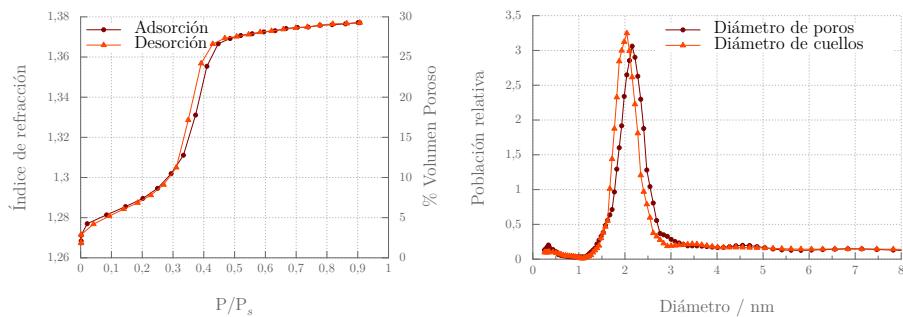


Figura A.4: Resultados de elipsoporosimetría ambiental para una SimSC.

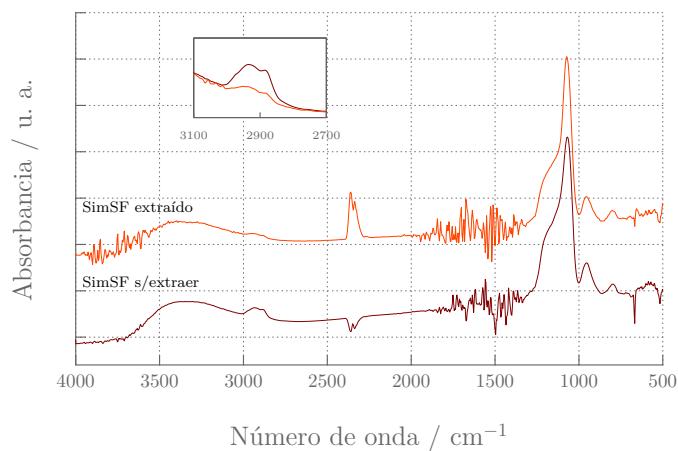


Figura A.5: Espectro de absorción en el IR para una SimSF sintetizada con el tratamiento simplificado antes y después de extraer el surfactante. Desaparece la banda de estiramiento C-H correspondiente al surfactante luego de la extracción.

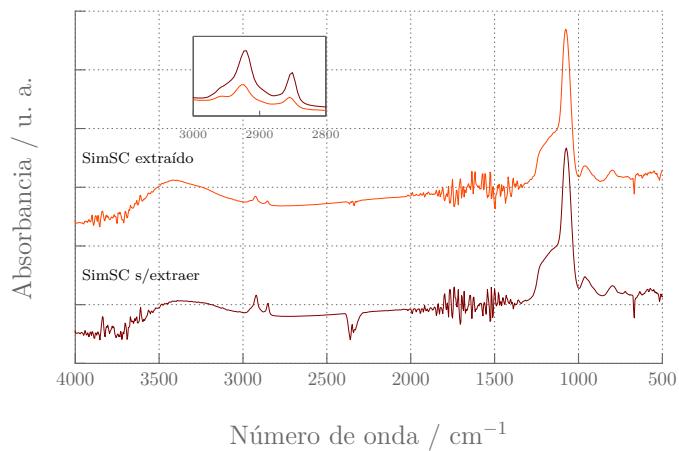


Figura A.6: Espectro de absorción en el IR para una SimSC sintetizada con el tratamiento simplificado antes y después de extraer el surfactante. Todavía se puede apreciar una cantidad pequeña de surfactante luego de la extracción.

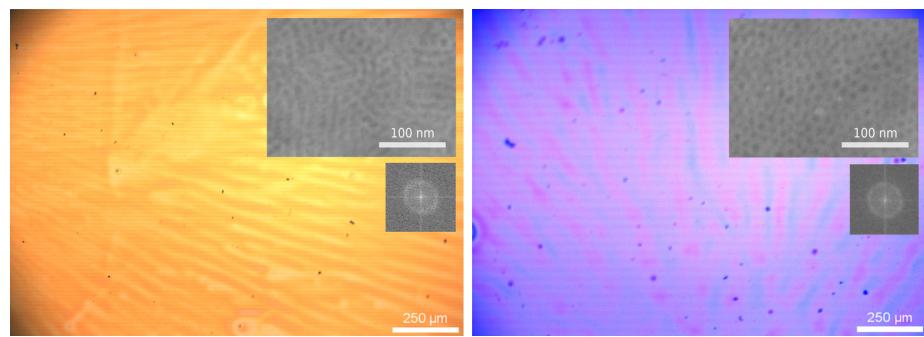


Figura A.7: Microscopías ópticas para ProSF. Izquierda: sobre sustrato de Au. Derecha: sobre sustrato de Si. En los respectivos cuadros se observa el detalle por MEB junto a la transformada de Fourier del arreglo nanoporoso.

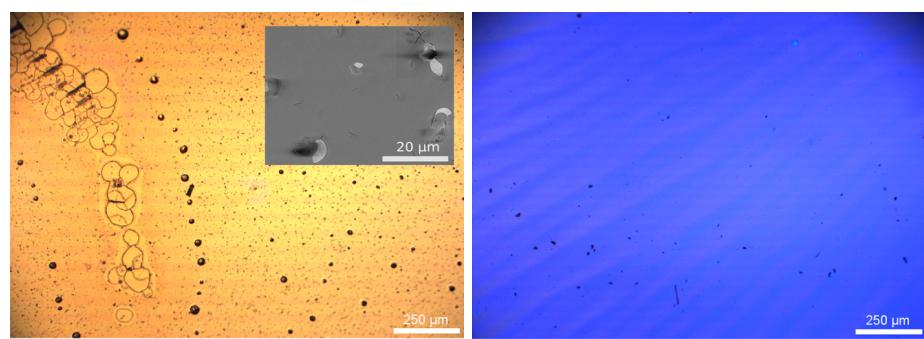


Figura A.8: Microscopías ópticas para ProSC. Derecha: sobre sustrato de Au. Izquierda: sobre sustrato de Si.

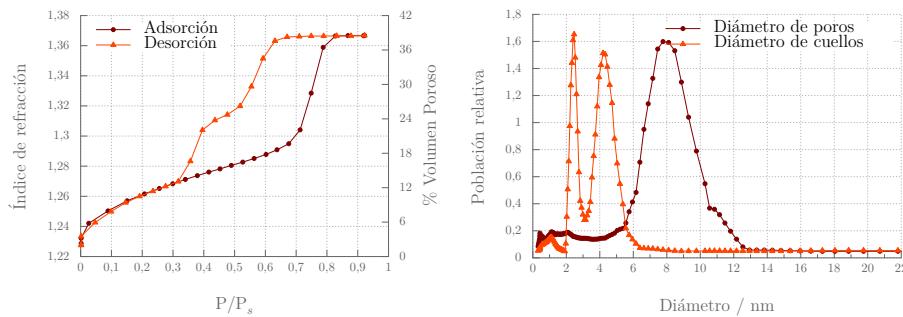


Figura A.9: Resultados de PEA para sistema ProSF sintetizada por el tratamientos prolongado, consistente en estabilización en humedad seguido de condensación por 7 días a 130 °C y extracción.

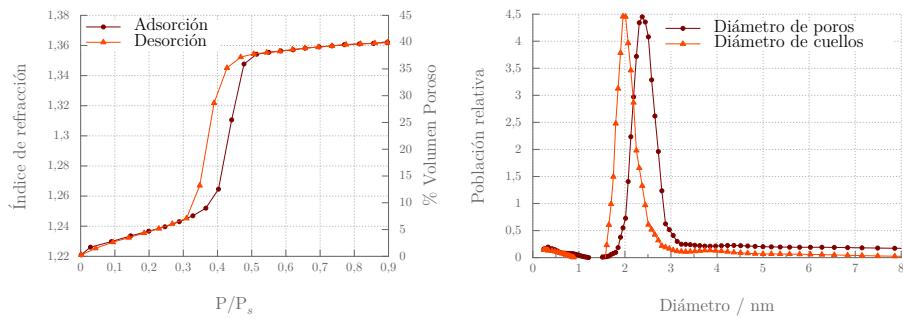


Figura A.10: Resultados de PEA para sistema ProSC sintetizada por el tratamientos prolongado, consistente en estabilización en humedad seguido de condensación por 7 días a 130 °C y extracción.

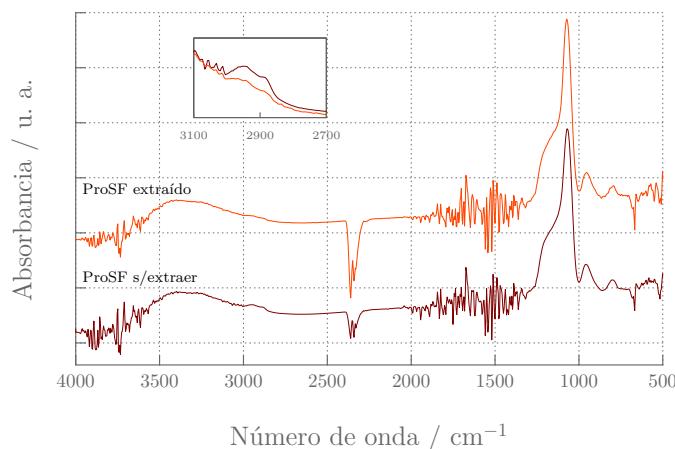


Figura A.11: Espectro de absorción de IR correspondiente a una ProSF antes y después de la extracción con 2-propanol.

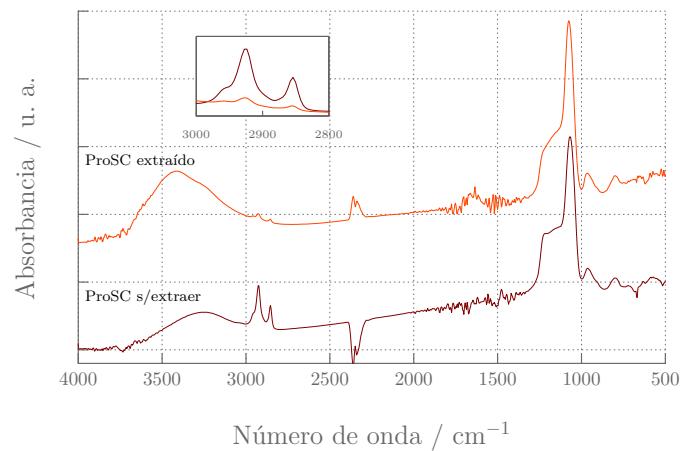


Figura A.12: Espectro de absorción de IR correspondiente a una ProSC antes y después de la extracción con 2-propanol.

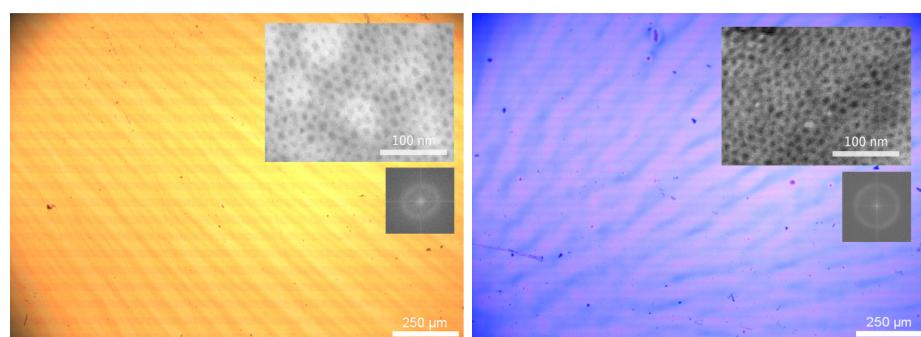


Figura A.13: Microscopías ópticas para VacSF. Izquierda: sobre sustrato de Au. Derecha: sobre sustrato de Si. En los respectivos recuadros se observa el detalle por MEB junto a la transformada de Fourier del arreglo nanoporoso.

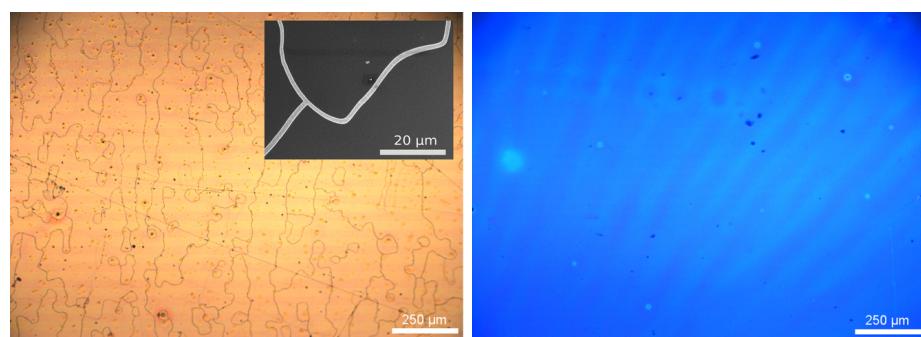


Figura A.14: Microscopías ópticas para VacSC. Izquierda: sobre sustrato de Au. Derecha: sobre sustrato de Si.

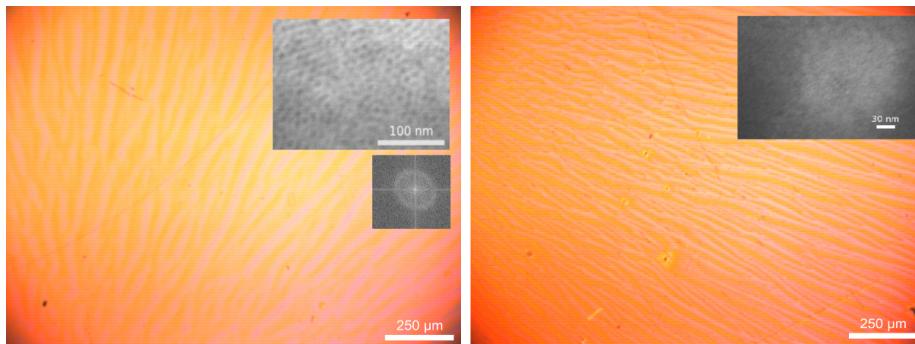


Figura A.15: Microscopías ópticas para VacSF depositadas sobre electrodos de Au. Izquierdo: Utilizando F127 como surfactante. Derecho: Utilizando Brij58 como surfactante.

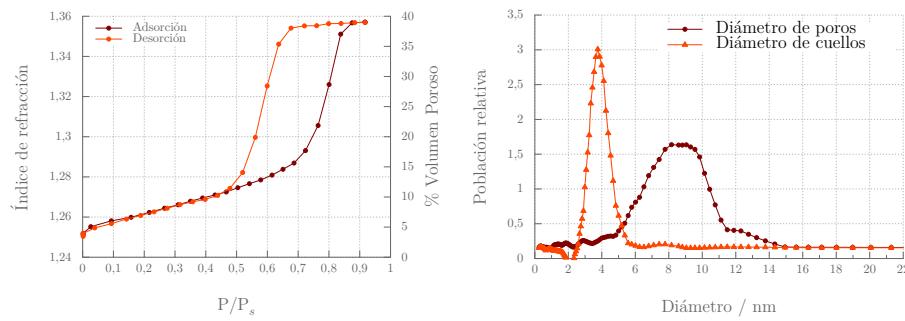


Figura A.16: Resultados de elipsoporosimetría ambiental para una VacSF, 7 días a 130 °C en alto vacío ($P=1 \times 10^{-5}$ mbar).

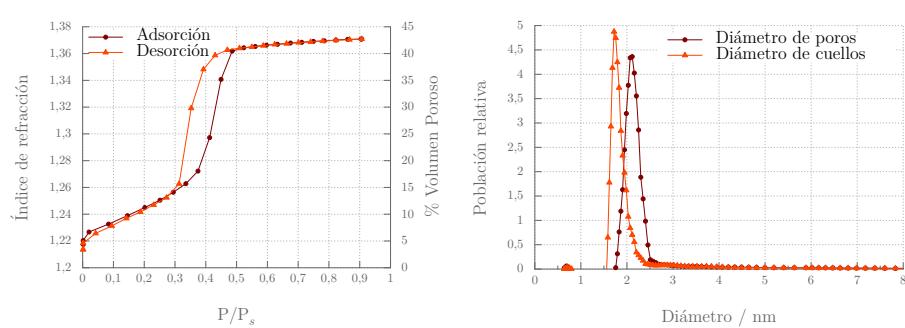


Figura A.17: Resultados de elipsoporosimetría ambiental para una VacSC, 7 días a 130 °C en alto vacío ($P=1 \times 10^{-5}$ mbar).

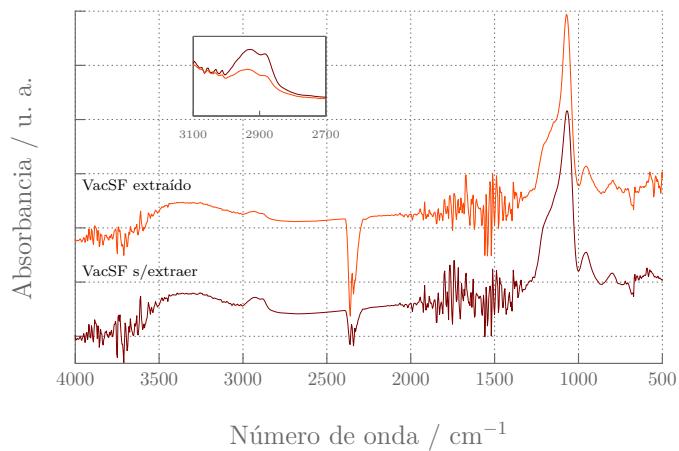


Figura A.18: Espectro de absorción de IR correspondiente a una VacSF, antes y después de la extracción con 2-propanol.

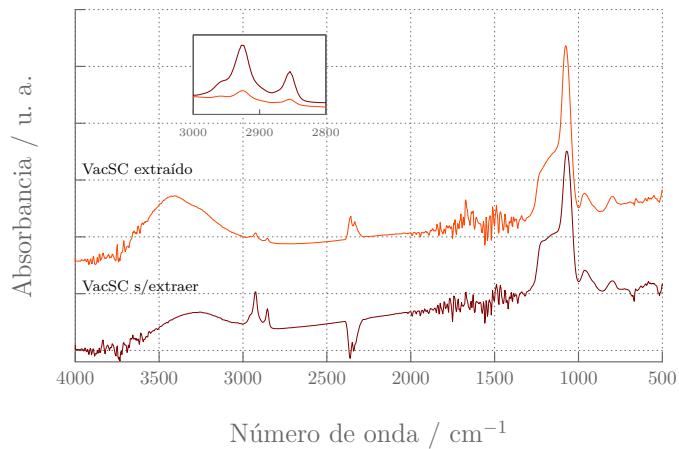


Figura A.19: Espectro de absorción de IR correspondiente a una VacSC, antes y después de la extracción con 2-propanol.

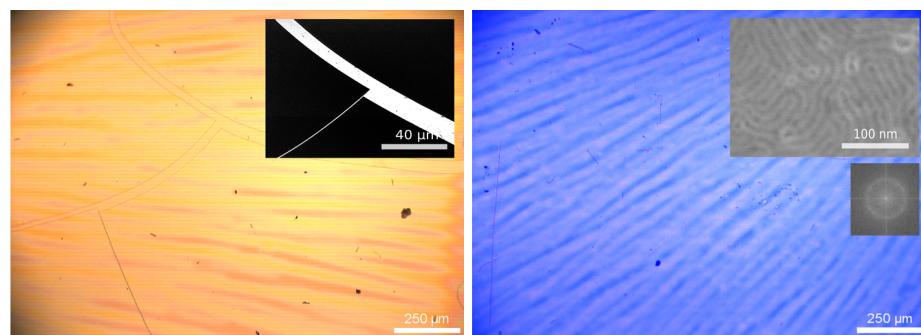


Figura A.20: Microscopías ópticas para ÁciSF. Izquierda: sobre sustrato de Au. Derecha: sobre sustrato de Si. En los respectivos recuadros se observa el detalle por MEB junto a la transformada de Fourier (sobre silicio) del arreglo nanoporoso.

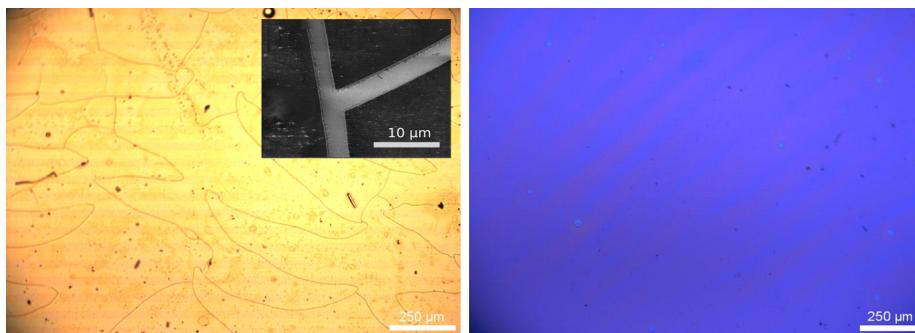
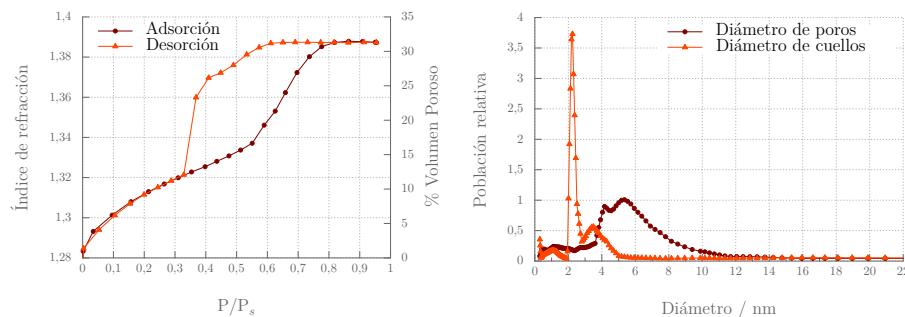


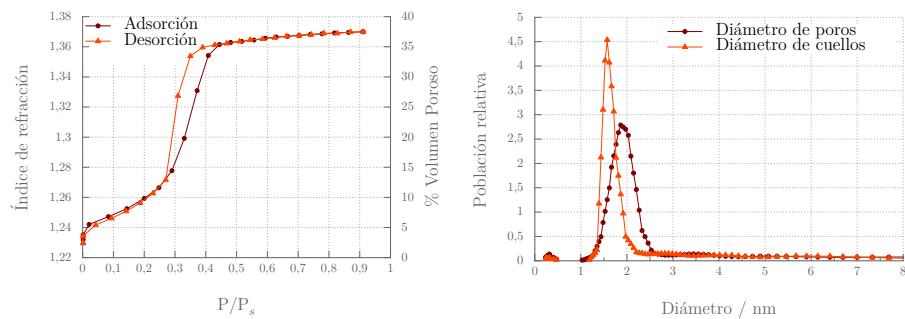
Figura A.21: Microscopías ópticas para ÁciSC. Izquierda: sobre sustrato de Au. Derecha: sobre sustrato de Si.



a. Isoterma de adsorción/desorción de agua realizada por PEA para una ÁciSF.

b. Distribución de tamaño de poro y cuello.

Figura A.22: Resultados de elipsoporosimetría ambiental para una ÁciSF.



a. Isoterma de adsorción/desorción de agua realizada por PEA para una ÁciSC.

b. Distribución de tamaño de poro y cuello.

Figura A.23: Resultados de elipsoporosimetría ambiental para una ÁciSC.

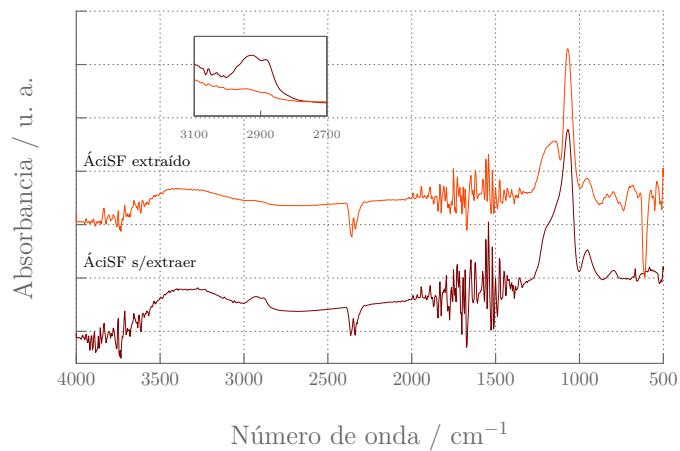


Figura A.24: Espectro de absorción en el IR para una ÁciSF antes y después de extraer el surfactante.

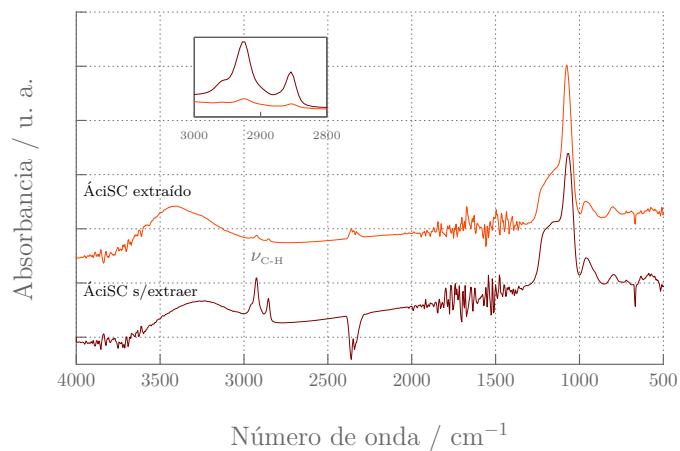


Figura A.25: Espectro de absorción en el IR para una ÁciSC antes y después de extraer el surfactante.

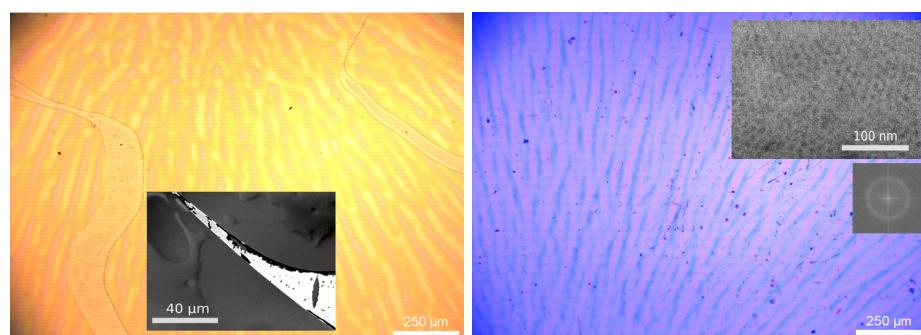


Figura A.26: Microscopías ópticas para AlcSF. Izquierda: sobre sustrato de Au. Derecha: sobre sustrato de Si. En los respectivos recuadros se observa el detalle por MEB junto a la transformada de Fourier (sobre silicio) del arreglo nanoporoso.

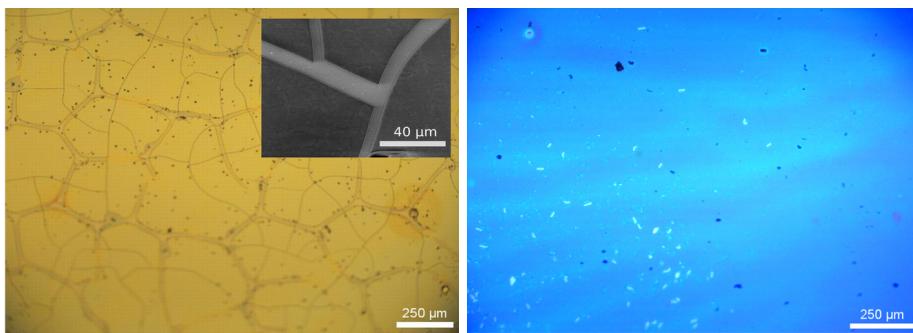
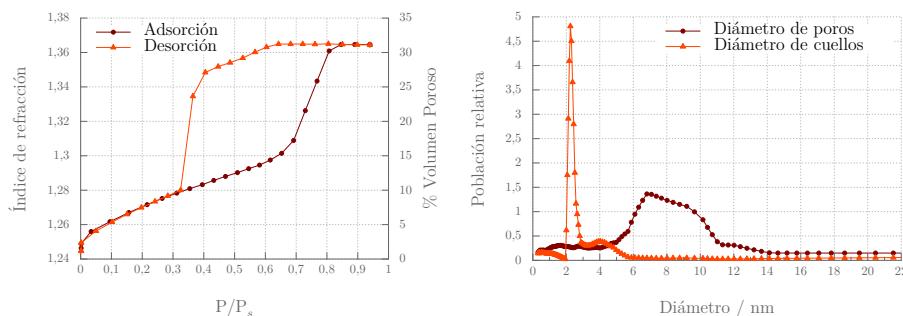
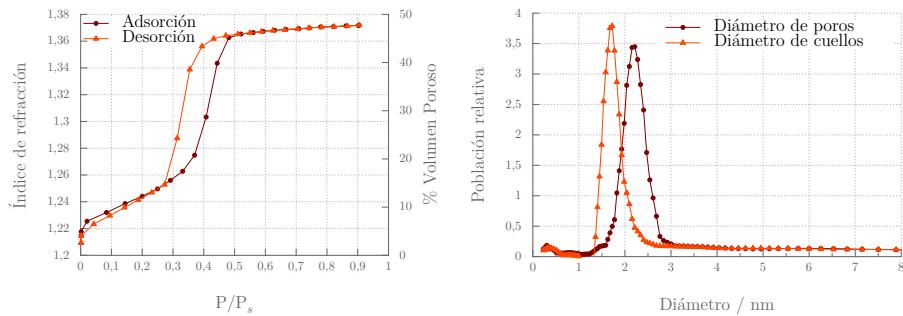


Figura A.27: Microscopías ópticas para AlcSC sintetizadas por el tratamiento de condensación y extracción en medio alcalino. Izquierda: sobre sustrato de Au. Derecha: sobre sustrato de Si.



a. Isoterma de adsorción/desorción de agua
realizada por PEA para una SF. b. Distribución de tamaño de poro y cuello.

Figura A.28: Resultados de elipsoporosimetría ambiental para una AlcSF.



a. Isoterma de adosorción/desorción de agua
realizada por PEA para una AlcSC. b. Distribución de tamaño de poro y cuello.

Figura A.29: Resultados de elipsoporosimetría ambiental para una AlcSC.

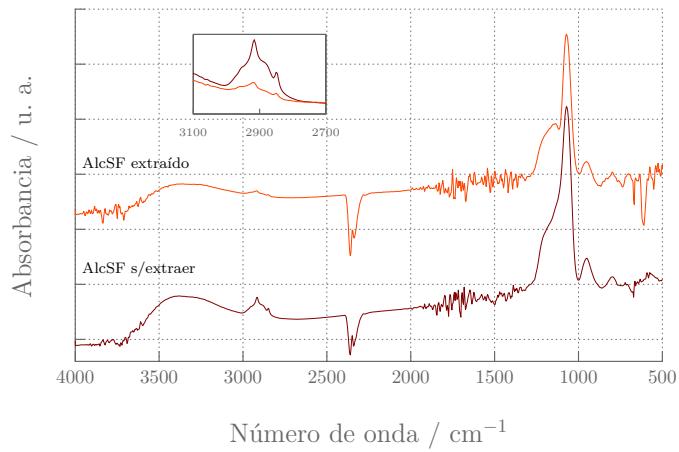


Figura A.30: Espectro de absorción en el IR para una AlcSF antes y después de extraer el surfactante. Obsérvese la ausencia de hombro en la región 1250-1100 cm⁻¹, la cual es típica de sistemas de SiO₂ mesoestructuras.

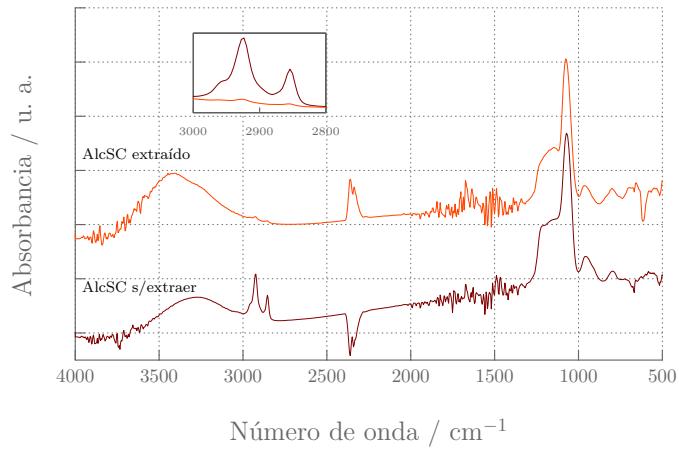
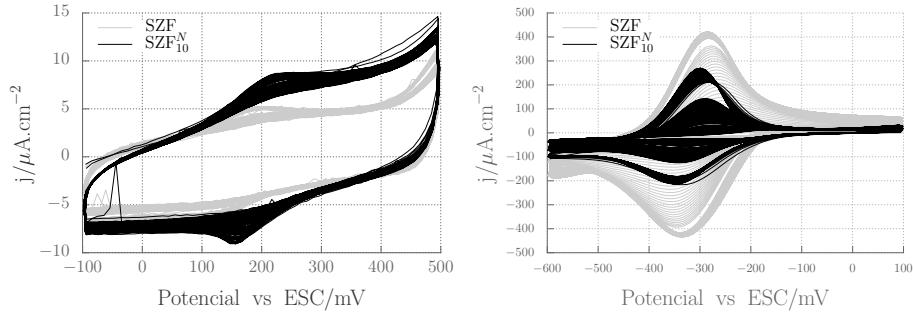


Figura A.31: Espectro de absorción en el IR para una AlcSC antes y después de extraer el surfactante. Obsérvese la ausencia de hombro en la región 1250-1100 cm⁻¹, la cual es típica de sistemas de SiO₂ mesoestructuras.

Figuras correspondientes al capítulo 4



a. Respuesta utilizando como sonda negativa $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 1 mM.

b. Respuesta utilizando como sonda positiva $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 1 mM.

Figura A.32: Respuesta comparativa entre SZF funcionalizadas con APTES 10 mM y sin funcionalizar. Para cada experimento se tomaron más de 90 voltágrafos consecutivos en KCl 100 mM a 50 mV s^{-1} .

ANEXO B: SIGLAS Y ABREVIATURAS

Lista de siglas y abreviaturas recurrentes utilizadas en este trabajo, listadas por orden alfabético.

APTES	3-aminopropil trietoxisilano
AC	ángulo de contacto
AciXX	prefijo para películas sintetizadas por el método ácido
ACV	voltametría de corriente alterna
AEIE	autoensamblado inducido por evaporación
AlcXX	prefijo para películas sintetizadas por el método alcalino
ALD	depósito por capa átomica, del inglés, <i>atomic layer deposition</i>
AR	hexaaminorutenio
CAC-CNEA	Centro Atómico Constituyentes - Comisión de Energía Atómica
CAD	diseño asistido por computadora, del inglés <i>computer-aided design</i>
CaLXX	prefijo para películas sintetizadas por el método de calcinación
CE	contraelectrodo
cmc	concentración miscelar crítica
CTAB	bromuro de hexadeciltrimetilamonio
CV	voltametría cíclica
CVD	deposición física en fase vapor, del inglés <i>chemical vapour deposition</i>
DC	corriente directa
DHDP	dihexadecilfosfato
EPA	elipsoporosimetría ambiental
EQ	electroquímica
ER	electrodo de referencia
ESC	electrodo saturado de calomel
ET	electrodo de trabajo
Fc	ferroceno metanol
FcCN	solución equimolar de ferro/ferri cianuro de potasio
FFT	transformada rápida de Fourier, del inglés <i>fast Fourier transform</i>

FIB	haz de iones focalizados, del inglés <i>focused ion beam</i>
FTIR	espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier, del inglés <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
FTO	óxido de flúor estaño, del inglés <i>fluorine doped tin oxide</i>
HQ	hidroquinona
IC	circuito integrado, del inglés <i>integrated circuit</i>
IEP	punto isoeléctrico
INIFTA	Instituto de Investigaciones Físico Químicas Teóricas y Aplicadas
INQUIMAE	Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía
INTI	Instituto Nacional de Tecnología Industrial
INTI-CIEPS	INTI-Centro de Investigaciones en Procesos Superficiales
INTI-CMNB	INTI-Centro de Micro y Nano Electrónica del Bicentenario
ITO	óxido de indio-estaño, del inglés <i>indium tin oxide</i>
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
MEF	método de elementos finitos
MEMS	Sistemas microelectromecánicos, del inglés <i>Microelectromechanical systems</i> electric emchanils
MPTMS	3-mercaptopropil trimetoxisilano
PAI	poliestireno de alto impacto
PBT	polibutileno de tereftalato
PDM	película delgada mesoporosa
PEA	poroelipsometría ambiental
PET	polietileno de tereftalato
PMMA	polimetilmetacrilato
ProXX	prefijo para películas sintetizadas por el método prolongado
PVD	deposición química en fase vapor, del inglés <i>physical vapour deposition</i>
RF	radiofrecuencia
SC	película delgada mesoporosas de óxido de silicio estructurada con CTAB
MEB	microscopía de barrido electrónico
SF	película delgada mesoporosas de óxido de silicio estructurada con F127
SimXX	prefijo para películas sintetizadas por el método simplificado
SZB	película delgada mesoporosas mixta de óxido de silicio y circonio estructura con Brij58
SZF	película delgada mesoporosas mixta de óxido de silicio y circonio estructura con F127
TEOS	tetraetoxisilano
UV/VIS	ultravioleta/visible
VacXX	prefijo para películas sintetizadas por el método de alto vacío
XPS	espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, del inglés <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

ANEXO C: PUBLICACIONES

Las siguientes publicaciones y presentaciones fueron derivadas del presente trabajo de tesis, las mismas se listan en orden cronológico.

Premio INNOVAR 2011 - 2º Premio en la categoría Investigación Aplicada por el proyecto: “*Arreglo de electrodos nanoporosos funcionales permselectivos para monitoreo de agua ambiental*”. <http://www.innovar.mincyt.gob.ar>

Building memristive and radiation hardness TiO₂-based junctions. Ghenzi, N., D. Rubí, E. Mangano, G. Giménez, J. Lell, A. Zelcer, P. Stoliar y P. Levy. Thin Solid Films, 550:683–688, Enero 2014, ISSN 00406090.<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609013018294>

Estudio del transporte a través de películas mesoporosas de óxido de silicio: adsorción, preconcentración y mediación redox con Ru(NH₃)₆Cl₃. Giménez, G, G Ybarra y G.J.A.A. Soler-Illia. Conferencia en XIX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Aplicada, Buenos Aires, abril 2015. <http://www.aaifq.org.ar/CAFQI-AAIFQ/CAFQI-AAIFQ.php>

Ion exchange properties and electrochemical behavior of mesoporous silica films deposited onto thin film gold electrodes. Giménez, G, G Ybarra y G.J.A.A. Soler-Illia. En Smart System Integration 2016 - Internatinoal Conference and Exhibition on Integration Issues of Miniaturized Systems, SSI 2016, páginas 392–395, 2016. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84976334467&partnerID=MN8TOARS>

Impresión flexográfica de cartuchos descartables para biosensor portátil. M. Mass, M. Roberti, G. Longinotti, D. Ricalde, J. Marinoni, A. Medrano 1, G. Giménez, L. Warcok, A. Ferreira, L. Fraigi, C. Moina, G. Ybarra 1, D. Díaz, A. Chobadidegui, L. Monsalve. Poster en Ibersensor 2016: X Congreso Iberoamericano de sensores, octubre 2016, Valparaíso, Chile. <http://chile2016.ibersensor.org>

Fabricación y caracterización de recubrimientos de nitruro de cromo por plasma de arco catódico. C. M. Griffiths, F. M. Rodríguez, I. N. Cortés, A. Hazarabedian, D. Vega, G. Giménez, E. Forlerer. 16º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, SAM- CONAMET 2016 – SIMPOSIO Materiales y Tecnologías para la Industria Metalmecánica y Aeroespacial, Córdoba, noviembre 2016. <http://sam-conamet2016.congresos.unc.edu.ar/>

The radiation response of mesoporous nanocrystalline zirconia thin films. Manzini, Ayelén M., Martín A Alurralde, Gustavo Giménez y Vittorio Luca. J. Nucl. Mater., 482:175–186, Diciembre 2016, ISSN 00223115. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311516308911>.

Designed nanoparticle-mesoporous multilayer nanocomposites as tunable plasmonic-photonic architectures for electromagnetic field enhancement. Gazoni, Rodrigo Martínez, Martín G. Bellino, M. Cecilia Fuertes, Gustavo Giménez, Galo J. A. A. Soler-Illia y María Luz Martínez Ricci. J. Mater. Chem. C, 2017, ISSN 2050-7526. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6TC05195B>.

Diseño de nanocomuestos multicapa nacoparticulas-meosoporosos para desarrollo de sensores. Mención Especial por Trabajo destacado en las 13º Jornadas Abiertas de Desarrollor, Innovación y Transferencia Tecnologica - INTI, Buenos Aires, noviembre 2017.

REFERENCIAS

- [1] Feynman, R. P.: *Plenty of Room at the Bottom.* En Am. Phys. Soc., Pasadena, 1959. [https://www.pa.msu.edu/\\$sim\\$yang/RFeynman_plentySpace.pdf](https://www.pa.msu.edu/simyang/RFeynman_plentySpace.pdf).
- [2] Taniguchi, N.: *On the Basic Concept of Nano-Technology.* Bull. Japan Soc. Precis. Eng., páginas 18–23+, 1974.
- [3] Drexler, K Eric: *Engines of Creation. The Coming Era of Nanotechnology.* Anchor Press, 1987, ISBN 0-385-19973-2. <http://www.foresight.org/EOC/index.html>.
- [4] Deutch, J. y Whitesides, G. M.: *Let's get practical.* Nature, 469:21–22, 2011, ISSN 14640570.
- [5] Vance, M. E., Kuiken, T., Vejerano, E. P., McGinnis, S. P., Hochella, M. F. Jr., Rejeski, D. y Hull, M. S.: *Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory.* Beilstein J. Nanotechnol., 6:1769–1780, 2015.
- [6] Faraday, M.: *The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light.* Phil. Trans. R. Soc. Lond., 147(January):145–181, 1857.
- [7] Soler-Illia, G. J. A. A.: *Nanotecnología: El desafío del siglo XXI.* Eudeba, Buenos Aires, 1^a edición, Noviembre 2009, ISBN 978-950-23-1688-8.
- [8] Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W. y Unger, K. K.: *Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report).* Pure Appl. Chem., 66(8):1739–1758, Enero 1994, ISSN 1365-3075. <https://www.degruyter.com/view/j/pac.1994.66.issue-8/pac199466081739/pac199466081739.xml>.
- [9] Martin, C. R. y Siwy, Z.: *Molecular filters: Pores within pores.* Nat. Mater., 3(5):284–285, Mayo 2004, ISSN 1476-1122. <http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat1124>.
- [10] Brinker, C. J., Lu, Y., Ganguli, R., Drewien, C. A., Anderson, M. T., Gong, W., Guo, Y., Soyez, H., Dunn, B., Huang, M. H. y Zink, J. I.: *Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating.* Nature, 389(6649):364–368, Septiembre 1997, ISSN 00280836. <http://www.nature.com/doi/10.1038/38699>.

- [11] Zhao, D., Yang, P., Melosh, N., Feng, J., Chmelka, B. F. y Stucky, G. D.: *Continuous Mesoporous Silica Films with Highly Ordered Large Pore Structures.* Adv. Mater., 10(16):1380–1385, Noviembre 1998, ISSN 0935-9648. <http://doi.wiley.com/10.1002/%28SICI%291521-4095%28199811%2910%3A16%3C1380%3A%3AAID-ADMA1380%3E3.0.CO%3B2-8>.
- [12] Zhao, D., Yang, P., Margolese, D. I., Stucky, G. D., Chmelka, F. y Stucky, G. D.: *Synthesis of continuous mesoporous silica thin films with three-dimensional accessible pore structures.* Chem. Commun., 1(Table 1):2499–2500, 1998, ISSN 13597345.
- [13] Brinker, C. J., Lu, Y., Sellinger, A. y Fan, H.: *Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy.* Adv. Mater., 11(7):579–585, Mayo 1999, ISSN 0935-9648. <http://doi.wiley.com/10.1002/%28SICI%291521-4095%28199905%2911%3A7%3C579%3A%3AAID-ADMA579%3E3.0.CO%3B2-R>.
- [14] Ciesla, U., Schacht, S., Stucky, G. D., Unger, K. K. y Schüth, F.: *Formation of a Porous Zirconium Oxo Phosphate with a High Surface Area by a Surfactant-Assisted Synthesis.* Angew. Chemie Int. Ed. English, 35(5):541–543, Marzo 1996, ISSN 0570-0833. <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.199605411>.
- [15] Ulagappan, N. y Rao, C. N. R.: *Mesoporous phases based on SnO₂ and TiO₂.* Chem. Commun., (14):1685, 1996, ISSN 1359-7345. <http://xlink.rsc.org/?DOI=cc9960001685>.
- [16] Antonelli, D. M. y Ying, J. Y.: *Synthese von hexagonal gepacktem, mesoporösem TiO₂ mit einer modifizierten Sol-Gel-Methode.* Angew. Chemie, 107(18):2202–2206, Septiembre 1995, ISSN 00448249. <http://doi.wiley.com/10.1002/ange.19951071828>.
- [17] Soler-Illia, G. J. A. A. y Innocenzi, P.: *Mesoporous Hybrid Thin Films: The Physics and Chemistry Beneath.* Chem. - A Eur. J., 12(17):4478–4494, Junio 2006, ISSN 0947-6539. <http://doi.wiley.com/10.1002/chem.200500801>.
- [18] Moller, K. y Bein, T.: *Inclusion Chemistry in Periodic Mesoporous Hosts.* Chem. Mater., 10(10):2950–2963, Octubre 1998, ISSN 0897-4756. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm980243e>.
- [19] Brinker, C. J. y Scherer, G. W.: *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing.* Academic Press, New York, 1990, ISBN 0080571034, 9780080571034.
- [20] Jolivet, J P., Henry, M. y Livage, J.: *Metal oxide chemistry and synthesis : from solution to solid state.* John Wiley, 2000, ISBN 0471970565. <https://books.google.com.ar/books?id=pPjvAAAAMAAJ&q=Metal+Oxide+Chemistry+and+Synthesis&dq=Metal+Oxide+Chemistry+and+Synthesis&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwjLr4qW853XAhWGF5AKHeaFAPkQ6AEIJTAA>.

- [21] Wright, J. D. y Sommerdijk, N. A. J. M.: *Sol-gel materials : chemistry and applications*. Gordon and Breach Science Publishers, 2001, ISBN 9056993267. https://books.google.com.ar/books/about/Sol_Gel_Materials.html?id=1oEzkBplw8cC&source=kp_cover&redir_esc=y.
- [22] Pierre, A. C.: *Introduction to sol-gel processing*. Kluwer Academic Publishers, 1998, ISBN 0792381211. https://books.google.com.ar/books/about/Introduction_to_Sol_Gel_Processing.html?id=CYW7-Zf3brcC&source=kp_cover&redir_esc=y.
- [23] Grosso, D., Cagnol, F., Soler-Illia, G. J. A. A., Crepaldi, E. L., Amenitsch, H., Brunet-Brunneau, A., Bourgeois, A. y Sanchez, C.: *Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly*. Adv. Funct. Mater., 14(4):309–322, Abril 2004, ISSN 1616-301X. <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200305036>.
- [24] Yang, P.D., Zhao, D.Y., Margolese, D.I., Chmelka, B.F. y Stucky, G.D.: *Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks*. Nature, 396(November):6–9, 1998, ISSN 00280836. [http://www.engineering.ucsb.edu/\\$\sim\\$ceweb/faculty/bradc/pdfs/10.pdf%5Cn%3CGotoISI%3E:/000077013300047](http://www.engineering.ucsb.edu/\simceweb/faculty/bradc/pdfs/10.pdf%5Cn%3CGotoISI%3E:/000077013300047).
- [25] Grosso, D., Babonneau, F., Soler-Illia, G.J.D.A.A., Albouy, P. A. y Amenitsch, H.: *Phase transformation during cubic mesostructured silica film formation*. Chem. Commun., (7):748–749, 2002, ISSN 13597345.
- [26] Crepaldi, Eduardo L., Soler-Illia, Galo J. de A. A., Grosso, David y Sanchez, Clément: *Nanocrystallised titania and zirconia mesoporous thin films exhibiting enhanced thermal stability*. New J. Chem., 27(1):9–13, Enero 2003, ISSN 11440546. <http://xlink.rsc.org/?DOI=b205497n>.
- [27] Grosso, D., Soler-Illia, G. J. A. A., Crepaldi, E. L., Cagnol, F., Sinturel, C., Bourgeois, A., Brunet-Brunneau, A., Amenitsch, H., Albouy, P. A. y Sanchez, C.: *Highly Porous TiO₂ Anatase Optical Thin Films with Cubic Mesostructure Stabilized at 700° C*. Chem. Mater., 15(24):4562–4570, 2003, ISSN 08974756.
- [28] Violi, I. L.: *Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos nanocrystalinos con aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos y catálisis*. Tesis de Doctorado, Universidad de Buenos Aires, 2015. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_5654_Violi.pdf.
- [29] Angelomé, P. C.: *Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales*. Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - UBA, 2008. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_4278_Angelome.pdf.
- [30] Fuertes, M. C.: *Materiales funcionales multiescala basados en películas de óxidos mesoporosos*. Tesis de Doctorado, UNSAM, 2009.
- [31] Soler-Illia, G. J. A. A., Crepaldi, E. L., Grosso, D. y Sanchez, C.: *Designed synthesis of large-pore mesoporous silica-zirconia thin films with high mixing degree and tunable cubic or 2D-hexagonal mesostructure*. J. Mater. Chem., 14(12):1879, 2004, ISSN 0959-9428.

- [32] Grosso, D., Balkenende, A. R., Albouy, P. A., Ayral, A., Amenitsch, H. y Babonneau, F.: *Two-Dimensional Hexagonal Mesoporous Silica Thin Films Prepared from Block Copolymers: Detailed Characterization and Formation Mechanism.* Chem. Mater., 13(5):1848–1856, Mayo 2001, ISSN 0897-4756. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm001225b>.
- [33] Franssila, S.: *Introduction to Microfabrication.* Wiley, 1^a edición, 2004, ISBN 978-0470851067.
- [34] Meyerhofer, D.: *Characteristics of resist films produced by spinning.* J. Appl. Phys., 49(7):3993–3997, 1978, ISSN 00218979.
- [35] Hall, D. B., Underhill, P. y Torkelson, J. M.: *Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films.* Polym. Eng. Sci., 38(12):2039–2045, 1998, ISSN 00323888.
- [36] Crepaldi, E. L., Soler-Illia, G. J. A. A., Grosso, D., Cagnol, F., Ribot, F. y Sanchez, C.: *Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO₂.* J. Am. Chem. Soc., 125(32):9770–9786, Agosto 2003, ISSN 0002-7863. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja030070g>.
- [37] Doshi, D. A., Huesing, N. K., Lu, M., Fan, H., Lu, Y., Simmons-Potter, K., Potter, B. G., Hurd, A. J. y Brinker, C. J.: *Optically defined multifunctional patterning of photosensitive thin-film silica mesophases.* Science, 290(5489):107–111, Octubre 2000, ISSN 00368075. <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.290.5489.107>.
- [38] Soler-Illia, G. J. A. A., Angelomé, P. C., Fuertes, M. C., Grosso, D. y Boissiere, C.: *Critical aspects in the production of periodically ordered mesoporous titania thin films.* Nanoscale, 4(8):2549–66, Abril 2012, ISSN 2040-3372. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22419250>.
- [39] Soler-Illia, G. J. A. A. y Azzaroni, O.: *Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks.* Chem. Soc. Rev., 40(2):1107–50, Febrero 2011, ISSN 1460-4744. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21221447>.
- [40] Calvo, A.: *Films Delgados mesoporosos híbridos contenido el grupo amino: una plataforma para el diseño y producción de membranas permselektivas.* Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de General San Martín, 2010.
- [41] Atkins, P. y De Paula, J.: *The Elements of Physical Chemistry.* Oxford University Press, NewYork, 8^a edición, 2006, ISBN 978-0-7167-8759-4.
- [42] Barrow, G. M.: *Introduction to Molecular Spectroscopy.* McGraw-Hill Inc., US, 1962, ISBN 978-0070038707.
- [43] Stuart, B. H.: *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, volumen 8 de *Analytical Techniques in the Sciences*. John Wiley and Sons, Chichester, UK, Junio 2004, ISBN 9780470011140. <http://doi.wiley.com/10.1002/0470011149>.

- [44] From Nicolet Thermo: *High-Speed, High-Sensitivity Detectors for Use in the Mid-Infrared Spectral Range*. Informe técnico, Thermo Fisher Scientific, 2007. <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/Nicolet/NicoletTechNotes/MCTdetectorThermo.pdf>.
- [45] Findenegg, G. H. y Herminghaus, S.: *Wetting: Statics and dynamics*. Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 2(3):301–307, Junio 1997, ISSN 13590294. http://ac.els-cdn.com/S1359029497800398/1-s2.0-S1359029497800398-main.pdf?_tid=e7f387aa-5838-11e7-8268-00000aab0f27&acdnat=1498238889_75e9bbd1498aab35e799555d7cdca110.
- [46] Young, T.: *An Essay on the Cohesion of Fluids*. Philos. Trans. R. Soc. London, 95(January):65–87, Enero 1805, ISSN 0261-0523. <http://rstl.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rstl.1805.0005>.
- [47] Boissiere, C., Gross, D., Lepoutre, S., Nicole, L., Bruneau, A. B. y Sanchez, C.: *Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry*. Langmuir, 21(26):12362–71, Diciembre 2005, ISSN 0743-7463. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16343015>.
- [48] Tompkins, H. G. y McGahan, W. A.: *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry. A User's Guide*. Wiley-Interscience, 1^a edición, Mayo 1999, ISBN 978-0471181729.
- [49] Rothen, A.: *The Ellipsometer, an Apparatus to Measure Thicknesses of Thin Surface Films*. Rev. Sci. Instrum., 16(2):26, 1945, ISSN 00346748. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/rsi/16/2/10.1063/1.1770315>.
- [50] Bruggeman, D. A. G.: *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*. Ann. Phys., 416(7):636–664, 1935, ISSN 00033804. <http://doi.wiley.com/10.1002/andp.19354160705>.
- [51] Garnett, J. C. M.: *Colours in Metal Glasses, in Metallic Films, and in Metallic Solutions. II*. Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci., 205(387-401):237–288, Enero 1906, ISSN 1364-503X. <http://rsta.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rsta.1906.0007>.
- [52] Martínez, E. D.: *Películas delgadas nano-compuestas (nanoparticula metálica/matríz mesoporosa) con aplicaciones en Espectroscopía Raman amplificada por superficies*. Tesis de Doctorado, UNSAM, 2013.
- [53] Thommes, Matthias, Kaneko, Katsumi, Neimark, Alexander V., Olivier, James P., Rodriguez-reinoso, Francisco, Rouquerol, Jean y Sing, Kenneth S.W. W.: *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure Appl. Chem., 87(9-10):1051–1069, Enero 2015, ISSN 1365-3075. <https://www.degruyter.com/view/j/pac.2015.87.issue-9-10/pac-2014-1117/pac-2014-1117.xml>.

- [54] Gregg, S. J., Sing, K. S. W. y Salzberg, H. W.: *Adsorption Surface Area and Porosity*. J. Electrochem. Soc., 114(11):279C, Octubre 1967, ISSN 00134651. <http://doi.wiley.com/10.1002/bbpc.19820861019>.
- [55] Baklanov, M. R., Mogilnikov, K. P., Polovinkin, V. G. y Dultsev, F. N.: *Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry*. J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct., 18(3):1385, 2000, ISSN 0734211X. <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/18/3/10.1116/1.591390>.
- [56] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. y Siemieniewska, T.: *Reporting physisorption data for gas/solid systems*. Pure Appl. Chem., 57(4):603–619, 1985, ISSN 1365-3075.
- [57] Fernández Prini, R. y Marceca, E.: *Materia y Moléculas*. Eudeba, Buenos Aires, 2^a edición, 2005, ISBN 950-23-1339-9.
- [58] Jaeger, R. C.: *Introduction to Microelectronic Fabrication*. Prentice Hall, 2^a edición, 2001, ISBN 978-0201444940.
- [59] Kern, W.: *The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology*. J. Electrochem. Soc., 137(6):1887, 1990, ISSN 00134651. <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2086825>.
- [60] Mack, C. A.: *Fundamental Principles of Optical Lithography: The Science of Microfabrication*. Wiley, 1^a edición, 2007, ISBN 978-0470727300.
- [61] Mack, C. A.: *Field Guide to Optical Lithography*. SPIE Publications, spie edición, 2006, ISBN 978-0819462077.
- [62] Microchemicals Team: *Lithography: Theory and Application of Photoreists, Developers, Solvents and Etchants*. Microchemicals GmbH, 2009.
- [63] Sigmund, P.: *Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets*. Phys. Rev., 184(2):383–416, Agosto 1969, ISSN 0031899X. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.184.383>.
- [64] Hieber, H.: *Aging properties of gold layers with different adhesion layers*. Thin Solid Films, 37(3):335–343, Septiembre 1976, ISSN 00406090. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040609076906039>.
- [65] Goss, C. A., Charych, D. H. y Majda, M.: *Application of (β -mercaptopropyl)trimethoxysilane as a molecular adhesive in the fabrication of vapor-deposited gold electrodes on glass substrates*. Anal. Chem., 63(1):85–88, Enero 1991, ISSN 0003-2700. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00001a018>.
- [66] Herzog, G., Sibottier, E., Etienne, M. y Walcarius, A.: *Electrochemically assisted self-assembly of ordered and functionalized mesoporous silica films: impact of the electrode geometry and size on film formation and properties*. Faraday Discuss., 164:259, 2013, ISSN 1359-6640. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3fd00021d>.

- [67] Siegbahn, K. y Edvarson, K.: *β -Ray Spectroscopy in the Precision Range of 1 : 10⁵*. Nucl. Physic, 1:137–159, 1956, ISSN 00295582.
- [68] Siegbahn, K. M: *Nobel Lecture: Electron Spectroscopy for Atoms, Molecules and Condensed Matter*, 1981. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1981/siegbahn-lecture.html.
- [69] Brundle, C. R., Baker, A. D. y Thomas, T. Darrah: *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications, Volume 2*. Phys. Today, 32(10):62, 1979, ISSN 00319228. <http://scitation.aip.org/content/aip/magazine/physicstoday/article/32/10/10.1063/1.2995244>.
- [70] Corthey, G.: *Estudio de Interfases Metal-Tiol en Superficies Planas y Nanopartículas*. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de la Plata, 2012.
- [71] Goodhew, P. J., Humphreys, J. y Beanland, R.: *Electron Microscopy and Analysis*. CRC Press, 3^a edición, 2000, ISBN 0-748-40968-8.
- [72] Watt, I. M.: *The Principles and Practice of Electron Microscopy*. Cambridge University Press, 2^a edición, Marzo 1997, ISBN 9780521435918.
- [73] Joy, D. C.: *Beam interactions, contrast and resolution in the SEM*. J. Microsc., 136(2):241–258, 1984, ISSN 13652818.
- [74] Wu, J., Palai, R., Jadwisienczak, W. M. y Shur, M. S.: *Bandgap engineering in MBE grown Al_{1-X}Ga_XN epitaxial columnar nanostructures*. J. Phys. D. Appl. Phys., 45(1):5104, 2012, ISSN 00223727 13616463.
- [75] Hafner, B.: *Scanning Electron Microscopy Primer*. Univ. Minnesota, páginas 1–29, 2007. http://www.charfac.umn.edu/sem_primer.pdf.
- [76] Schneider, C. A., Rasband, W. S. y Eliceiri, K. W.: *NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis*. Nat. Methods, 9(7):671–5, Julio 2012, ISSN 1548-7105. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22930834>.
- [77] Giannuzzi, L. A. y Stevie, F. A.: *Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*. Springer US, 1^a edición, 2005, ISBN 978-1441935748.
- [78] Orloff, J.: *Fundamental limits to imaging resolution for focused ion beams*. J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct., 14(6):3759, 1996, ISSN 0734211X. <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/14/6/10.1116/1.588663>.
- [79] Martínez Gazoni, R., Bellino, M. G., Fuertes, M. C., Giménez, G., Soler-Illia, Galo J. A. A. y Martínez Ricci, M. L.: *Designed nanoparticle-mesoporous multilayer nanocomposites as tunable plasmonic-photonic architectures for electromagnetic field enhancement*. J. Mater. Chem. C, 5(14):3445–3455, 2017, ISSN 2050-7526. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6TC05195B>.
- [80] Orloff, J., Utlaut, M. y Swanson, L.: *High Resolution Focused Ion Beams: FIB and its Applications*. Springer US, Boston, MA, 2003, ISBN 978-1-4613-5229-7. <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-0765-9>.

- [81] Reyntjens, S. y Puers, R.: *A review of focused ion beam applications in microsystem technology*. J. Micromechanics Microengineering, 11(4):287–300, 2001, ISSN 0960-1317. <http://stacks.iop.org/0960-1317/11/i=4/a=301?key=crossref.eb603166dc8f0b0b38252c5fc2f5f3c>.
- [82] Bard, A. J. y Faulkner, L. R.: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2^a edición, 2000, ISBN 978-0471043720.
- [83] Banus, M. G.: *A Design for a saturated calomel electrode*. Science (80-), 93(2425):601–602, Junio 1941, ISSN 0036-8075. <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.93.2425.601-a>.
- [84] Nicholson, R. S. y Shain, Irving.: *Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems*. Anal. Chem., 36(4):706–723, 1964. <http://dx.doi.org/10.1021/ac60210a007>.
- [85] Gewirth, A. A.: *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Application*. J. Am. Chem. Soc., 126(14):4743–4744, Abril 2004, ISSN 0002-7863. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja0336022>.
- [86] Wang, M., Wang, Z., Gong, X. y Guo, Z.: *The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review*. Renew. Sustain. Energy Rev., 29:573–588, 2014, ISSN 1364-0321. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.090>.
- [87] Skoog, D. A.: *Analisis Instrumental*. McGraw-Hill Interamericana, 4^a edición, 1995, ISBN 978-8448101916.
- [88] Britz, D.: *Digital Simulation in Electrochemistry*. Monographs in Electrochemistry. Springer International Publishing, Berlin, 3^a edición, 2005, ISBN 978-3-319-30290-4. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-30292-8>.
- [89] Nann, Thomas y Heinze, Jürgen: *Simulation in electrochemistry using the finite element method part 2: Scanning electrochemical microscopy*. Electrochim. Acta, 48(27):3975–3980, 2003, ISSN 00134686.
- [90] Fick, A.: *Ueber Diffusion*. Ann. der Phys. und Chemie, 170(1):59–86, 1855, ISSN 00033804. <http://doi.wiley.com/10.1002/andp.18551700105>.
- [91] Soler-Illia, G. J. A. A., Angelomé, P. C., Fuertes, M. C., Calvo, A., Wołosiuk, A., Zelcer, A., Bellino, M. G. y Martínez, E. D.: *Mesoporous hybrid and nanocomposite thin films. A sol-gel toolbox to create nanoconfined systems with localized chemical properties*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 20(3):299–312, 2011.
- [92] Gu, D. y Schüth, F.: *Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides*. Chem Soc Rev, 2013.
- [93] Soler-Illia, G. J. A. A., Sanchez, C., Lebeau, B. y Patarin, J.: *Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures*. Chem. Rev., 102(11):4093–138, Noviembre 2002, ISSN 0009-2665. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12428985>.

- [94] Wagner, T., Haffer, S., Weinberger, C., Klaus, D. y Tiemann, M.: *Mesoporous materials as gas sensors*. Chem. Soc. Rev., 42(9):4036–53, Mayo 2013, ISSN 1460-4744. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23232579>.
- [95] Malfatti, Luca, Innocenzi, Plinio y Malfatti, Luca: *Mesoporous thin films: properties and applications*. Chem. Soc. Rev., 42(9):4198–216, Mayo 2013, ISSN 1460-4744. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23396534>.
- [96] Zhang, J., Palaniappan, A., Su, X. y Tay, F. E. H.: *Mesoporous silica thin films prepared by argon plasma treatment of sol-gel-derived precursor*. Appl. Surf. Sci., 245:304–309, 2005, ISSN 01694332.
- [97] Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. y Beck, J. S.: *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. Nature, 359(6397):710–712, 1992, ISSN 0028-0836. <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/359710a0>.
- [98] Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B. y Schlenkert, J. L.: *A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates*. J. Am. Chem. Soc., (114):10834–10843, 1992, ISSN 00027863.
- [99] Di Renzo, F., Cambon, H. y Dutartre, R.: *A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica*. Microporous Mater., 10(4-6):283–286, Julio 1997, ISSN 09276513. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092765139700028X>.
- [100] Huo, Q., Margolese, D. I. y Stucky, G. D.: *Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials*. Chem. Mater., 8(5):1147–1160, 1996, ISSN 0897-4756. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm960137h>.
- [101] Herregods, Sebastiaan Johan Frans, Mertens, Myrjam, Van Havenbergh, Kristof, Van Tendeloo, Gustaaf, Cool, Pegie, Buekenhoudt, Anita y Meynen, Vera: *Controlling pore size and uniformity of mesoporous titania by early stage low temperature stabilization*. J. Colloid Interface Sci., 391(1):36–44, 2013, ISSN 00219797. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.098>.
- [102] Boissiere, C., Larbot, A. y Prouzet, E.: *Synthesis of Mesoporous MSU-X Materials Using*. Chem. Mater., 12(15):1937–1940, 2000, ISSN 0897-4756.
- [103] Gonzalez Soleyra, E., Fuertes, M. C., Soler-Illia, G. J. A. A. y Angelomé, P. C.: *2D-SAXS In Situ Measurements as a Tool To Study Elusive Mesoporous Phases: The Case of p6mm TiO₂*. J. Phys. Chem. C, 121(6):3623–3631, 2017.
- [104] Ichinose, I. y Kunitake, T.: *Wrapping and inclusion of organic molecules with ultrathin, amorphous metal oxide films*. Chem. Rec., 2(5):339–351, 2002, ISSN 15278999.

- [105] Cagnol, Florence, Gross, David, Soler-Illia, Galo J.de a. a., Crepaldi, Eduardo L., Babonneau, Florence, Amenitsch, Heinz y Sanchez, Cl??ment: *Humidity-controlled mesostructuration in CTAB-templated silica thin film processing. The existence of a modulable steady state.* J. Mater. Chem., 13(1):61–66, 2002, ISSN 09599428.
- [106] Malfatti, L, Bellino, M. G., Innocenzi, P. y Soler-Illia, G.J.A.A.: *One-Pot Route to Produce Hierarchically Porous Titania Thin Films by Controlled Self-Assembly, Swelling, and Phase Separation.* Chem. Mater., 21(13):2763–2769, Julio 2009, ISSN 0897-4756. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm900289c>.
- [107] Huang, Jianguo, Ichinose, Izumi, Kunitake, Toyoki y Nakao, Aiko: *Preparation of Nanoporous Titania Films by Surface Sol-Gel Process Accompanied by Low-Temperature Oxygen Plasma Treatment.* Langmuir, 18(23):9048–9053, Noviembre 2002, ISSN 0743-7463. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la026091q>.
- [108] Andrini, Leandro, Angelomé, Paula C, Soler-illia, Galo J A A y Requejo, Félix G: *Understanding the Zr and Si interdispersion in $Zr_{1-X}Si_XO_2$ mesoporous thin films by using FTIR and XANES spectroscopy.* 2016.
- [109] Rohlfing, D. F., Rathouský, J., Rohlfing, Y., Bartels, O. y Wark, M.: *Functionalized mesoporous silica films as a matrix for anchoring electrochemically active guests.* Langmuir, 21(24):11320–11329, 2005, ISSN 07437463.
- [110] Clark, T., Ruiz, J. D., Fan, H., Brinker, C. J., Swanson, B. I. y Parikh, a. N.: *A new application of UV-ozone treatment the preparation of substrate-supported, mesoporous thin films.* Chem. Mater., 12(9):3879–3884, 2000, ISSN 08974756.
- [111] Horiuchi, Y., Ura, H., Kamegawa, T., Mori, K. y Yamashita, H.: *Low-temperature synthesis of highly hydrophilic Ti-containing mesoporous silica thin films on polymer substrates by photocatalytic removal of structure-directing agents.* J. Mater. Chem., 21:236, 2011, ISSN 0959-9428.
- [112] Calvo, Alejandra, Fuertes, M Cecilia, Yameen, Basit, Williams, Federico J, Azzaroni, Omar y Soler-Illia, Galo J a a: *Nanochemistry in confined environments: polyelectrolyte brush-assisted synthesis of gold nanoparticles inside ordered mesoporous thin films.* Langmuir, 26(8):5559–67, Abril 2010, ISSN 1520-5827. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20166726>.
- [113] Norrman, K., Ghanbari-Siahkali, A. y Larsen, N. B.: *6 Studies of spin-coated polymer films.* Annu. Reports Sect. C (Physical Chem., 101(January):174, 2005, ISSN 0260-1826. <http://xlink.rsc.org/?DOI=b408857n>.
- [114] Bornside, D. E., Macosko, C. W. y Scriven, L. E.: *Spin coating: One-dimensional model.* J. Appl. Phys., 66(11):5185–5193, 1989, ISSN 00218979.
- [115] Spangler, L. L., Torkelson, J. M. y Royal, J. S.: *Influence of Solvent and Molecular Weight on Thickness and Surface Topography of Spin-Coated Polymer Films.* Polym. Eng. Sci., 30(11):644–653, 1990, ISSN 0032-3888.

- [116] Fuertes, M. C.: *Materiales Funcionales multicapas basados en películas de óxidos mesoporosos.* Asoc. Argentina Mater., 7:50–57, 2010.
- [117] Chouquet, A., Heitz, C., Berquier, J. M., Albouy, P. A. y Klotz, M.: *Substrates do influence the ordering of mesoporous thin films.* J. Mater. Chem., páginas 3340–3345, 2005.
- [118] Meyer, R., Lemire, C., Shaikhutdinov, S. K. y Freund, H. J.: *Surface chemistry of catalysis by gold.* Gold Bull., (30), 2004. <http://link.springer.com/article/10.1007/BF03215519>.
- [119] Nugen, Sam R., Asiello, Peter J., Connelly, John T. y Baeumner, Antje J.: *PMMA biosensor for nucleic acids with integrated mixer and electrochemical detection.* Biosens. Bioelectron., 24(8):2428–2433, 2009, ISSN 09565663.
- [120] Talivaldis, S.: *Influence of various surface pretreatments on adherence of sputtered molybdenum disulfide to silver, gold, copper, and bronze.* Informe técnico February 1973, National aeronautics and space administration, Cleveland, 2017.
- [121] Cheng, W., Dong, S. y Wang, E.: *Synthesis and Self-Assembly of Cetyl-trimethylammonium Bromide-Capped Gold Nanoparticles.* Langmuir, 19(22):9434–9439, Octubre 2003, ISSN 0743-7463. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la034818k>.
- [122] Smith, D. K. y Korgel, B. A.: *The importance of the CTAB surfactant on the colloidal seed-mediated synthesis of gold nanorods.* Langmuir, 24(3):644–649, Febrero 2008, ISSN 07437463. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la703625a>.
- [123] Meena, S. K. y Sulpizi, M.: *Understanding the microscopic origin of gold nanoparticle anisotropic growth from molecular dynamics simulations.* Langmuir, 29(48):14954–14961, 2013, ISSN 07437463.
- [124] Wang, L., Jiang, X., Ji, Y., Bai, R., Zhao, Y., Wu, X. y Chen, C.: *Surface chemistry of gold nanorods: origin of cell membrane damage and cytotoxicity.* Nanoscale, 5(18):8384, 2013, ISSN 2040-3364. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23873113/>.
- [125] Hamon, C., Bizien, T., Even-Hernandez, P. y Marchi, V.: *Replacement of CTAB with peptidic ligands at the surface of gold nanorods and their self-assembling properties.* J. Colloid Interface Sci., 332:258–264, 2009, ISSN 0021-9797.
- [126] Lim, J., Lee, N., Lee, E. y Yoon, S.: *Surface Modification of Citrate-Capped Gold Nanoparticles Using CTAB Micelles.* Bull. Korean Chem. Soc., 35(8):2567–2569, Agosto 2014, ISSN 0253-2964. <http://koreascience.or.kr/journal/view.jsp?kj=JCGMCS&py=2014&vnc=v35n8&sp=2567>.
- [127] Smith, Danielle K, Miller, Nathan R y Korgel, Brian A: *Iodide in CTAB prevents gold nanorod formation.* Langmuir, 25(16):9518–24, Agosto 2009, ISSN 0743-7463. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19413325>.

- [128] Švorčík, V., Siegel, J., Šutta, P., Mistrík, J., Janíček, P., Worsch, P. y Kolská, Z.: *Annealing of gold nanostructures sputtered on glass substrate.* Appl. Phys. A, 102(3):605–610, Diciembre 2010, ISSN 0947-8396. <http://link.springer.com/10.1007/s00339-010-6167-1>.
- [129] Bechelany, Mikhael, Maeder, Xavier, Riesterer, Jessica, Hankache, Jihane, Lerose, Damiana, Christiansen, Silke, Michler, Johann y Philippe, Laetitia: *Synthesis Mechanisms of Organized Gold Nanoparticles: Influence of Annealing Temperature and Atmosphere.* Cryst. Growth Des., 10(2):587–596, Febrero 2010, ISSN 1528-7483. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cg900981q>.
- [130] Gosser, D. K.: *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms.* Electroanalysis, 7(3):298–298, Marzo 1995, ISSN 1040-0397. <http://dx.doi.org/10.1002/elan.1140070324>.
- [131] Byun, Ikjoo, Coleman, Anthony W y Kim, Beomjoon: *Transfer of thin Au films to polydimethylsiloxane (PDMS) with reliable bonding using (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS) as a molecular adhesive.* J. Micromechanics Microengineering, 23(8):085016, 2013, ISSN 0960-1317. <http://stacks.iop.org/0960-1317/23/i=8/a=085016?key=y=crossref.2aa71bffd905aa2e81778693f4c8090c>.
- [132] Wu, J., Ling, L., Xie, J., Ma, G. y Wang, B.: *Surface modification of nanosilica with 3-mercaptopropyl trimethoxysilane: Experimental and theoretical study on the surface interaction.* Chem. Phys. Lett., 591:227–232, 2014, ISSN 00092614. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.11.043>.
- [133] Wu, J., Xie, J., Ling, L., Ma, G. y Wang, B.: *Surface modification of nanosilica with 3-mercaptopropyl trimethoxysilane and investigation of its effect on the properties of UV curable coatings.* J. Coatings Technol. Res., 10(6):849–857, 2013, ISSN 15470091.
- [134] Jiun-Jeng, C., Struk, K. N. y Brennan, A. B.: *Surface modification of silicate glass using 3-(mercaptopropyl)trimethoxysilane for thiol-ene polymerization.* Langmuir, 27(22):13754–13761, 2011, ISSN 1520-5827. <http://dx.doi.org/10.1021/la202225g>.
- [135] Urade, V. N. y Hillhouse, H. W.: *Synthesis of Thermally Stable Highly Ordered Nanoporous Tin Oxide Thin Films with a 3D Face-Centered Orthorhombic Nanostructure.* J. Phys. Chem. B, 109(21):10538–10541, 2005.
- [136] Lee, U., Lee, H., Wen, S., Mho, S. y Kwon, Y.: *Mesoporous titania thin films with pseudo-cubic structure: Synthetic studies and applications to nanomembranes and nanotemplates.* Microporous Mesoporous Mater., 88:48–55, 2006.
- [137] Sakatani, Y., Gross, D., Nicole, L., Boissière, C., Soler-Illia, G. J. A. A. y Sanchez, C.: *Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous TiO₂ films: effect of crystallinity, pore size distribution, and pore accessibility.* J. Mater. Chem., 16(1):77, 2006, ISSN 0959-9428.

- [138] Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A. y Thommes, M.: *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, volumen 16 de *Particle Technology Series*. Springer Netherlands, Dordrecht, 1^a edición, 2004, ISBN 978-90-481-6633-6. <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4020-2303-3>.
- [139] Olsen, J. E. y Shimura, F.: *Infrared reflection spectroscopy of the SiO₂-silicon interface*. *J. Appl. Phys.*, 66(3):1353–1358, 1989, ISSN 00218979.
- [140] Almeida, R. M. y Pantano, C. G.: *Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy*. *J. Appl. Phys.*, 68(8):4225–4232, 1990, ISSN 00218979.
- [141] Min Du, X. y Almeida, R. M.: *Effects of thermal treatment on the structure and properties of SiO₂-TiO₂ gel films on silicon substrates*. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 8(1-3):377–380, Febrero 1997, ISSN 0928-0707. <http://link.springer.com/10.1007/BF02436868>.
- [142] Innocenzi, P.: *Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview*. *J. Non. Cryst. Solids*, 316(2-3):309–319, Febrero 2003, ISSN 00223093. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002230930201637X>.
- [143] Calvo, A., Angelomé, P. C., Sànchez, V. M., Scherlis, D A, Williams, F J y Soler-Illia, G. J. A. A.: *Mesoporous Aminopropyl-Functionalized Hybrid Thin Films with Modulable Surface and Environment-Responsive Behavior*. *Chem. Mater.*, 20(14):4661–4668, Julio 2008, ISSN 0897-4756. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm800597k>.
- [144] Pai, P. G., Chao, S. S., Takagi, Y. y Lucovsky, G.: *Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition*. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4(3):689–694, 1986, ISSN 0734-2101, 1520-8559.
- [145] Grosse, P., Harbecke, B., Heinz, B., Meyer, R. y Offenberg, M.: *Infrared spectroscopy of oxide layers on technical Si wafers*. *Appl. Phys. A Solids Surfaces*, 39(4):257–268, 1986, ISSN 07217250.
- [146] Vergöhl, M., Malkomes, N., Staedler, T., Matthée, T. y Richter, U.: *Ex situ and in situ spectroscopic ellipsometry of MF and DC-sputtered TiO₂ and SiO₂ films for process control*. *Thin Solid Films*, 351(1-2):42–47, 1999, ISSN 00406090.
- [147] Bertoluzza, A., Antonietta Morelli, M., Gottardi, V. y Guglielmi, M.: *Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass*. *J. Non. Cryst. Solids*, 48(1):117–128, 1982, ISSN 00223093.
- [148] Thielemann, J., Girgsdies, F., Schlögl, R. y Hess, C.: *Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up*. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2(1):110–8, 2011, ISSN 2190-4286. <http://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/2/1/13>.

- [149] Groen, J. C., Peffer, L. A. A. y Pérez-Ramírez, J.: *Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis.* Microporous Mesoporous Mater., 60(1-3):1–17, 2003, ISSN 13871811.
- [150] Mogilnikov, K. P. y Baklanov, M. R.: *Determination of Young's Modulus of Porous Low-k Films by Ellipsometric Porosimetry.* Electrochim. Solid-State Lett., 5(12):F29, 2002, ISSN 10990062. <http://esl.ecsdl.org/cgi/do/i/10.1149/1.1517771>.
- [151] Fuertes, M.C., Colodrero, S., Lozano, G., Gonzalez-Elipe, A.R., Grosso, D., Boissiere, C., Sanchez, C., Soler-Illia, G. J. A. A. y Miguez, H.: *Sorption Properties of Mesoporous Multilayer Thin Films.* J. Phys. Chem. C, 112(9):3157–3163, Marzo 2008, ISSN 1932-7447. <http://pubs.acs.org/cgi-bin/doilookup/?10.1021/jp710612y>.
- [152] Zhuravlev, L. T.: *The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model.* Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 173(1-3):1–38, 2000, ISSN 09277757. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775700005562>.
- [153] Guillemin, Y., Etienne, M., Aubert, E. y Walcarius, A.: *Electrogeneration of highly methylated mesoporous silica thin films with vertically-aligned mesochannels and electrochemical monitoring of mass transport issues.* J. Mater. Chem., 20(32):6799, 2010, ISSN 0959-9428. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0jm00305k>.
- [154] Mazer, J. y Walther, J.: *Dissolution kinetics of silica glass as a function of pH between 40 and 85° C.* J. Non. Cryst. Solids, 170:32–45, 1994, ISSN 00223093.
- [155] Niibori, Y., Kunita, M., Tochiyama, O. y Chida, T.: *Dissolution Rates of Amorphous Silica in Highly Alkaline Solution.* J. Nucl. Sci. Technol., 37(4):349–357, 2000, ISSN 0022-3131. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/18811248.2000.9714905>.
- [156] Gorrepati, E. A., Wongthahan, P., Raha, S. y Fogler, H. S.: *Silica precipitation in acidic solutions: Mechanism, pH effect, and salt effect.* Langmuir, 26(13):10467–10474, 2010, ISSN 07437463.
- [157] Bockris, J. M. y Reddy, A. K. N.: *Modern Electrochemistry*, volumen 1. 1974, ISBN 030646909X.
- [158] Lange, P., Schnakenberg, U., Ullerich, S. y Schliwinski, H. J.: *Disorder in vitreous SiO₂: The effect of thermal annealing on structural properties.* J. Appl. Phys., 68(7):3532–3537, 1990, ISSN 00218979.
- [159] Lange, P.: *Evidence for disorder-induced vibrational mode coupling in thin amorphous SiO₂ films.* J. Appl. Phys., 66(1):201–204, 1989, ISSN 00218979.
- [160] Kosmulski, M.: *Surface Charging and Point of Zero Charge.* J. Colloid Interface Sci., 253:77–87, 2002, ISSN 00219797.

- [161] Kosmulski, M.: *The pH dependent surface charging and points of zero charge. VI. Update.* J. Colloid Interface Sci., 426(2):209–212, 2014, ISSN 10957103. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.072>.
- [162] Schwarz, J. A., Driscoll, C. T. y Bhanot, A. K.: *The zero point of charge of silica—alumina oxide suspensions.* J. Colloid Interface Sci., 97(1):55–61, 1984, ISSN 00219797.
- [163] Wu, S H., Mou, C Y. y Lin, H P.: *Synthesis of mesoporous silica nanoparticles.* Chem. Soc. Rev., 42(9):3862, 2013, ISSN 1460-4744.
- [164] Iler, R. K.: *The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry.* A Wiley-Interscience publication. Wiley, 1^a edición, 1979, ISBN 047102404X, 9780471024040. <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=5937069147818ce413566ecc96a75ac6>.
- [165] Blesa, M. A., Morando, P. J. y Regazzoni, A. E.: *Chemical dissolution of metal oxides.* CRC Press, 1^a edición, 1994, ISBN 0849359430. https://books.google.com.ar/books/about/Chemical_Dissolution_of_Metal_Oxides.html?id=eB5vQgAACAAJ&redir_esc=y.
- [166] Bass, J. D, Grosso, D., Belamie, E., Coradin, T. y Snachez, C.: *Stability of Mesoporous Oxide and Mixed Metal Oxide Materials under Biologically Relevant Conditions.* (7):4349–4356, 2007.
- [167] Etienne, M., Quach, A., Grosso, D., Nicole, L., Sanchez, C. y Walcarius, A.: *Molecular Transport into Mesostructured Silica Thin Films: Electrochemical Monitoring and Comparison between p6m, P63/mmc, and Pm3n Structures.* Chem. Mater., 19(4):844–856, Febrero 2007, ISSN 0897-4756. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm0625068>.
- [168] Otal, E. H., Angelomé, P. C., Bilmes, S. A. y Soler-Illia, G. J. A. A.: *Functionalized Mesoporous Hybrid Thin Films as Selective Membranes.* Adv. Mater., 18(7):934–938, Abril 2006, ISSN 0935-9648. <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200502215>.
- [169] Calvo, A., Yameen, B., Williams, F. J., Azzaroni, O. y Soler-Illia, G. J. A. A.: *Facile molecular design of hybrid functional assemblies with controllable transport properties: mesoporous films meet polyelectrolyte brushes.* Chem. Commun. (Camb)., (18):2553–5, Mayo 2009, ISSN 1359-7345. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19532887>.
- [170] Brunsen, A., Calvo, A., Williams, F. J., Soler-Illia, G. J. A. A. y Azzaroni, O.: *Manipulation of molecular transport into mesoporous silica thin films by the infiltration of polyelectrolytes.* Langmuir, 27(8):4328–33, Abril 2011, ISSN 1520-5827. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21425821>.
- [171] Fattakhova-Rohlfing, D., Wark, M. y Rathouský, J.: *Ion-permselective pH-switchable mesoporous silica thin layers.* Chem. Mater., 19(7):1640–1647, 2007, ISSN 08974756.
- [172] Andrieu-Brunsen, A., Micoureau, S., Tagliazucchi, M., Szleifer, I., Azzaroni, O. y Soler-Illia, G. J. A. A.: *Mesoporous Hybrid Thin Film Membranes with PMETAC@Silica Architectures: Controlling Ionic Gating through the*

- Tuning of Polyelectrolyte Density.* Chem. Mater., 27(3):150122154323004, 2015, ISSN 0897-4756. <http://dx.doi.org/10.1021/cm5037953>.
- [173] Bae, J., Han, J., Chung, T.: *Electrochemistry at nanoporous interfaces: new opportunity for electrocatalysis.* Pccp, 14(2):448–63, 2012, ISSN 1463-9084. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22124339>.
- [174] Etienne, Mathieu, Zhang, Lin, Vilà, Neus y Walcarius, Alain: *Mesoporous Materials-Based Electrochemical Enzymatic Biosensors.* Electroanalysis, 27(9):2028–2054, 2015, ISSN 15214109.
- [175] Giménez, G., Ybarra, G. y Soler-Illia, G.J.A.A.: *Ion exchange properties and electrochemical behavior of mesoporous silica films deposited onto thin film gold electrodes.* En *Smart Syst. Integr. 2016 - Int. Conf. Exhib. Integr. Issues Miniatured Syst. SSI 2016*, páginas 392–395, 2016, ISBN 9783957350404. https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84976334467&p_artnerID=40&md5=5724274e9b01979f415117ca103dc289.
- [176] Walcarius, Alain: *Mesoporous materials and electrochemistry.* Chem. Soc. Rev., 42(9):4098–140, Mayo 2013, ISSN 1460-4744. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23334166>.
- [177] Etienne, Mathieu, Guillemin, Yann, Gross, David y Walcarius, Alain: *Electrochemical approaches for the fabrication and/or characterization of pure and hybrid templated mesoporous oxide thin films: a review.* Anal. Bioanal. Chem., 405(5):1497–512, Febrero 2013, ISSN 1618-2650. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22941177>.
- [178] Alberti, S., Soler-Illia, G. J. A. A. y Azzaroni, O.: *Gated supramolecular chemistry in hybrid mesoporous silica nanoarchitectures: controlled delivery and molecular transport in response to chemical, physical and biological stimuli.* Chem. Commun., 51(28):6050–6075, 2015, ISSN 1359-7345. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CC10414E>.
- [179] Schmuhl, R., Nijdam, W., Sekulić, J., Chowdhury, S. R., Van Rijn, C. J. M., Van Den Berg, A., Ten Elshof, J. E. y Blank, D. H. A.: *Si-supported mesoporous and microporous oxide interconnects as electrophoretic gates for application in microfluidic devices.* Anal. Chem., 77(1):178–184, 2005, ISSN 00032700.
- [180] Ybarra, G.: *Estudio de la conmutacion y mediacion redox de polímeros electroactivos.* Tesis de Doctorado, 2005. <http://www-biblio.inti.gob.ar/gsdl/collect/inti/index/assoc/HASH0177/968f3ca1.dir/doc.pdf>.
- [181] Vilà, N. y Walcarius, A.: *Electrochemical response of vertically-aligned, ferrocene-functionalized mesoporous silica films: effect of the supporting electrolyte.* Electrochim. Acta, 2015, ISSN 00134686. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468615004909>.
- [182] Koryta, J., Dvorak, J. y Kavan, L.: *Principles of electrochemistry.* Wiley, Chichester New York, 2^a edición, Marzo 1993, ISBN 978-0471938385.

- [183] Longinotti, M. Paula y Corti, Horacio R.: *Diffusion of ferrocene methanol in super-cooled aqueous solutions using cylindrical microelectrodes*. *Electrochim. commun.*, 9(7):1444–1450, 2007, ISSN 13882481.
- [184] Kolb, D. M.: *Molecular Design of Electrode Surfaces*. *Angew. Chemie*, 105(3):468–468, Marzo 1993, ISSN 00448249. <http://doi.wiley.com/10.1002/ange.19931050339>.
- [185] Langmuir, I.: *The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum*. *J. Am. Chem. Soc.*, 40(9):1361–1403, 1918, ISSN 00027863. <http://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- [186] Audebert, P., Vilà, N., Allain, C., Maisonneuve, F., Walcarus, A. y Hapiot, P.: *Highly Organized Ferrocene-Functionalized Nanoporous Silica Films with an Extremely Fast Electron-Transfer Rate for an Intrinsically Nonconducting Oxide-Modified Electrode*. *ChemElectroChem*, 2(11):1695–1698, 2015, ISSN 21960216.
- [187] Tagliazucchi, M. y Calvo, E. J.: *Charge transport in redox polyelectrolyte multilayer films: The dramatic effects of outmost layer and solution ionic strength*. *ChemPhysChem*, 11(13):2957–2968, 2010, ISSN 14394235.
- [188] Manzini, A. M., Alurralde, M. A., Giménez, G. y Luca, V.: *The radiation response of mesoporous nanocrystalline zirconia thin films*. *J. Nucl. Mater.*, 482:175–186, Diciembre 2016, ISSN 00223115. <http://linkinghub.els-evier.com/retrieve/pii/S0022311516308911>.
- [189] Zelcer, A. y Soler-Illia, G. J. A. A.: *One-step preparation of UV transparent highly ordered mesoporous zirconia thin films*. *J. Mater. Chem. C*, 1(7):1359, 2013, ISSN 2050-7526. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2tc00319h>.
- [190] Calvo, Alejandra, Yameen, Basit, Williams, Federico J., Soler-Illia, Galo J. a a y Azzaroni, Omar: *Mesoporous films and polymer brushes helping each other to modulate ionic transport in nanoconfined environments. An interesting example of synergism in functional hybrid assemblies*. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(31):10866–10868, Agosto 2009, ISSN 00027863. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19722668>.
- [191] Andrieu-brunsen, Annette y Soler-illia, Galo J a a: *Mesoporous Hybrid Thin Film Membranes with PMETAC-Silica Architectures: Controlling Ionic Gating through the Tuning of Polyelectrolyte Density*. 2014.
- [192] Villullas, H. M., Ticianelli, V. A., Macagno, V. A. y González, E. R.: *Electróquímica: Fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario*. Universidad Nacional de Córdoba, Agosto 2000, ISBN 950-33-0258-7.
- [193] Herzog, N., Kind, J., Hess, C. y Andrieu-Brunsen, A.: *Surface Plasmons & Visible Light For Polymer Functionalization of Mesopores and Manipulation of Ionic Permselectivity*. *Chem. Commun.*, 51:11697–11700, 2015, ISSN 1359-7345. <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2015/CC/C5CC03507D>.

- [194] Silies, L., Didzoleit, H., Hess, C., Stühn, B. y Andrieu-Brunsen, A.: *Mesoporous thin films, zwitterionic monomers, and iniferter-initiated polymerization: Polymerization in a confined space.* Chem. Mater., 27(6):1971–1981, 2015, ISSN 15205002.
- [195] MicroChemical: *MicroChemicals TI 35E technical data sheet.* Informe técnico, 2003. http://www.microchemicals.com/micro/tds_ti_35e.pdf.
- [196] MicroChemical: *MicroChemical Nano SU8.* Informe técnico. http://www.microchem.com/pdf/SU8_50-100.pdf.
- [197] Microchemicals: *Photoresists and Developers, Removers and Ancillaries Solvents and Etchants, Plating Solutions , Silicon, Glass and Quartz Wafers Products.* 2014.
- [198] Seah, M. P., Clifford, C. A., Green, F. M. y Gilmore, I. S.: *An accurate semi-empirical equation for sputtering yields I: for argon ions.* Surf. Interface Anal., 37(5):444–458, Mayo 2005, ISSN 0142-2421. <http://doi.wiley.com/10.1002/sia.2032>.
- [199] Pumera, M., Sánchez, S., Ichinose, I. y Tang, J.: *Electrochemical nanobiosensors.* Sensors Actuators B Chem., 123(2):1195–1205, Mayo 2007, ISSN 09254005. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400506007660>.
- [200] Alonso, C: *The Evaluation of Surface Diffusion Coefficients of Gold and Platinum Atoms at Electrochemical Interfaces from Combined STM-SEM Imaging and Electrochemical Techniques.* J. Electrochem. Soc., 137(7):2161, 1990, ISSN 00134651. <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2086904>.
- [201] Moody, N. R., Adams, D. P., Medlin, D., Headley, T., Yang, N. y Volinsky, A.: *Effects of diffusion on interfacial fracture of gold-chromium hybrid microcircuit films.* Int. J. Fract., 119/120(4-2):407–419, 2003, ISSN 0376-9429. <http://link.springer.com/10.1023/A:1024979829573>.
- [202] Wang, J., Wu, C., Hu, N., Zhou, J., Du, L. y Wang, P.: *Microfabricated Electrochemical Cell-Based Biosensors for Analysis of Living Cells In Vitro.* Biosensors, 2(2):127–170, 2012, ISSN 20796374.
- [203] Liu, C. C.: *Applications of microfabrication techniques in electrochemical sensor development.* Appl. Biochem. Biotechnol., 41(1-2):99–107, 1993, ISSN 02732289.
- [204] Novell, M., Parrilla, M., Crespo, G. A., Rius, F. X. y Andrade, F. J.: *Paper-Based Ion-Selective Potentiometric Sensors.* Anal. Chem., 84(11):4695–4702, Junio 2012, ISSN 0003-2700. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac202979j>.
- [205] Yu, Y., Chen, J., Li, J., Yang, S., Fan, S K. y Zhou, J.: *Microfabrication of a digital microfluidic platform integrated with an on-chip electrochemical cell.* J. Micromechanics Microengineering, 23(9):095025, 2013, ISSN 0960-1317. <http://iopscience.iop.org/0960-1317/23/9/095025/article/>.

- [206] Sarkar, S., Mathwig, K., Kang, S., Nieuwenhuis, A. F. y Lemay, S. G.: *Redox cycling without reference electrodes.* Analyst, 139(22):6052–7, 2014, ISSN 1364-5528. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/an/c4an01287a>.
- [207] Longinotti, G., Ybarra, G., Lloret, P., Moina, C., Ciochinni, A., Serantes, D. R., Malatto, L., Roberti, M., Tropea, S. y Fraigi, L.: *Diagnosis of foot-and-mouth disease by electrochemical enzyme-linked immunoassay.* En 2010 Annu. Int. Conf. IEEE Eng. Med. Biol., páginas 674–676. IEEE, Agosto 2010, ISBN 978-1-4244-4123-5. <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=5626230>.
- [208] Mass, M., Roberti, M., Salomón, F., Tropea, S., Lloret, M., Brengi, D., Malatto, L., Fraigi, L., Longinotti, G., Ybarra, G., Lloret, P., Moina, C., Melli, L., Cortina, M.E. E., Serantes, D.R. R., Ugalde, J.E. E., Ciocchini, A. y Comerci, D.J.: *Development of a point-of-care platform for diagnosis of infectious diseases.* Smart Syst. Integr. 2016 - Int. Conf. Exhib. Integr. Issues Miniaturized Syst. SSI 2016, páginas 2–3, 2016.

ÍNDICE ALFABÉTICO

A

accesibilidad, 40, 45, 56, 65, 68, 69, 73, 74, 80, 83, 84, 121, 131
 acetona, 31, 32
 ácido, 16, 17, 66, 69, 70, 75, 76, 79
 clohídrico, 16–18, 21, 27, 55, 66, 73
 fluohídrico, 19, 27, 28
 adherencia, 28, 30, 32, 43, 47, 50–55, 65, 66, 68, 69, 73, 75, 76, 113, 121, 122, 130
 adsorción, 24, 25, 41, 50, 51, 54, 57, 58, 63–66, 69, 73, 74, 76, 82, 86–88, 92, 95, 96, 99–104, 118
 AEIE, 8, 10, 11, 16, 18
 agente moldeante, 14, 16, 17, 20, 44
 Al, véase aluminio
 alineadora, 28
 alto vacío, 21, 22, 34, 64–66, 69, 72–76, 80, 85, 94, 97, 100, 104, 121, 124, 126, 130
 aluminio, 3, 10, 12, 18, 21, 22, 27, 39, 48, 49, 51, 55, 60, 63, 66–68, 71, 73, 80–82, 93, 97, 102, 123, 126
 3-aminopropil trietoxisilano, 22, 100–103, 124
 aminorutenio, 38, 41, 42, 50, 53, 54, 62, 65, 66, 73, 74, 82, 83, 86–88, 90–105, 117–120, 123, 124, 146, 149
 amoniaco, 21, 27, 55, 67, 102, 118
 Angelomé, 16, 22, 100
 ángulo de contacto, 23, 25, 65, 67, 68, 130
 ánodo, 30, 113
 APTES, véase 3-aminopropil trietoxisilano
 Ar, véase argón
 argón, 3, 30, 46, 113
 atmósfera, 21, 46, 55, 56, 66, 67, 121
 átomo, 2
 Au, véase oro
 autoensamblado inducido por evaporación, 6–8, 11, 16, véase también AEIE
 Avogadro, 88

B

básico, 67, 79
 Baklanova, 57
 Bass, 80

Baumann, 126
 Boissiere, 65
bottom-up, 105
bottom-up, 6, 7, 14, 44, 45, 106, 130
 Brij56, 46, 49
 Brij58, 16–18, 44, 47, 49, 52, 54, 55, 65, 66, 75, 76
 Brij78, 46
 Brinker, 10, 46
 bromuro de hexadeciltrimetilamonio, 16, 17, 44
 Bruggeman, 24, 70
 Brunauer, 57

C

cátodo, 30, 113
 calcinación, 9, 11, 14, 30, 43–48, 51, 55–58, 60, 62, 69, 72–76, 97, 121, 123, 124, 127, 130
 Calvo, 22, 74, 89, 101, 102
 Ce, véase cerio
 cerio, 18, 22, 44
 chip, 125, 126
 circonio, 16–18, 44, 66, 69, 76, 80, 97, 99, 100, 104, 131
 Clark, 46
 coeficiente de absorción, 23, 24
 complejación, 100
 concentración micelar crítica, 51
 condensación, 8–10, 14, 16, 20, 21, 25, 32, 45, 46, 55, 57, 58, 60, 61, 63–67, 69–74, 76, 78, 79, 84, 97, 104, 106, 124, 126, 130
 conectividad, 56
 constante dieléctrica, 24, 25
 Cr, véase cromo
 crecimiento epitaxial, 6, 7
 Crepaldi, 97
 cristal fotónico, 37
 cristal líquido, 10, 11, 18, 20, 45, 65, 130
 cromo, 2, 30, 31, 47, 48, 59, 97, 113, 114, 122, 123
 CTAB, véase bromuro de hexadeciltrimetilamonio

cuello de poro, 23–25, 43, 56–58, 63–68, 70, 71, 76, 80, 130, véase también distribución de cuellos

D

decapar, 54, 110, 114, 115
depósito, 2, 12, 16, 18–21, 30, 32, 47, 48,
50, 56, 65, 76, 106, 110, 111,
113, 114, 120, 126
desorción, 24, 25, 27, 57, 63
Deutch, 2
DHDP, véase dihexadecilfosfato
difusión, 29, 34, 40–42, 49, 74, 75, 77,
84–86, 89–94, 101, 103, 104,
117, 119–122, 126, 127
dihexadecilfosfato, 22, 100, 101, 103, 104,
124
dip-coating, 9, 10, 47
distribución
de poro, 24, 56
doble, 63, 65–68, 70
Drexler, 2

E

electrón, 2, 5, 34, 35, 37, 48, 51, 56, 66,
67, 75, 88, 89, 91, 94, 107, 113,
117, 119, 121–125, 128
electrodo
contraelectrodo, 27, 37, 39, 107,
108, 116, 118–120
de Au, 32, 38, 39, 50–53, 66, 67, 73,
75, 81–84, 86, 87, 92, 93, 95,
97–99, 103, 104, 117, 119, 121,
123, 124, 126
de referencia, 27, 37, 39, 107, 108
de trabajo, 27, 30, 33, 37, 39,
106–108, 116, 118, 124
microelectrodo, 13, 18, 19, 52, 106,
120, 126, 127
electron hopping, 88, 89, 104
electroquímico, 6, 7, 11, 13–15, 18, 37–40,
42, 43, 45, 51, 53, 62, 67, 69,
73–78, 80–83, 92, 93, 99–101,
103–109, 112, 116–124, 127,
130
eliminación, 9, 20, 55, 60, 61, 72
elipsoporosimetría ambiental, 45, 49, 56,
63, 67, 68, 70, 130
energía, 23, 25, 29, 33, 34
densidad de, 29, 33
epitaxial, véase crecimiento epitaxial
epoxi, 32, 38, 108, 109, 111, 112, 116
espectro electromagnético, 22
espectroscopía, 23, 33, 45, 58, 64, 67, 72,
130
espesor, 7, 19, 23, 24, 26–30, 32–34, 37,
42, 43, 45, 47–49, 57, 58, 62,
68, 69, 75, 81, 86, 87, 89, 91,
94, 106, 108, 110–115, 120, 130
esterificación, 64, 73
etanol, 16–18, 22, 46, 124
Etienne, 88
etilenglicol, 126
EtOH, véase etanol
extracción, 9, 11, 20–22, 45, 46, 64, 65,
67, 72, 73, 76, 97, 104, 124,
126, 130

F

F127, véase Pluronic F127
Faraday, 6, 86, 89
ferricianuro de potasio, 38, 81, 96–98,
100–102, 104, 105, 117, 118,
120, 123, 124, 126, 127, 146
ferroceno metanol, 38, 41, 42, 74, 75,
82–85, 92–96, 104, 105, 117,
119, 120, 124
ferrocianuro de potasio, 38, 81, 96–98,
100–102, 104, 105, 117, 118,
120, 123, 124, 126, 127, 146
FIB, 19, 30, 35, 36, 48, 67, 86, 110, 113
Fick, 41
filmina, 27, 108
fosfonato, 100, 101
fotolitografía, 12, 19, 26–28, 31, 80, 110
fotorresina, 28, 31, 32, 34, 54, 109–111,
114, 115
FTIR, 23, 60, 67, 84
Fuertes, 16
fullereno, 6
funcionalización, 26, 52–54, 100, 101, 109

G

Ga, véase galio
galio, 35, 36, 130
grafeno, 6
Groen, 63

H

H, véase hidrógeno
hafnio, 44
HCl, véase ácido clorhídrico
Hf, véase hafnio
hidrógeno, 38
hidrocarburo, 101
hidrofóbico, 101, 104
hídrólisis, 8–10, 16, 17, 32, 66, 67, 79
hidroquinona, 96
hisopo, 124
histéresis, 25, 57, 58, 63, 65
hopping, véase *electron hopping*
Horiuchi, 46
Huang, 46

I

iónico, 27, 76, 88
Iler, 79
image-reversal, 110
ImageJ, 36
índice de refracción, 23–25, 57, 65, 67, 68,
70, 71
INIFTA, 34
Innocenzi, 58
INQUIMAE, 42, 92
interface, 76, 80
INTI, 5, 12, 18, 20, 22, 31, 33, 123, 126
inyección de tinta, 126, 127
ion milling, 2
IR, véase FTIR
isopropanol, véase 2-propanol

- isotermia, 25, 57, 58, 63–67, 70, 71, 87
IUPAC, 7, 25, 57
- J**
jeringa, 18
- K**
Kelvin, 23, 25, 63
- L**
Langmuir, 77, 87, 88, 104
Le Chatelier, 65
lift-off, 26, 28, 31, 32, 110, 111, 114, 115, 127
litografía, 12, 28, 111
Longinotti, 84
longitud de onda, 12, 22–24, 27, 28, 46, 60, 68
Lorentz-Lorentz, 24
- M**
máscara, 12, 26–29, 33, 34, 106–110, 112
Manzini, 97
marcas de alineación, 107–109
Maxwell-Garnett, 24
MEB, 19, 35, 36, 45, 48, 49, 56, 65–67
mediación, 40–42, 92–94, 104
MEMS, 11, 36, 125
3-mercaptopropil trimetoxisilano, 32, 52, 53
método de elementos finitos, 14, 40, 77, 92, 93, 104
micela, 8, 10, 11, 45, 51, 64
microelectrónica, 26, 36, 43, 44, 125, 127
microelectrodo, véase electrodos
microfabricación, 2, 11, 12, 14, 106, 107
microscopía, 15, 29, 30, 34, 35, 37, 54, 56, 63, 65–67, 107, 109–111, 113, 115, 122, 130
óptica, 29, 34, 54, 130
electrónica de barrido, véase MEB
electrónica de transmisión, véase MET
de iones de galio, véase FIB
mojabilidad, 23
moléculas, 2, 32, 52, 53, 82, 101, 118, 119
monocapa, 57, 87, 88, 113
MPTMS, véase 3-mercaptopropil trimetoxisilano
- N**
nanociencia, 2
nanoscala, 2, 5, 6, 35, 67
nanoestructura, 5
nanomateriales, 4, 5, 100
nanoparticula, 9, 78
nanotecnología, 2–6, 12, 14
nanotubos de carbono, 6, 126, 127
Nerst, 41
NH₃, véase amoniaco
- O**
- oblea, 12, 28, 29, 33, 38, 47, 108, 109, 114, 115, 126
olación, 10
oro, 13, 18, 19, 30–32, 34, 35, 44–46, 48, 51–54, 62–65, 67–69, 73, 75, 76, 78, 80–84, 86, 92, 95, 97–99, 103, 106, 111–115, 117, 120–124, 127, 130
oxígeno, 59
oxolación, 10
- P**
Pasteur, 18
película
 delgada, 7, 9, 26, 30, 36, 50, 51, 60, 73, 78, 87–90, 93, 106
 mesoporosa, 7, 10, 17, 19, 21–25, 32, 34, 38, 41, 43–60, 62–70, 73, 75, 76, 78, 80–84, 86–88, 94, 96, 97, 101, 103, 104, 106, 120–122, 125–128
 mesoporosa Si(CTAB), 17, 18, 47–49, 51, 52, 57, 58, 61–67, 70, 72, 135–145
 mesoporosa Si(F127), 17, 18, 47–50, 54, 56–60, 62–67, 69–75, 80–86, 90–93, 95–100, 104, 126, 135–145
 mesoporosa Zr/Si(Brij58), 17, 18, 47, 65, 66, 69
 mesoporosa Zr/Si(F127), 17, 18, 22, 47, 65, 66, 69, 80, 97–103, 124, 140, 146
 nanoporosa, 20, 78, 84
permeación, 39, 86, 93–95, 101, 104
pH, 10, 21, 39, 45, 55, 67, 76, 78, 79, 81, 88, 96, 97, 101, 102, 117
piraña, 28
platino, 36, 39, 69, 75, 118–120, 124
Pluronic F127, 16, 17, 44, 47, 50, 61, 80, 97
polarización, 23
polibutileno de tereftalato, 46
poliestireno, 18, 126
polietileno de tereftalato, 46
polimerización, 10, 33, 44, 109
polipropileno, 22
poro, 8, 23, 25, 35, 57, 58, 63, 66, 76, 88, véase también distribución de poros
porosidad, 7, 9, 46, 56, 58, 60, 63, 65, 67, 88, 121
porosimetría, véase elipsoporosimetría ambiental
potencial
 de pico, 90, 103
potenciómetro, 37, 39, 125
precursor, 7–11, 16, 17, 44, 45, 53, 75, 106
prehidrólisis, 17, 18
presión de vapor, 25, 57
2-propanol, 21, 61, 62, 72, 73, 75, 126
pseudoreferencia, 116
Pt, véase platino

- pulverización catódica, 12, 19, 26, 27, 29, 30, 39, 51, 69, 113, 114, 127,
véase también sputtering
- punto isoeléctrico, 78
- R**
- radiación, 60, 97
- radiofrecuencia, 30
- Randles-Sevcik, 84, 117
- rayos Xssh, 33, 34, 122
- reflujo, 21, 62, 72
- resina
- de doble exposición, 28
 - expoxi, 38, 108, 112, 116
 - negativa, 32
- revelado, 29, 33, 34, 110, 111, 114, 115
- revelador, 29
- rugosidad, 26, 30, 46, 51, 69, 106
- S**
- Sánchez, 57
- Seah, 113
- sensor, 6, 7, 11, 13, 14, 18, 26, 33, 43–45, 51, 52, 54, 62, 69, 73, 75, 76, 78, 80, 81, 103–105, 107–109, 112, 113, 116, 117, 122, 124–128, 130
- Si, *véase* silicio
- Sigmund, 113
- silanización, 54
- silanolato, 81
- silice, *véase* silicio, óxido de silicio, 9, 12–14, 17–19, 25, 27, 30–33, 35, 44, 45, 48, 50, 54, 57–59, 62–69, 72, 73, 75, 76, 80, 82, 88, 95, 97, 106, 114, 116, 124, 126, 128
- óxido de, 17, 25, 27, 32, 44, 62, 63, 67, 75, 78, 80, 97, 124, 126, 128, 130
- simulacion, 14, 93, 94
- sitio redox, 40, 83, 88, 89, 91
- sobrerevelado, 110, 111
- software, 26
- sol, 9, 15–18, 44, 45, 50, 56, 76, 97, 106, 121, 126
- sol-gel, 6–10, 16, 44, 47, 58, 59, 68, 78, 105–107
- Soler-Illia, 97
- sonda, 37–41, 50, 51, 54, 62, 67, 68, 73, 74, 76–78, 80–89, 91–98, 100–105, 117–121, 124, 127, 130
- spin-coating*, 10, 18, 28, 33, 47, 75, 110, 112
- sputtering*, 30, 31, 59, 60, 113, *véase también* pulverización catódica
- superficie, 23, 26, 30–32, 34, 41, 45–48, 50–54, 56, 59, 60, 62, 66, 67, 69, 73, 76, 78, 87, 88, 95, 100, 106, 111, 113, 121–123, 127, 130
- supramolecular, 6, 10, 45
- surfactante, 9–11, 16, 17, 20–22, 24, 45–52, 54, 55, 58, 60–67, 69, 70, 72, 73, 76, 84, 104, 130, 131
- sustrato, 10, 11, 18, 28, 31, 37, 45, 49, 50, 52, 56, 58, 66, 69, 111, 115, 121, 122
- Švorčík, 122
- swelling*, 97
- T**
- Tagliazucchi, 89, 92
- Taniguchi, 2
- tensión superficial, 25, 63
- TEOS, *véase* tetraetoxisilano
- tetraetoxisilano, 16, 17
- Thielemann, 63
- Ti, *véase* titanio
- tintas, 126, 128
- titanio, 4, 30, 31, 37, 44, 46, 80, 97, 100, 101, 111–113, 126
- tolueno, 22, 32
- top-down*, 105
- top-down*, 5, 6, 11, 14, 44, 45, 106, 120, 127, 130
- transferencia
- de los diseños, 12, 28, 31
- transporte, 40, 51, 62, 69, 73–78, 80, 81, 83–85, 88–90, 95, 99, 101, 103, 104, 106, 119, 120
- U**
- ultrasonido, 31
- undercutting*, 111
- UV, 12, 28, 33, 34, 44, 46
- V**
- velocidad
- angular, 18–20, 49
 - de barrido, 42, 62, 66, 84–86, 89–91, 117, 118
 - de rotación, 32, 33, 49
- Venn, 7
- vibración, 22, 58–61, 64, 72, 73
- vidrio, 19, 32, 34, 44, 45, 49, 50, 54, 75, 120
- voltametría
- de corriente alterna, 89, 91
- voltametría
- cíclica, 40, 77, 123
- W**
- Walcarius, 80
- Wu, 78
- X**
- XPS, 33, 34, 122
- Y**
- Young, 23
- Z**
- Zhang, 46
- Zr, *véase* circonio