



Universidad de Navarra
Facultad de Ciencias

*PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
MESOESTRUCTURADOS*

M^a CRISTINA ARCOS MARTÍNEZ



Universidad de Navarra
Facultad de Ciencias

***PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
MESOESTRUCTURADOS***

Memoria presentada por D^a M^a Cristina Arcos Martínez para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Navarra

El presente trabajo ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Departamento de Química y Edafología y autorizamos su presentación ante el Tribunal que lo ha de juzgar.

Pamplona, marzo de 2008

Dr. Rafael Sirera Bejarano Dr. Wenceslao González Viñas

**A la memoria de
mi yaya Romero.**

Índice

Agradecimientos

Prólogo

1.-Preparación de las partículas coloidales	1
1.1.-Introducción	1
1.2.-Preparación por emulsificación	8
1.2.1.-Material y método	8
1.2.2.-Resultados y discusión	12
1.3.-Preparación por polimerización en emulsión con surfactante	13
1.4.-Preparación por polimerización en emulsión sin surfactante	15
1.4.1.-Material y método	16
1.4.2.-Resultados y discusión	23
1.5.-Bibliografía	32
2.-Ordenación por electroforesis	37
2.1.-Introducción	37
2.a.1.-Material y método	46
2.a.2.-Resultados y discusión	50
2.b.1.-Material y método	60
2.b.2.-Resultados y discusión	64
2.2.-Bibliografía	77

3.-Ordenación por electroforesis y deposición vertical	87
3.1.-Introducción	87
3.2.-Material y método	90
3.3.-Resultados y discusión	98
3.3.1.-Ritmos de evaporación	99
3.3.2.-Estructuras multicapa	105
3.3.3.-Estructuras monocapa	110
3.3.4.-Difracción de luz visible	115
3.4.- Bibliografía	116
4.-Ordenación por <i>spin-coating</i>	119
4.1.-Introducción	119
4.2.-Material y método	123
4.3.-Resultados y discusión	127
4.3.1.-Experimentos previos	127
4.3.2.-Efecto de la concentración en la homogeneidad	128
4.3.3.-Efecto del medio de dispersión y del modo de <i>spin-coating</i>	131
4.3.4.-Estructura cristalina. Influencia del radio de giro	135
4.3.5.-Efecto del método de limpieza	145
4.3.6.-Efecto del sustrato	146
4.3.7.-Espesor de las muestras	150
4.3.8.-Espectros de transmisión	156
4.4.-Llenado de los intersticios	160
4.4.1.-Introducción	160
4.4.2.-Material y método	161
4.4.3.-Resultados y discusión	164
4.5.-Bibliografía	173
Conclusiones y perspectivas de futuro	179

Agradecimientos

Durante estos años de investigación han sido numerosas las personas e instituciones que me han apoyado en el desarrollo y consecución de este trabajo. Deseo expresar mi agradecimiento a todas ellas, en particular:

Al Dr. Wenceslao González-Viñas y al Dr. Rafael Sirera por haberme proporcionado la oportunidad de desarrollar este trabajo e iniciarme en la labor investigadora.

A la Universidad de Navarra, por permitirme realizar esta tesis doctoral y por la formación que he recibido. A la Asociación de Amigos y al Gobierno de Navarra por las ayudas concedidas durante la realización de este trabajo. Al Ministerio de Ciencia y Tecnología, por la concesión de los proyectos BFM2002-02011 y MAT2003-02369 que hicieron posible la realización de esta investigación.

A los profesores del Departamento de Química y Edafología, especialmente al Dr. José Ramón Isasi, al Dr. Gustavo González y al Dr. F. Javier Peñas, por su colaboración en lo concerniente a la polimerización y caracterización. Y también, a la Dra. Carolina Santamaría, por su ayuda a lo largo de todo el trabajo y especialmente en la parte de deposición electroquímica.

A los profesores del Departamento de Física y Matemática Aplicada por su interés y colaboración.

También quiero dar las gracias a otros departamentos de la Universidad de Navarra por su ayuda en algunos aspectos de la investigación. A Félix Recarte y a la Dra. Socorro Espuelas, del Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica por su ayuda en la preparación por emulsificación y la caracterización de las primeras partículas. A Rosa Jiménez, del Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica, por su ayuda con la polimerización. Al profesor Dr. Rafael Jordana y al Dr. Enrique Baquero del Departamento de Zoología y Ecología, por su inestimable colaboración en la caracterización por microscopía óptica y por microscopía electrónica de barrido. Al profesor Santiago Olaizola y a Noemí Pérez, de la Escuela de Ingenieros, por su disposición para ayudarme en la caracterización por microscopía electrónica de barrido y su colaboración en el campo de la cristalización coloidal. Al Dr. Ignacio López Goñi, del Departamento de Microbiología y Parasitología por facilitarme la esterilización de parte del material empleado en la polimerización.

Al Dr. Görnitz y al Dr. Paulke, del Instituto Fraunhofer de Gölm, Alemania, por sus sugerencias y colaboración en la preparación de las partículas por polimerización. Al Dr. Anand Yethiraj por permitirme trabajar en su equipo de investigación así como por la ilusión mostrada en este trabajo, por las interesantes y enriquecedoras discusiones sobre esta parte de la ciencia y por sus hospitalidad durante mi estancia en el Departamento de Física y Oceanografía de la Memorial University of Newfoundland, Canadá. También quisiera mostrar mi agradecimiento a la Dra. Kristin Poduska, por su ayuda y por su disponibilidad, a la Dra. Erika Meschrod por la donación de los sustratos con plantilla y a Lisa Lee, por su ayuda en la visualización de los cristales coloidales por microscopía electrónica de barrido. Asimismo, quiero agradecer a mis compañeros Ning, Joseph y especialmente a Swomitra su amabilidad y ayuda.

A los desarrolladores de las librerías ieee1394 IIDCv3.1 para Linux y a Frank Mori Hess por su ayuda desinteresada en la adaptación de las librerías GPIB para Linux a nuestro sistema experimental.

A mis compañeros del Departamento de Química y Edafología, por todos los momentos vividos, por su ayuda y ánimo durante estos años, Ana Romo, Xabi, Nerea, Pablo, Mamen, Raúl, Roberto, Ion, Esther, David, Luis, Takeo, Marta, Ester, Laura y muy especialmente a Iñigo, por estar siempre dispuesto ayudar. Por supuesto a las “chicas de abajo” Cris Sola, Irene, Blanquita y Marisa. Mil gracias a mis compañeros de la sección de Inorgánica: Cris, Mikel, Javier, y especialmente a Ana, que ha vivido más de cerca la parte final de este trabajo.

A mis compañeros del Departamento de Física y Matemática Aplicada, María, Maxi, Martín, Christian, Iker, Montse y Alberto.

Igualmente, deseo dar las gracias a otras personas que también han seguido de cerca esta tesis. A mis compañeras y amigas, por su apoyo constante Virginia, Maika, Mariajo, María, Bea, Arantxa y especialmente a Maite, por su ánimo y ayuda en los momentos más difíciles.

A mis compañeras de piso durante esta etapa de mi vida, que se han convertido en amigas: Isa, Nuria, Cristina G., María Aguado, Liz, Carol, Esther, y muy especialmente a Mireia, María Monteserín y a Sun.

También quiero dar las gracias a mis chicas del Escape: María M., Alicia G., Cristina A. Marijose, María J., Nines, Rebeca O., Cristina D., Ana, Laura, María B., Eli, Rebeca, Rut y Noelia.

Merecen una mención especial mis padres y mi hermana, por su apoyo constante, por creer en mí, por ayudarme en todo y más, por su cariño y comprensión permanente.

A mis yayos, por su ejemplo y por sus valiosos consejos y al resto de mi familia y amigos, por estar siempre cerca.

Quiero dar las gracias de modo especial a Álvaro, que llegó en la parte final de este trabajo pero que se ha implicado totalmente para ayudarme a terminarlo. Gracias por el ánimo, la paciencia infinita, la comprensión, el afecto y la sonrisa.

Prólogo

Esta tesis se enmarca en el área de los materiales estructurados, concretamente a escala mesoscópica, es decir entre 0,3 y 1 μm . El estudio de estos materiales es un tema de plena actualidad que se refleja en el amplio número de trabajos publicados.

Un posible método de preparación de este tipo de materiales conlleva el uso de coloides. Los sistemas coloidales han sido ampliamente estudiados y sus múltiples aplicaciones han hecho que estén presentes tanto en elementos de la vida cotidiana como en dispositivos de última generación. Dentro de ellos, cabe destacar la importancia que están adquiriendo las dispersiones con una distribución estrecha de tamaños. Estas suspensiones monodispersas se han empleado en diversos campos, por ejemplo, en la calibración de equipos, en el estudio de modelos teóricos y en la preparación de estructuras denominadas cristales coloidales. En este último aspecto se va a centrar la mayor parte de esta tesis.

Los cristales coloidales, a su vez, tienen aplicación en variados campos, por ejemplo, en la construcción de membranas, en catálisis o en dispositivos ópticos. Sin embargo, su uso más importante está dirigido a servir de plantilla en la preparación de estructuras porosas a escala mesoscópica con propiedades específicas. Para que dichas estructuras sean tecnológicamente relevantes deben ser muy concretas (o muy perfectas o con unos defectos muy bien definidos...).

Existen numerosos métodos para la preparación de cristales coloidales, también denominados “ópalos sintéticos”. Por ejemplo, se emplean técnicas de sedimentación, de evaporación horizontal y deposición vertical y de centrifugación. Igualmente, se han realizado experimentos de ordenación aplicando campos eléctricos así como sobre un disco en rotación, entre otros.

Aunque existe esta gran variedad de procedimientos, todavía no se ha optimizado la preparación de cristales coloidales extensos. Por consiguiente, consideramos de gran interés estudiarlos en profundidad y determinar qué parámetros son los más relevantes en sus procesos de formación.

La investigación que se describe en esta memoria incluye, entre otros aspectos, el estudio de varios métodos de preparación y caracterización de cristales coloidales. También se ha abordado la etapa previa a la formación de estructuras, es decir, la preparación y caracterización de las partículas coloidales que las constituyen. Así, en el primer capítulo se describe su preparación por dos métodos, el método de emulsificación y el de polimerización por emulsión sin agente surfactante.

En el segundo capítulo se inicia el estudio de la cristalización coloidal en sí misma. Así, en este capítulo se describe lo concerniente al método de electroforesis vertical. Se ha estudiado la influencia de un campo eléctrico continuo en la estructura y en el orden de los cristales coloidales.

Dentro de este mismo ámbito, el tercer capítulo se ha centrado en un método novedoso de ordenación que combina la evaporación vertical y la electroforesis. Se ha determinado el efecto de un campo eléctrico así como la incidencia del ritmo de evaporación, del sustrato y del tipo de partícula en los cristales coloidales.

Por último, en el cuarto capítulo se expone un análisis de la técnica de *spin-coating* en la preparación de cristales coloidales. Se trata de una técnica que se lleva a cabo sobre un sustrato en rotación y que ha sido menos empleada en el área de la cristalización coloidal. Además, en nuestro caso se han empleado diferentes medios de dispersión volátiles lo que supone una novedad en este campo. Se ha profundizado en la influencia de diferentes variables entre las que destaca la concentración, el medio de dispersión, la velocidad de rotación y el tipo de sustrato, entre otras.

La caracterización de las muestras preparadas por electroforesis vertical, electroforesis-evaporación y por *spin-coating* se ha llevado a cabo por diversas técnicas, entre ellas resulta interesante la aplicación del análisis de Fourier¹ para determinar cualitativamente el orden en una estructura. También se han calculado las funciones de autocorrelación para estudiar el tipo de empaquetamiento y su calidad. Además, en los

¹ A lo largo de toda la memoria se hace referencia al módulo de la transformada de Fourier, indistintamente como “módulo”, “amplitud” o “valor absoluto”.

cristales coloidales preparados por la técnica de *spin-coating* se han encontrado las funciones de correlación cruzada de distintos patrones de difracción, permitiendo un análisis de la orientación de los dominios.

Para completar esta investigación también se ha abordado, aunque de modo preliminar, el llenado de los intersticios presentes en los cristales coloidales. Esta etapa es necesaria si se desea preparar una estructura porosa a escala mesoscópica. Se consideró interesante su estudio ya que una de las aplicaciones más importantes de los cristales coloidales es servir de plantilla para la preparación de materiales estructurados con aplicaciones diversas.

Se trata de una investigación interdisciplinar e interdepartamental que además ha supuesto el comienzo de una nueva línea de investigación conjunta entre los departamentos de Física y Matemática Aplicada y de Química y Edafología de la Universidad de Navarra. Las conclusiones que se han obtenido en este trabajo aportan nueva información a una disciplina de la ciencia de plena actualidad.

Capítulo 1



Preparación de las partículas coloidales

1.1.-Introducción

Los sistemas coloidales han sido utilizados desde hace siglos por el ser humano. Cabe mencionar como ejemplo los pigmentos coloidales hallados en las pinturas y grabados realizados durante la Edad de Piedra y en la época de los egipcios. Asimismo, se pueden encontrar coloides en la vida cotidiana como por ejemplo la leche, las tintas, las espumas aislantes de los edificios, etc.

Fue en el siglo XIX cuando Selmi empezó a estudiar este tipo de sistemas (pseudosoluciones) de modo científico. Hacia 1850 Faraday realizó experimentos con suspensiones de partículas de oro en agua. Posteriormente, Graham los denominó coloides, término derivado del griego *kolla*, que significa pegamento. Dedujo que los tamaños de las partículas estaban comprendidos entre 1 nm y 1 μm . Estableció este rango por sus bajos coeficientes de difusión y por la ausencia de sedimentación con el tiempo.

Hoy en día se sigue utilizando este intervalo de tamaños para definir un coloide (aunque es posible tener partículas mucho mayores), que consta de dos fases. Una de ellas se denomina fase dispersa y está formada por partículas con un tamaño comprendido entre 1 nm y 1 μm que se encuentran dispersas en la otra fase, denominada medio de dispersión o fase continua. Es necesario comentar que en la bibliografía es posible encontrar el término coloide para designar indistintamente a la fase dispersa o al sistema completo. En función del estado de agregación de ambas fases se pueden distinguir diferentes tipos de coloides, como puede apreciarse en la tabla 1.1.1 basada en la clasificación de Ostwald que data de 1907 (R. J. Hunter 1986).

Tabla 1.1.1 Clasificación tradicional de los sistemas coloidales

Fase dispersa	Medio de dispersión	Nombre	Ejemplos
gas	líquido	espuma	espuma ignífuga
gas	sólido	espuma sólida	espumas aislantes
líquido	gas	aerosol	niebla
líquido	líquido	emulsión	mayonesa, leche
líquido	sólido	emulsión sólida	mantequilla
sólido	gas	aerosol	humo
sólido	líquido	suspensión coloidal, dispersión o sol	tinta
sólido	sólido	suspensión sólida	vidrios coloreados, hormigón

Freundlich (R. J. Hunter 1986) clasificó los sistemas coloidales en liófilos (afines al medio de dispersión) y lióbilos (no afines al medio de dispersión). Los coloides liófilos se generan de un modo sencillo y espontáneo al añadir la fase continua. En cambio los coloides lióbilos requieren de procesos más complejos para estabilizarse (R. J. Hunter 1986, J. Lyklema 1991). Al ser el agua el medio de dispersión más frecuente, Perrin denominó hidrófilos a los primeros e hidrófobos a los segundos (J. Lyklema 1991). En ambos casos presentan una alta relación superficie/volumen, lo que les hace energéticamente inestables. En el caso de sistemas coloidales hidrófobos, la mayor afinidad de las partículas por sí mismas hace muy probable su asociación y su precipitación como fase separada. Para evitarlo, normalmente se utilizan tres vías de estabilización, denominadas electrostática, estérica y electroestérica.

La estabilización electrostática radica en la presencia de carga en la superficie de las partículas, bien por la adsorción de iones (proceso muy frecuente) o bien por la unión covalente de grupos cargados, en ambos casos las partículas experimentan una repulsión electrostática con el resto. Por otra parte, la estabilización estérica se origina con el recubrimiento de la superficie de las partículas con moléculas de un compuesto hidrófilo, frecuentemente un polímero. Así, cuando las partículas se aproximan la interacción entre las cadenas del polímero genera cierta repulsión entre las partículas y las mantiene separadas (R. J. Hunter 1986) La combinación de ambos tipos de estabilización se denomina electroestérica.

Muy ligados a los coloides y a las propiedades interfaciales están los surfactantes. Son compuestos orgánicos que poseen una parte hidrófila y una parte hidrófoba. La parte hidrófila puede estar cargada positiva o negativamente, o incluso no poseer carga, y en función de ello se denominan surfactantes catiónicos, aniónicos o no-iónicos, respectivamente. La porción hidrófoba está formada normalmente por cadenas hidrocarbonadas. Estos compuestos pueden actuar como agentes estabilizantes de coloides ya que reducen la tensión interfacial entre las dos fases y también forman sistemas coloidales por sí solos formando micelas si se sobrepasa cierta concentración, denominada concentración micelar crítica, C.M.C.

Dentro de los diferentes tipos de coloides, en este trabajo nos centraremos en los formados por una fase dispersa sólida y una fase continua líquida, denominados suspensiones o dispersiones coloidales. Cuando el compuesto que forma las partículas es de naturaleza inorgánica frecuentemente recibe el nombre de “sol”, en cambio si se trata de un compuesto orgánico, como un polímero, a menudo se designa con el término “látex” por su aspecto, muy similar al del látex natural*.

Svedberg (R. J. Hunter 1986) clasificó los métodos de preparación de las dispersiones coloidales en dos grupos: métodos de dispersión y métodos de condensación (fig. 1.1.1).

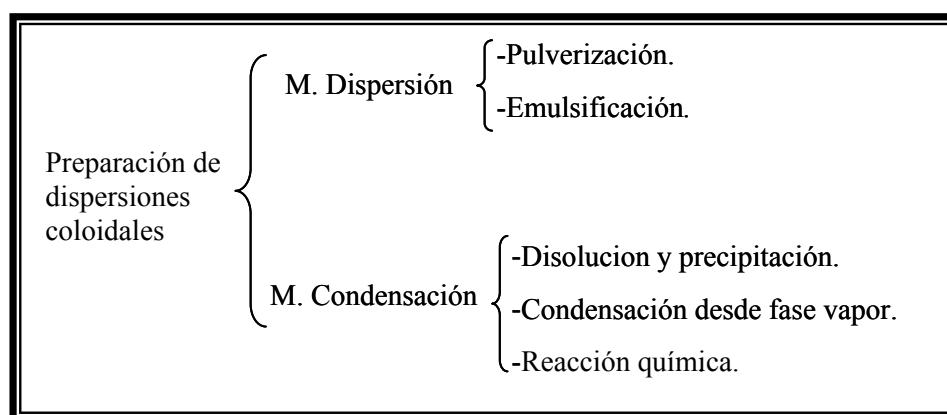


Fig. 1.1.1 Métodos de preparación de dispersiones coloidales.

De modo general, se puede decir que los métodos de dispersión consisten en la disgregación del material hasta dimensiones coloidales. Puede llevarse a cabo por dos

* El látex natural es un fluido de aspecto lechoso presente en la corteza de algunos árboles tropicales y del que se extraen compuestos muy importantes como el caucho.

procedimientos. En primer lugar, por un proceso de pulverización, en el que el compuesto es reducido a polvo y añadido a un líquido que contiene un agente estabilizante. En segundo lugar, por un procedimiento de emulsificación que consiste en el mezclado de las dos fases, bien con una simple agitación mecánica, o bien forzándolas a atravesar un agujero de pequeñas dimensiones bajo presión; una de las fases puede contener un agente emulsionante (P. B. Umbanhowar y col. 2000). Por otro lado, los métodos de condensación son más numerosos e incluyen procesos de disolución y precipitación, condensación desde fase vapor y reacción química.

Una dispersión coloidal cuenta con un número muy elevado de partículas y una determinada distribución de tamaños. Respecto a su caracterización, uno de los parámetros más importantes es el radio o diámetro de las partículas (D) y, más aún, la anchura de la distribución. En función de ésta, las partículas o las dispersiones pueden clasificarse en monodispersas o polidispersas. Entre las técnicas para determinar el tamaño de las partículas se encuentran la dispersión de luz dinámica, *dynamic light scattering, DLS* y la microscopía electrónica de barrido, *scanning electron microscopy, SEM*. Dependiendo de la técnica escogida se pueden obtener diferentes radios o diámetros promedio (tabla 1.1.2) como por ejemplo, el diámetro promedio en número, D_n , el diámetro promedio en peso, D_w , o el diámetro promedio zeta D_z . Este último es muy próximo al diámetro obtenido por medidas de *DLS* (P. A. Lovell y col. 1997). Existen otras técnicas para la determinación del diámetro de las partículas y los correspondientes diámetros promedio asociados (P. A. Lovell y col. 1997), pero no se han incluido por no ser utilizadas en este trabajo.

Otros parámetros importantes en la caracterización de las dispersiones son la concentración, la presencia y valor de la densidad de carga superficial y la movilidad electroforética de las partículas, μ_e (sección 1.4.1) (R. M. Fitch 1997).

Hay varios criterios para considerar a un conjunto de partículas como monodispersas. Algunos autores (T. Sugimoto 2001, K. Dou y col. 2003, J. W. Goodwin 2004) consideran que un coeficiente de variación (desviación estándar/media), también denominado polidispersidad, inferior al 10% es indicativo de monodispersidad. En cambio, en función del uso que se vaya a dar a la dispersión coloidal es necesario que este coeficiente se encuentre entre comprendido entre el 8% y el 5% (A. Stein 2001).

Existe otro parámetro que se denomina índice de polidispersidad, *p.d.i.*, *polydispersity index*, que se obtiene del cociente entre el diámetro promedio en peso y el diámetro promedio en número. Se acepta que un valor inferior a 1.05 indica monodispersidad (S. L. Tsaur y col. 1987, D. Bastos 1993, F. Bai y col. 2006).

Tabla 1.1.2. Parámetros de caracterización del tamaño y la polidispersidad de las partículas.

Diámetro promedio en número	Diámetro promedio en peso	Diámetro promedio zeta	Coeficiente de variación o polidispersidad	Índice de polidispersidad
$D_n = \frac{\sum_{n=1}^N n \cdot d}{N}$	$D_w = \frac{\sum_{n=1}^N n \cdot d^4}{\sum_{n=1}^N n \cdot d^3}$	$D_z = \frac{\sum_{n=1}^N n \cdot d^5}{\sum_{n=1}^N n \cdot d^4}$	$C.V. = \frac{SD}{D_n} \cdot 100$	$p.d.i. = \frac{D_w}{D_n}$

En las últimas décadas se ha desarrollado un interés creciente por la preparación de dispersiones coloidales con una distribución estrecha de tamaños. Overbeek señaló las importantes aplicaciones de estos sistemas (T. Overbeek 1982), por ejemplo como patrones para la calibración de equipos de microscopía electrónica o de cromatografía. También se han utilizado en el campo biomédico y en catálisis así como en el estudio de modelos teóricos sobre las transiciones líquido-sólido que tienen lugar en procesos de cristalización coloidal (S. Dosho y col. 1993, P. Hadbas y col. 2002) y sobre las interacciones entre partículas (E. B. Sirota y col. 1989) o en el cálculo de constantes físicas como el número de Avogadro (T. Sugimoto 2001).

Pueden prepararse dispersiones monodispersas con una gran variedad de composiciones tanto orgánicas como inorgánicas. Respecto a la geometría de las partículas, en el caso de composiciones orgánicas, se trata de esferas mientras que en el caso de composiciones inorgánicas, es posible preparar diferentes geometrías (E. Matjevic 1993). Las partículas más utilizadas en el campo de la cristalización coloidal son de sílice (SiO_2) y de polímeros orgánicos como el poliestireno o el polimetacrilato de metilo.

En el caso de la sílice, la preparación se lleva a cabo siguiendo el método propuesto por Stöber en la década de los 60 (W. Stöber y col. 1968), que está basado en la hidrólisis y condensación de alcóxidos de silicio a través de un proceso sol-gel.

En el caso de un polímero orgánico, el procedimiento más empleado para obtener estas partículas coloidales monodispersas es el método de polimerización. Consiste en la reacción química entre moléculas pequeñas llamadas monómeros para construir estructuras macromoleculares denominadas polímeros.

Las reacciones de polimerización pueden clasificarse en dos tipos según Carothers: policondensaciones o poliadiciones. En el primer caso, la unión de dos monómeros implica la liberación de una molécula. En el segundo caso, se trata de adiciones a doble enlace y no se liberan moléculas. Esta clasificación presenta algunas excepciones como las reacciones de apertura de anillo por lo que resulta más adecuado diferenciar entre polimerización por etapas y polimerización en cadena. Este último tipo puede cursar un mecanismo vía radical, iónico o por coordinación.

También es posible clasificar las polimerizaciones en homogéneas cuando todos los componentes se encuentran en el mismo estado de agregación o en heterogéneas en el caso contrario. Respecto a las polimerizaciones homogéneas, se puede distinguir entre polimerización en bloque o en disolución. Del mismo modo, dentro de las polimerizaciones heterogéneas se pueden diferenciar distintos tipos:

- Polimerización en fase gaseosa.
- Polimerización en suspensión: también denominada “beads polymerization”. Con este procedimiento se emplea un monómero, un iniciador soluble en él y agua como medio de reacción y está especialmente indicado cuando se desea un tamaño comprendido entre 5 μm y 1 cm (P. Rempp y col. 1991).
- Polimerización por dispersión: emplea un monómero y un iniciador disueltos en un solvente en el que el polímero es insoluble, así como un agente dispersante que impide la agregación (V. L. Covolan y col. 2002).
- Polimerización por emulsión con surfactante: se utiliza un monómero dispersado en una fase acuosa, un iniciador y un agente surfactante que estabiliza las partículas.
- Polimerización por emulsión sin surfactante: se emplea un monómero dispersado en una fase acuosa pero sin surfactante. En este caso la estabilidad de las partículas radica en la densidad de carga que poseen en la superficie y en la fuerza iónica del medio.

Los dos últimos procesos son los más frecuentes para la preparación de látex monodispersos y se explicarán más en detalle en próximos apartados.

Es posible encontrar dispersiones coloidales monodispersas comerciales tanto de sílice como de distintos polímeros orgánicos, pero su elevado precio hace muy interesante su estudio y conveniente su preparación, razón por la que se abordó en este trabajo. Su preparación y estudio comenzó en la década de los 70, siendo las más investigadas las dispersiones de polimetacrilato de metilo y de poliestireno. Así, pueden sintetizarse látex de este polímero con diferentes grupos superficiales. Las primeras dispersiones preparadas por polimerización en emulsión poseían grupos superficiales sulfato (A. Kotera y col. 1970, J. W. Goodwin y col. 1974) procedentes del uso de persulfato de potasio como iniciador. También fue posible obtener látex con cargas positivas (J. W. Goodwin y col. 1979) con otros iniciadores. Asimismo, se han utilizado otros compuestos para modificar la densidad de carga superficial de las partículas (L. J. Liu y col. 1978). También se han preparado esferas por copolimerización de estireno y estirenosulfonato de sodio (D. Bastos 1993), o de estireno y ácido acrílico (P. H. Wang y col. 2001 y 2002), entre otros (A. André y col. 1998) y así aumentar la estabilidad de los grupos superficiales. Además se han obtenido dispersiones monodispersas de poliestireno entrecruzado con diferentes compuestos (J. W. Kim y col. 1998, C. E. Reese y col. 2000).

Otros trabajos en el campo de la síntesis de dispersiones monodispersas se centran en la preparación de partículas tipo “core-shell”, que poseen un núcleo de un polímero (generalmente poliestireno o polimetacrilato de metilo) y un recubrimiento de otro compuesto (E. Zúrková y col. 1983, B. R. Paulke y col. 1995, C. Lu y col. 2002, R. P. A. Dullens y col. 2003).

En este trabajo, nos centraremos en el estudio de las dispersiones de poliestireno. Después de una amplia revisión bibliográfica se consideró que este compuesto era el más adecuado por la sencillez de la preparación de las partículas coloidales que además eran aptas para otras investigaciones del equipo de trabajo así como por el bajo coste económico. El objetivo que se planteó fue la preparación de partículas coloidales monodispersas de este polímero, con un tamaño de partícula comprendido entre 800 nm

y 1000 nm fundamentalmente porque se facilita la caracterización posterior y porque sus futuras aplicaciones resultan útiles.

Se realizaron experimentos con el método de dispersión por emulsificación y por el método de polimerización en emulsión sin surfactante.

1.2.-Preparación por emulsificación

La emulsificación es una técnica empleada en la obtención de coloides aunque no se encuentra como método habitual en la preparación de dispersiones monodispersas. Algunos investigadores lo han empleado para la síntesis de partículas dirigidas a la encapsulación de fármacos, por lo que no es necesario, en principio, que tengan una distribución estrecha de tamaños. No obstante, dada la experiencia del Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica de la Universidad de Navarra en este procedimiento, se creyó conveniente realizar algunos experimentos para preparar partículas de poliestireno.

1.2.1.-Material y método

Preparación de las dispersiones

Este procedimiento consiste en poner en contacto una fase orgánica y una fase acuosa con un equipo denominado aparato de inyección coaxial turbulenta*. La fase orgánica está formada por un polímero disuelto en un solvente orgánico apropiado y la fase acuosa está compuesta de agua desionizada que puede contener algún agente surfactante. Las dos fases son puestas en movimiento mediante una bomba de HPLC (fase orgánica) y una bomba peristáltica (fase acuosa), hasta una unión en “T”, en la que se mezclan ambas fases, quedando el polímero dispersado en la fase acuosa. El solvente orgánico se elimina mediante evaporación a baja presión. Para estabilizar la dispersión se pueden utilizar ultrasonidos que impiden que las partículas se acerquen unas a otras y se agreguen. Se presenta un esquema del dispositivo experimental en la figura 1.2.1.1.

* Se trata de un equipo con número de patente española 2 134 130.

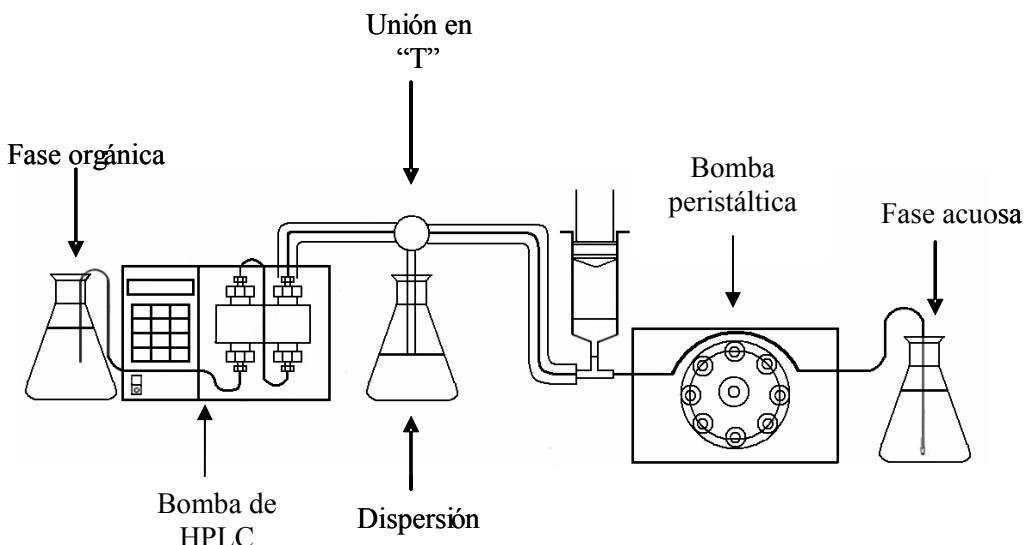


Fig. 1.2.1.1 Esquema del equipo de inyección coaxial turbulenta.

En este trabajo se utilizaron como fase orgánica diferentes soluciones de poliestireno, PS (Sigma-Aldrich, $M_w=2.8\cdot10^4$ [g·mol⁻¹]) en tolueno (Panreac, PA) y tetrahidrofurano, THF (Panreac, PA), con una concentración (p/p) de 0.1%, 2.5%, 5% y 10%, y diferentes relaciones entre el caudal de la fase orgánica y el de la fase acuosa.

Tras realizar algunos experimentos se desechó el uso de las disoluciones en tolueno, ya que tuvo lugar una separación de fases a los pocos segundos al emplear la solución menos concentrada (0.1%).

En cambio, fue posible conseguir dispersiones con tetrahidrofurano como solvente, tras añadir un surfactante, Pluronics® F-108, a la fase acuosa. Se obtuvieron dispersiones con la disolución al 0.1% (muestra F1), al 1.0% (F2) y al 2.5% (F3). Con la disolución del 5% se observó agregación y precipitación del poliestireno. A esta concentración se hicieron experimentos variando la relación entre los caudales de las dos fases, pero no se consiguió una dispersión estable, ni siquiera al aplicar ultrasonidos. También se realizó un último experimento combinando solventes orgánicos, se añadió diclorometano (CH_2Cl_2) y también polivinilalcohol (PVA) a la disolución de poliestireno al 10% en tolueno y se obtuvo una última muestra tras aplicar ultrasonidos (F4), la concentración de PS en esta muestra fue del 2.5%. Puede encontrarse un resumen de los experimentos en la tabla 1.2.1.1. En todos los casos el solvente orgánico se eliminó con un rotavapor (Büchi R-144).

Tabla 1.2.1.1 Parámetros experimentales empleados en la preparación de dispersiones coloidales por emulsificación.

Disolvente	Concentración de PS [%] (p/p)	Otros aditivos	Caudal fase orgánica [mL·min ⁻¹]	Caudal fase acuosa [mL·min ⁻¹]	Resultado
tolueno	0.1	-	40	40	agreg.
THF	0.1	F-108	40	40	agreg.
	0.1	F-108	20	20	F1
	1	F-108	20	20	F2
	2.5	F-108	30	60	F3
	5	F-108	20	20	agreg.
	5	F-108	30	45	agreg.
	5	F-108	30	60	agreg.
tolueno-diclorometano	2.5	PVA al 3% y F-108	30	60	F4*

*Tras aplicar ultrasonidos

Determinación del tamaño de partícula

La determinación del diámetro de las partículas se llevó a cabo por la técnica de dispersión de luz dinámica, *DLS*. En esta técnica la muestra es iluminada por un haz láser y se analiza la intensidad dispersada debida al movimiento browniano de las partículas con el tiempo a un determinado ángulo. El detector recoge la radiación dispersada y un circuito electrónico denominado correlador almacena y trata los datos de intensidad para obtener una aproximación a la función de autocorrelación, que tiene la siguiente expresión:

$$G(\tau) = \int_0^{\infty} I(t) \cdot I(t + \tau) dt \quad [1.2.1.1]$$

En medidas discretas la función de autocorrelación puede aproximarse a la siguiente expresión:

$$G(\tau) \approx \sum_{n=0}^{N} I(t_n) \cdot I(t_n + \tau) \Delta t \quad [1.2.1.2]$$

Siendo $t_n = t_0 + n \Delta t$.

Para los procesos de difusión, la intensidad tiene un comportamiento gaussiano con el tiempo, por tanto se puede expresar la función de autocorrelación de la intensidad a

partir de la función de autocorrelación del campo eléctrico, g , con la siguiente expresión:

$$G(\tau) = 1 + g^2(\tau) \quad [1.2.1.3]$$

A su vez, la función de autocorrelación del campo eléctrico puede aproximarse a una expresión exponencial:

$$g(\tau) = \exp(-\Gamma \cdot \tau) \quad [1.2.1.4]$$

Siendo Γ la anchura media de la línea de Rayleigh, que se puede relacionar con el coeficiente de difusión de las partículas, D , por medio de la siguiente expresión:

$$\Gamma = D \cdot \mathbf{q}^2 \quad [1.2.1.5]$$

Siendo \mathbf{q} el vector de dispersión, cuyo módulo está relacionado con el índice de refracción del medio (n), con la longitud de onda de la radiación incidente (λ) y con el ángulo (θ) entre el haz incidente y la dirección de medida de la intensidad a través de la siguiente expresión:

$$q = \frac{2 \cdot \pi \cdot n}{\lambda} \cdot \sin \frac{\theta}{2} \quad [1.2.1.6]$$

Por el teorema de fluctuación-disipación, se puede relacionar el coeficiente de difusión con el radio hidrodinámico de la partícula (R_H), por medio de la ecuación de Stokes-Einstein (P. A. Lovell y col. 1997):

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \pi \cdot \eta \cdot R_H} \quad [1.2.1.7]$$

Siendo k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y η la viscosidad dinámica del medio.

Para obtener la anchura media de la línea Rayleigh de la curva de autocorrelación es necesario hacer un ajuste a los datos experimentales. Hay varios métodos, los más utilizados son el de cumulantes y el de regularización.

El método de cumulantes realiza un ajuste de la curva de autocorrelación con una función exponencial, de la que se obtiene el coeficiente de difusión D y el radio hidrodinámico a través de la expresión [1.2.1.7]. Supone una población de partículas monomodal.

En cambio, el método de regularización discrimina las diferentes poblaciones dentro de una muestra. Consiste en el ajuste de una serie de funciones exponenciales que incluyen

un factor de peso, para cada expresión exponencial, de modo que en una muestra multimodal es posible obtener los coeficientes de difusión y, por tanto, los radios hidrodinámicos de cada población.

El radio hidrodinámico obtenido a partir de la ecuación de Stokes-Einstein incluye el radio de la partícula “desnuda”, la capa de contraiones (debido a la carga) y la capa de solvatación (P. A. Lovell y col. 1997). Además del radio hidrodinámico se obtiene la desviación estándar y el coeficiente de variación o polidispersidad (sección 1.1)

El equipo utilizado para determinar el radio hidrodinámico fue el DYNA Pro MS/X de Protein Solutions. Está equipado con un láser semiconductor con una longitud de onda de 825.2 nm, de potencia variable y un detector que recoge la intensidad dispersada a 90°. Las muestras se diluyeron notablemente en agua ultrapura para evitar la saturación del detector y se siguió el método de regularización para obtener el radio hidrodinámico de las partículas.

1.2.2.-Resultados y discusión

Los radios hidrodinámicos así como la desviación estándar y el coeficiente de variación o polidispersidad se muestran en la tabla 1.2.2.1.

Tabla 1.2.2.1 Radio hidrodinámico de las partículas preparadas por emulsificación, determinado por medidas de dispersión de luz dinámica.

Muestra	Concentración inicial [%]	R _H [nm]	Desviación estándar [nm]	Coeficiente de variación [%]
F1	0.1	40	12	40
F2	1.0	126	35	28
F3	2.5	149	67	45
F4	2.5	129	48	37

Puede apreciarse que el radio de las partículas aumenta al incrementarse la concentración de polímero en la fase orgánica hasta un límite. A partir de los resultados, se puede decir que el radio hidrodinámico máximo está en torno a los 149 nm y se ha obtenido en la muestra con una concentración inicial de poliestireno del 2.5%. No fue posible preparar partículas mayores a partir de las disoluciones más concentradas, ya

que tenía lugar la agregación de las mismas. Respecto a la polidispersidad en cuanto a tamaños, se observa que las muestras presentan valores del coeficiente de variación elevados, se trata por tanto de partículas polidispersas. Para las etapas posteriores de este trabajo se requieren esferas monodispersas con un diámetro cercano a los 800-1000 nm, por tanto, estas partículas no resultaron adecuadas. Además, transcurridas dos semanas se observó una separación de fases en las dispersiones, como consecuencia de la agregación de las partículas, de lo que se deduce que su estabilidad es baja y podría deberse a la inexistencia de grupos superficiales cargados estables.

Debido a estos factores se descartó el método de emulsificación para la preparación de las partículas coloidales monodispersas de poliestireno.

1.3.-Preparación por polimerización en emulsión con surfactante.

La polimerización en emulsión es un proceso de síntesis que ha sido ampliamente estudiado. Los primeros ensayos datan de 1909-1915 (D. C. Blackley 1975) y son numerosos los libros y artículos publicados al respecto. Se pueden obtener múltiples composiciones por este procedimiento pero en este trabajo nos centraremos en el estudio del poliestireno con persulfato de potasio como iniciador.

Los primeros estudios sobre este sistema, se remontan a la década de los 40 (D. C. Blackley 1975) y de todas la contribuciones destaca la de Harkins, que presenta una teoría de la polimerización en emulsión con surfactante, cuyas bases han sido utilizadas posteriormente por otros investigadores en el tema, por ejemplo Smith y Ewart, para desarrollar una teoría más cuantitativa.

Como resumen del proceso de polimerización en emulsión con surfactante se puede decir que se trata de un proceso heterogéneo, en el que interviene un monómero no soluble en agua (o muy poco soluble), un iniciador, un surfactante y agua como medio de dispersión. Mediante la agitación se forman pequeñas gotas de monómero estabilizadas por las moléculas de surfactante. El tamaño medio de estas gotas oscila entre los 5 nm y 15 nm (P. A. Lovell y col. 1997). Sin embargo, la mayor parte de monómero permanece formando gotas mayores, con un diámetro comprendido entre 1 μm y 10 μm , rodeadas de moléculas de surfactante aunque también hay una pequeña cantidad de monómero disuelto en la fase acuosa. Para el caso del estireno y con

persulfato de potasio como iniciador la reacción cursa por vía radicalaria y se trata de una adición al doble enlace (fig. 1.3.1):

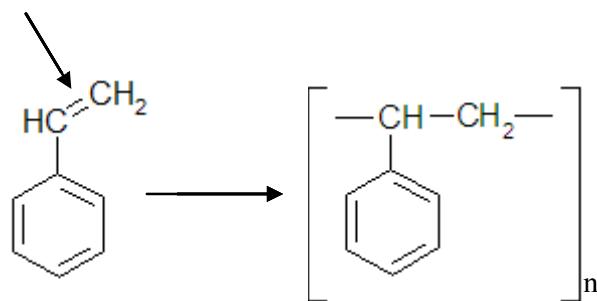
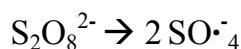
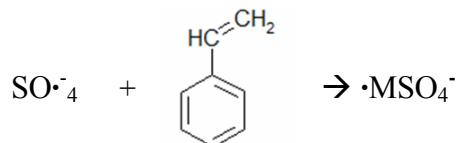


Fig. 1.3.1 Esquema de la estructura de la molécula de estireno y su homopolímero.

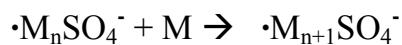
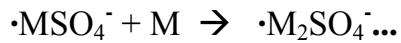
El mecanismo que sigue la reacción se explica a continuación. Consta de una primera etapa, llamada etapa de iniciación que implica una disociación previa del iniciador, controlada por la temperatura en el caso del persulfato de potasio:



La disociación del iniciador genera la aparición de radicales libres que reaccionan con la pequeña cantidad de monómero disuelto para formar oligómeros radicales:



Alcanzado este punto, la formación de las partículas o la nucleación puede desarrollarse por tres mecanismos: nucleación micelar, nucleación en gota y nucleación homogénea en función de la solubilidad del monómero (P. A. Lovell y col. 1997) y determina el lugar en que transcurre la etapa de propagación. El mecanismo de nucleación homogénea es el mayoritario en el caso del estireno y también en polimerizaciones en emulsión sin surfactante (sección 1.4). Los oligómeros radicales formados en la fase acuosa añaden nuevas unidades hasta que, una vez superado el límite de solubilidad, precipitan. Adsorben moléculas de surfactante y monómero que difunden desde las micelas y las gotas haciendo posible el crecimiento de las cadenas:



Una vez consumido todo el monómero transcurre la etapa de terminación, en la que cesa el crecimiento de las cadenas de polímero. En el caso del poliestireno la terminación ocurre mayoritariamente por combinación (P. A. Lovell y col. 1997):



El producto obtenido consiste en una dispersión de partículas coloidales de poliestireno en agua, estabilizadas principalmente por la presencia de surfactante y también de grupos superficiales cargados.

1.4.-Preparación por polimerización en emulsión sin surfactante

La presencia de surfactante en las dispersiones coloidales de partículas monodispersas podía resultar un inconveniente para el uso posterior de estas partículas. En general, la eliminación de estas moléculas adsorbidas a su superficie no es sencilla y frecuentemente lleva a la agregación (M. C. Wilkinson y col. 1999). Por ello, algunos investigadores iniciaron el estudio de la síntesis de partículas coloidales por emulsión sin incorporar un agente surfactante al sistema de reacción. Todavía no hay una teoría clara y cuantitativa respecto a este tema pero se acepta generalmente que la estabilidad de las partículas se debe a la repulsión electrostática proveniente de la presencia de grupos cargados eléctricamente en su superficie así como a la fuerza iónica del medio.

Los primeros trabajos en este campo estudiaron la copolimerización de estireno y butadieno (J. M. Willis 1949). En la década de los 70 el grupo de Kotera publicó un trabajo (A. Kotera y col. 1970) sobre un método para preparar dispersiones monodispersas de poliestireno sin surfactante, con persulfato de potasio como iniciador. En el mismo trabajo se realizaron otros experimentos con peróxido de hidrógeno como iniciador, pero las partículas resultaron inestables y polidispersas. En otro trabajo, (K. Furusawa y col. 1972) se publicaron los resultados para el mismo sistema añadiendo bicarbonato de potasio como electrolito obteniéndose partículas monodispersas con mayor densidad de carga superficial.

El primer estudio sistemático del proceso fue llevado a cabo por el equipo de Goodwin (J. W. Goodwin y col. 1974) y en él se analizó la polimerización de estireno sin surfactante, con persulfato de potasio como iniciador y cloruro de sodio como electrolito. Realizaron experimentos estudiando el efecto de la temperatura, de la concentración de iniciador y de la concentración de monómero en el tamaño de las esferas y obtuvieron partículas monodispersas con diferentes tamaños.

Por otra parte, Lui y Krieger publicaron un trabajo en 1978 (L. J. Liu y col. 1978) sobre procedimientos experimentales con distintos iniciadores para controlar la carga superficial de las partículas.

Se consideró que la preparación de las partículas coloidales por emulsión sin surfactante era la más adecuada ya que la presencia de surfactante implicaba una etapa de purificación.

Dado que un estudio sistemático de la polimerización en emulsión sin surfactante no era un objetivo principal de esta investigación se tomaron como referencia algunos de los trabajos anteriores (A. Kotera y col. 1970, J. W. Goodwin y col. 1974, 1979). En ellos, se describe la preparación de partículas en un rango amplio de tamaños con diferentes condiciones experimentales. Estas publicaciones han sido también trabajos de referencia para otros autores (D. Bastos 1993, A. Monchó 2001).

Se realizaron dos series de polimerizaciones, una primera en la que el electrolito empleado fue cloruro de sodio y una segunda en la que se utilizó bicarbonato de potasio. Se creyó conveniente cambiar el electrolito ya que el segundo permite obtener coloides con mayor densidad de carga superficial (K. Furusawa y col. 1972) lo que aumenta la estabilidad electrostática y además permite una mejor conservación de las partículas al inhibir la reacción de Kolthoff como se explicará más adelante. Asimismo, se siguió un procedimiento basado en el uso de bicarbonato de potasio como electrolito y con el que se obtenían partículas monodispersas con el diámetro deseado (A. Monchó 2001).

1.4.1.-Material y método

El estireno (Merck, PA) se distribuye con un inhibidor, 4-terc-butilcatecol y es necesario separarlo previamente. De los tres métodos encontrados para su purificación

(lavado con hidróxido de sodio, destilación a presión reducida y el uso de una columna comercial) se escogió la destilación a baja presión. El estireno destilado se guardó a baja temperatura hasta la polimerización. Para comprobar que el monómero se había conservado bien, antes de cada polimerización se añadió una pequeña cantidad a una solución de metanol (Panreac, PA) la no presencia de turbidez indica ausencia de oligómeros y por tanto una buena conservación del monómero (K. Tauer y col. 1999). Como iniciador se utilizó persulfato de potasio, $K_2S_2O_8$ (Merck, PA) y como electrolito se empleó cloruro de sodio, NaCl (Panreac, PRS) y también bicarbonato de potasio, $KHCO_3$ (Probus, QP). La reacción se llevó a cabo en agua ultrapura ($18.1\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

El dispositivo experimental se fue mejorando a medida que se llevaron a cabo las polimerizaciones. En todas ellas se utilizó un agitador de varillas (Heidolph RZ2021). En la polimerización con cloruro de sodio como electrolito se empleó una varilla de agitación de acero inoxidable con paleta tipo áncora y unas dimensiones de 10 cm de largo por 2 cm de ancho. Se llevó a cabo en un reactor cilíndrico de vidrio de 2 litros de capacidad sumergido en un recipiente con agua que se colocó sobre una placa calefactora (JP Selecta Agimatic-E). El control de la temperatura se realizó con una sonda (Heidolph EKT3001).

En el resto de las reacciones el sistema experimental fue diferente. La varilla fue de tipo “T” y la paleta rectangular tenía unas dimensiones de 5 cm de largo por 1 cm de ancho. Se utilizó un reactor esférico de vidrio de 1 litro (fig. 1.4.1.1) sumergido en un baño termostatizado (JP Selecta Precisterm).

En las salidas del reactor (con ambos dispositivos experimentales) se colocó un refrigerante, un termopar (calibrado previamente) conectado a un dispositivo para la recogida de datos de temperatura (Hanna) y una entrada de nitrógeno (Air Liquid, calidad Alphagaz N₂ 1).

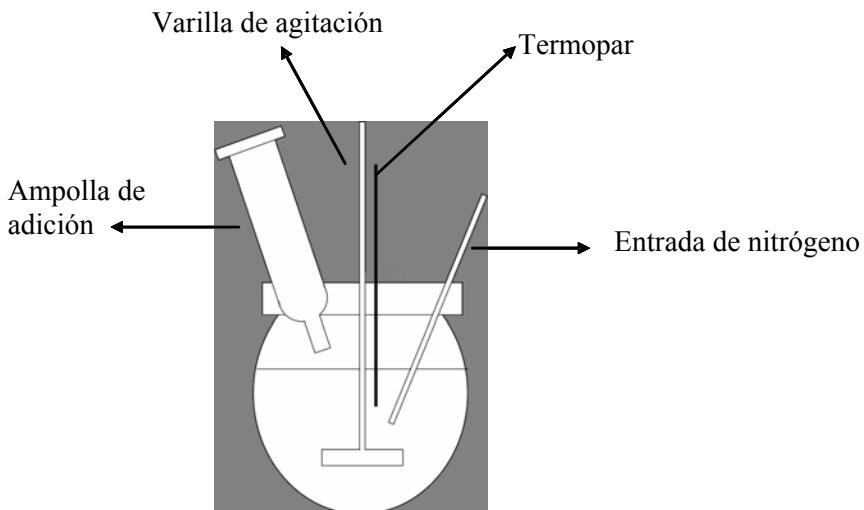


Fig. 1.4.1.1 Esquema de los elementos más importantes del dispositivo experimental empleado en la preparación de las partículas coloidales por emulsión sin surfactante.

En cada una de las polimerizaciones se colocó agua ultrapura junto con el electrolito. Tras alcanzar la temperatura deseada se inició la agitación a 350 rpm y se introdujo en el sistema una corriente suave de nitrógeno (0.4 bar aproximadamente), ya que la presencia de oxígeno inhibe la polimerización. Sucesivamente se añadieron el monómero y el iniciador disuelto en 30 mL de agua ultrapura, tras lo que se adicionaron 20 mL más de agua ultrapura para arrastrar los posibles restos de iniciador. Antes de la adición del monómero y del iniciador se esperaron unos minutos hasta que el sistema alcanzó de nuevo la temperatura deseada.

Transcurridas 24 horas de reacción se cesó tanto la agitación como la corriente de nitrógeno y la dispersión coloidal se dejó enfriar. Se filtró con lana de vidrio (estéril) para retirar posibles coágulos y se almacenó en frío y protegido de la luz.

En la dispersión preparada con cloruro de sodio como electrolito (muestra que denominaremos P2_60) se utilizó una concentración de monómero*, de iniciador** y de electrolito** de 0.87 mM, 2.22 mM y 28.3 mM respectivamente. El volumen de agua empleado fue de 706 mL y la reacción se llevó a cabo a una temperatura de 60 °C.

En el caso de la serie con bicarbonato de potasio la concentración de monómero*, de iniciador** y de electrolito** fue de 0.87 mM, 0.50 mM y 15 mM, respectivamente y el

* Considerando el volumen de la fase acuosa y de la fase orgánica.

** Considerando únicamente el volumen de la fase acuosa.

volumen de agua utilizado fue de 720 mL. Se realizaron tres réplicas a 60 °C y dos a 70 °C a estas concentraciones ya que se realizaron mejoras en el dispositivo experimental tras cada reacción al comprobar que las primeras dispersiones obtenidas presentaban una baja concentración y un diámetro menor al esperado.

La muestra P2_60 se sometió a un proceso de purificación al presentar un valor anómalo en la movilidad electroforética (sección 1.4.2). Para ello, se burbujeó nitrógeno en la dispersión y se llevó a cabo un proceso de diálisis. Se tomaron 5 mL de dispersión y se depositaron en una membrana de diálisis de 15 kDa, que permite el paso de compuestos (sales y restos de monómero) pero no de las partículas coloidales. Se cerraron los extremos y se colocó en un recipiente con agua ultrapura ($18.1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) y agitación. Se realizaron varios cambios de agua, midiéndose la conductividad hasta obtener valores constantes y del orden de $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Tras este proceso se midió de nuevo la movilidad electroforética de la muestra P2_60 y se obtuvo un valor coherente con lo esperado.

Las dispersiones coloidales se burbujearon con nitrógeno tras la polimerización antes de ser guardadas a baja temperatura para favorecer su conservación durante el almacenamiento.

Respecto a la caracterización de las partículas coloidales, se determinó el porcentaje en sólidos, el tamaño de las partículas, la movilidad electroforética y el pH de las dispersiones. También se registró el espectro de infrarrojo y se visualizaron las partículas de una muestra (preparada a 70 °C con bicarbonato de potasio como iniciador) mediante microscopía electrónica de barrido, *SEM*.

Contenido en sólidos

El porcentaje en sólidos se obtuvo por diferencia de pesada tras el secado de 2 mL de dispersión coloidal en una estufa (Memmert) a 70 °C. Se tuvo en cuenta el contenido en sales en los cálculos y se calculó por duplicado para cada látex.

Tamaño de las partículas

El radio hidrodinámico y el coeficiente de variación o polidispersidad se determinaron por medidas de dispersión de luz dinámica a partir de los valores del coeficiente de

difusión, con un equipo DYNA Pro MS/X de Protein Solutions utilizando alícuotas muy diluidas. Como se ha comentado anteriormente (sección 1.2.1) es posible relacionar el coeficiente de difusión de una partícula con el radio hidrodinámico por medio de la siguiente expresión:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R_H}$$

Microscopía electrónica de barrido, SEM

Aunque el tamaño de las partículas se determinó por dispersión de luz dinámica, se creyó conveniente utilizar la microscopía electrónica de barrido, *SEM*, para visualizar la morfología de las partículas y el aspecto de su superficie. La muestra observada se preparó con una alícuota de la dispersión realizada con bicarbonato de potasio como electrolito y a una temperatura de 70 °C.

La muestra ha de depositarse sobre un portamuestras para ser introducida en el microscopio. Dada la elevada tensión superficial del agua se creyó oportuno dispersar las partículas en etanol, que tiene una tensión superficial menor y además la evaporación es más rápida y el sedimento estaría más homogéneamente repartido. Se prepararon muestras a diferentes concentraciones 1%, 0.5%, 0.25%, 0.1% y 0.01% ya que se desconocía a priori qué concentración sería la idónea para obtener una buena imagen.

Movilidad electroforética

Uno de los requisitos de las partículas era que presentaran cierta densidad de carga superficial. Por medio de medidas de movilidad electroforética es posible comprobar la existencia de carga superficial y determinar el signo de la misma. Para obtener los valores de movilidad electroforética se utilizó un equipo Malvern Zetamaster.

Una partícula cargada en el seno de un fluido con una determinada fuerza iónica está rodeada de una nube de contraiones e iones. Todavía existe cierta controversia acerca de cómo varía el potencial en función de la distancia al centro de la partícula. El primer modelo lo planteó Helmotz en 1879. Según su teoría una partícula con carga en su superficie está rodeada de otras cargas de signo contrario formando una doble capa eléctrica cuyo comportamiento puede estudiarse con el modelo del condensador plano y

por tanto, el potencial sigue una relación lineal con la distancia a la superficie. Más tarde, Gouy y Chapman propusieron que la doble capa no es rígida sino difusa, ya que además de la interacción electrostática también hay que tener en cuenta la agitación térmica que desordena los iones, formando una nube difusa. Definieron el espesor de la doble capa, $1/\kappa$ o longitud de Debye con la siguiente expresión:

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon \cdot k_B \cdot T}{e^2 \cdot \sum_i c_i^0 \cdot Z_i^2}} \quad [1.4.1.1]$$

Siendo ϵ la permitividad del medio, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura, e la carga del electrón y c_i^0 y Z_i la concentración y la carga de los iones presentes respectivamente. A 25 °C y en un medio acuoso es posible realizar una aproximación y relacionar la longitud de Debye (R. J. Hunter 1986) con la fuerza iónica del medio, I :

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{3.288 \cdot I^{0.5}} \quad [1.4.1.2]$$

Stern propuso otro modelo en 1924 combinando los anteriores e incluyendo el efecto de la adsorción. Afirmó que las fuerzas de atracción entre los iones y una superficie cargada son de gran magnitud, pero decaen muy rápidamente con la distancia. Por tanto, es lógico pensar que junto a la superficie haya una capa de iones fuertemente adsorbidos, formando una capa rígida. También consideró que los iones poseían un volumen no nulo y por ello debería existir una nube de iones formando la llamada capa difusa. A su vez, dividió la capa rígida en dos partes, el plano interior de Helmholtz (IHP), que incluye la capa de iones fuertemente adsorbidos a la superficie, también llamada capa de Stern, y el plano exterior de Helmholtz (OHP), en el que se encuentran iones solvatados. Tras el plano exterior comienza la parte difusa de la doble capa en la que se encuentran otros cationes y aniones, siguiendo una distribución de Poisson-Boltzmann (J. J. Novoa 2000). Estos autores junto con Grahame desarrollaron expresiones matemáticas para describir el potencial en un punto teniendo en cuenta la densidad de carga y la distancia a la superficie. La capa de Stern marca, de forma local, el plano de cizalla (*shear plane*) o de movimiento de la partícula coloidal. La distancia

desde el centro al plano de movimiento es el radio hidrodinámico y el potencial en este plano recibe el nombre de potencial zeta (ζ).

Las partículas coloidales con grupos superficiales cargados poseen un potencial zeta del mismo signo que la carga presente en la superficie. Este parámetro está relacionado con la densidad de carga y se puede calcular a partir de medidas de movilidad electroforética, μ_e . La electroforesis es un fenómeno electro-viscoso que tiene lugar cuando una partícula cargada en un fluido se encuentra en el seno de un campo eléctrico que provoca el movimiento de dicha partícula. La velocidad con la que ésta se mueve, v_e , es proporcional al campo eléctrico aplicado, E :

$$\mu_e = \frac{v_e}{E} \quad [1.4.1.3]$$

Los equipos de medida de movilidad electroforética se fundamentan en el uso de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada por un conjunto de partículas cargadas al aplicarles una diferencia de potencial. Las partículas en movimiento debido a la acción del campo eléctrico provocan un desplazamiento, d , en la frecuencia de la función de autocorrelación que es proporcional a la velocidad con la que se mueven las partículas, v_e y al vector de dispersión, q :

$$d = q \cdot v_e \quad [1.4.1.4]$$

A partir de la medida del desplazamiento, d , es posible obtener el valor de la velocidad y, por tanto, el de la movilidad electroforética (expresión 1.4.1.3). Asimismo es posible relacionar la movilidad electroforética, μ_e , con el potencial zeta, ζ . La relación entre ambas magnitudes ha sido estudiada por varios autores y la expresión que se utiliza incluye la viscosidad η , la permitividad del medio ϵ , el radio de la partícula a y la inversa de la longitud de Debye κ :

$$\mu_e = \frac{2\cdot\epsilon\cdot\zeta}{3\eta}\cdot f(\kappa a) \quad [1.4.1.5]$$

El valor de la función $f(\kappa a)$ varía según la fuerza iónica y el radio de la partícula, aunque frecuentemente toma un valor de 1.5.

El potencial zeta en un parámetro muy empleado en la caracterización de partículas coloidales pero en nuestro caso fue suficiente la determinación del signo y el valor de la movilidad electroforética.

Medidas de pH

Para determinar el valor de pH se depositaron unas gotas de suspensión coloidal sobre papel indicador de pH (Panreac) y con la tabla de colores de determinó su valor.

Espectroscopía de IR

Se realizó el espectro de infrarrojo de la última muestra realizada con bicarbonato de potasio como electrolito a 70 °C. Para ello, se secó una alícuota de la dispersión, se preparó una pastilla con bromuro de potasio (Aldrich 99%, FT-IR grade) y se recogió el espectro de infrarrojo. El equipo utilizado fue un espectrómetro Nicolet FTIR Avatar 360. Las bandas del espectro de infrarrojo proporcionan información de los grupos presentes en el compuesto y se compararon con el espectro teórico correspondiente al poliestireno.

1.4.2.-Resultados y discusión

▪ Muestra preparada con cloruro de sodio

Radio hidrodinámico y movilidad electroforética

Los valores del radio hidrodinámico así como del coeficiente de variación obtenidos por medidas de dispersión de luz dinámica se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1.4.2.1 Radio hidrodinámico y coeficiente de variación de las partículas preparadas con cloruro de sodio como electrolito a 60 °C.

Muestra	Radio hidrodinámico [nm]	Coeficiente de variación [%]
P2_60 ⁽¹⁾	170	49
P2_60 ⁽²⁾	175	15

(1) Antes del proceso de diálisis

(2) Despues del proceso de diálisis

El radio hidrodinámico de las partículas se sitúa en torno a los 175 nm y presenta un elevado coeficiente de variación, es decir, se trata de una muestra polidispersa. La causa

podría radicar en las condiciones de agitación. Aunque se siguieron las condiciones experimentales propuestas por otros autores y la velocidad de agitación fue de 350 rpm durante todo el proceso las dimensiones de la varilla eran mayores a las utilizadas en la bibliografía, lo que provocaba una agitación demasiado turbulenta. Otra posible causa de la polidispersidad pudo estar en el control de la temperatura. En la bibliografía se asegura que la temperatura debe tener como máximo una desviación estándar de $\pm 1^\circ \text{C}$. Al tratarse de la primera prueba el dispositivo experimental utilizado no fue adecuado para un control tan estricto de la temperatura, y las variaciones a lo largo de las 24 horas de reacción fueron mayores a lo requerido.

Se puede comprobar que la purificación tuvo un efecto positivo y consiguió retirar restos de monómero o pequeños oligómeros adsorbidos a la superficie de las partículas de forma desigual entre unas y otras y así se obtuvo un valor del coeficiente de variación menor.

Los valores de movilidad electroforética se muestran en la tabla 1.4.2.2.

Tabla 1.4.2.2 Movilidad electroforética de la partículas preparadas con cloruro de sodio como electrolito.

Muestra	Movilidad electroforética· 10^8 [m 2 ·V $^{-1}$ ·s $^{-1}$]
P2_60 ⁽¹⁾	4.3
P2_60 ⁽²⁾	-2.7

(1) Antes del burbujeo de nitrógeno y del proceso de diálisis

(2) Despues del burbujeo de nitrógeno y del proceso de diálisis

Se observa una diferencia muy significativa entre los valores medidos antes y después del burbujeo de nitrógeno y del proceso de diálisis. Los valores anómalos respecto al signo de la movilidad electroforética eran consecuencia de la presencia de contaminantes en la superficie de las partículas. Tras este proceso de purificación, el signo de la movilidad electroforética fue coherente con la existencia de grupos sulfato superficiales, de naturaleza negativa.

En la bibliografía (M. C. Wilkinson y col. 1999) se encontró que la adsorción de contaminantes en la superficie de las partículas, como el dióxido de carbono, puede

variar de forma muy significativa las propiedades superficiales. Se burbujeó nitrógeno en la dispersión para eliminar, al menos parcialmente, este compuesto.

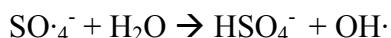
Se consideró la posibilidad de someter a todas las dispersiones a un proceso de diálisis, pero en la bibliografía se encontró que podía disminuir la estabilidad (K. Tauer y col. 1999), ya que al ser sistemas sin surfactante la estabilidad de las partículas radica en la carga superficial y en la fuerza iónica del medio. Además en las etapas posteriores del trabajo la presencia de sales no suponía un inconveniente, por lo que únicamente se burbujearon con nitrógeno y se guardaron.

Concentración y pH

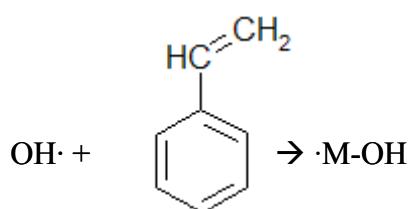
En lo que respecta a la concentración de la dispersión preparada con cloruro de sodio como electrolito, el valor calculado fue del 0.1% (p/v). Un resultado tan bajo se debe seguramente a una baja conversión del monómero a polímero y a la pérdida de estireno por volatilización.

Por otro lado, se midió un pH de 2, que indica que los látex presentan un carácter bastante ácido. La causa podría ser la generación de iones bisulfato durante la reacción, que se disociarían originando protones e iones sulfato.

Por otra parte, es conocido que en las dispersiones de poliestireno obtenidas con persulfato de potasio como iniciador y con un medio ácido puede producirse la reacción de Kolthoff:



En esta reacción los grupos radicales sulfato, formados tras la disociación térmica del iniciador, reaccionan con el agua para formar iones bisulfato y radicales hidroxilo. Estos radicales pueden iniciar el crecimiento de las cadenas de polímero y quedar en la superficie de las partículas:



Además, los grupos hidroxilo pueden oxidarse por la presencia de persulfato de potasio a grupos aldehído y posteriormente a carboxilo:



Por ello, hay autores que tras una titulación han determinado la presencia de una mezcla de ácido fuerte-ácido débil en los grupos superficiales. La reacción de Kolthoff se favorece a pH ácidos, a alta temperatura y con largos tiempos de almacenamiento. Para evitarla se consideró oportuno utilizar bicarbonato de potasio en lugar de cloruro de sodio.

■ **Serie bicarbonato de potasio.**

Radio hidrodinámico y movilidad electroforética.

Dentro de la serie de polimerizaciones en las que se utilizó bicarbonato de potasio se realizaron algunas réplicas a dos temperaturas, 60 °C y 70 °C.

En la tabla 1.4.2.3 se muestran los valores de los radios hidrodinámicos y sus coeficientes de variación, calculados a partir de los coeficientes de difusión obtenidos por medidas de dispersión de luz dinámica (sección 1.2.1).

Tabla 1.4.2.3 Radio hidrodinámico y coeficiente de variación de las partículas preparadas con bicarbonato de potasio como electrolito.

Muestra	Radio hidrodinámico [nm]	Coeficiente de variación [%]
P3_60	177	16
P4_60	167	27
P5_60	162	23
P6_70	224	20
P7_70	270*	12

*Obtenido por SEM, radio promedio zeta

Aunque los valores se calcularon por dos técnicas diferentes (*DLS* y *SEM*), se consideró oportuna su comparación, ya que en el caso de las medidas realizadas por *DLS* el radio que se obtiene es muy cercano al promedio zeta (P. A. Lovell y col. 1997) y en el cálculo del radio a partir de las imágenes de microscopía electrónica de barrido se ha incluido ese mismo promedio.

Los resultados obtenidos muestran diferencias importantes entre las partículas preparadas a 60 °C y 70 °C. En el primer caso, el tamaño máximo es de 177 nm con una polidispersidad mínima del 16%, estas partículas resultaban demasiado pequeñas para

las etapas posteriores del trabajo. El aumento de la temperatura de la reacción supuso un incremento en el radio del 36%, que alcanzó un valor de 270 nm y una polidispersidad del 12%. Por otro lado, el mejor control de la temperatura disminuyó el coeficiente de variación hasta el 12%, un valor más adecuado. Si comparamos estos resultados con los obtenidos en la muestra preparada con cloruro de sodio (tabla 1.4.2.1) se observa que en aquel caso las partículas poseían un tamaño menor debido, entre otros aspectos, a una mayor concentración de iniciador.

Se puede decir que las mejoras en el dispositivo experimental y en el control de la temperatura tuvieron un efecto positivo en la distribución de tamaños, obteniéndose valores de polidispersidad menores en la última muestra sintetizada, P7_70.

Sin embargo, en el caso de las muestras P6_70 y P7_70 los tamaños de las partículas son menores a lo esperado (A. Monchó 2001). La causa de esta disminución posiblemente radica en la volatilización del monómero por las imperfecciones que quedaban en el dispositivo experimental. Aunque se fue mejorando este aspecto del montaje, lo que se refleja en la obtención de látex más concentrados (tabla 1.4.2.6), no se consiguió perfeccionar completamente el sistema.

Una de las muestras preparadas con bicarbonato de potasio como electrolito a 70 °C (P7_70) se visualizó por microscopía electrónica de barrido. Las micrografías obtenidas se analizaron con un programa informático “Image Tool” y se determinaron los diámetros de un número elevado de partículas. Además se calcularon los valores de los diámetros promedio en número, en peso, promedio zeta así como el índice de polidispersidad (tabla 1.4.2.4).

Tabla 1.4.2.4 Valores de los parámetros relacionados con el tamaño de las partículas de la muestra P7_70.

Parámetros	Valor calculado
Diámetro promedio en número, D_n	519 nm
Diámetro promedio en peso, D_w	538 nm
Índice de polidispersidad, p.d.i, D_w/D_n	1.035
Diámetro promedio zeta, D_z	540 nm
Coeficiente de variación del diámetro promedio zeta	12%

Asimismo, se representó un histograma de la distribución de los diámetros de las partículas (fig. 1.4.2.1).

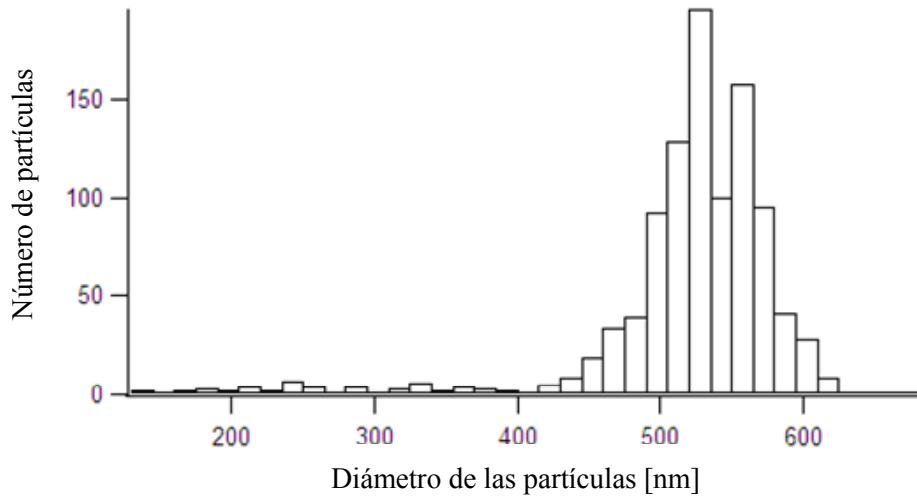


Fig. 1.4.2.1 Distribución de los diámetros en la muestra P7_70.

Respecto a la dispersidad en cuanto a tamaños se calculó un índice de 1.035, por lo tanto se puede decir que la muestra P7_70 es monodispersa, ya que está comúnmente aceptado que un índice de polidispersidad (*p.d.i.*) menor a 1.05 (K. Tauer 1987, D. Bastos 1993) indica monodispersidad.

Por medio de esta técnica, también se observó la morfología general de las partículas (fig. 1.4.2.2).

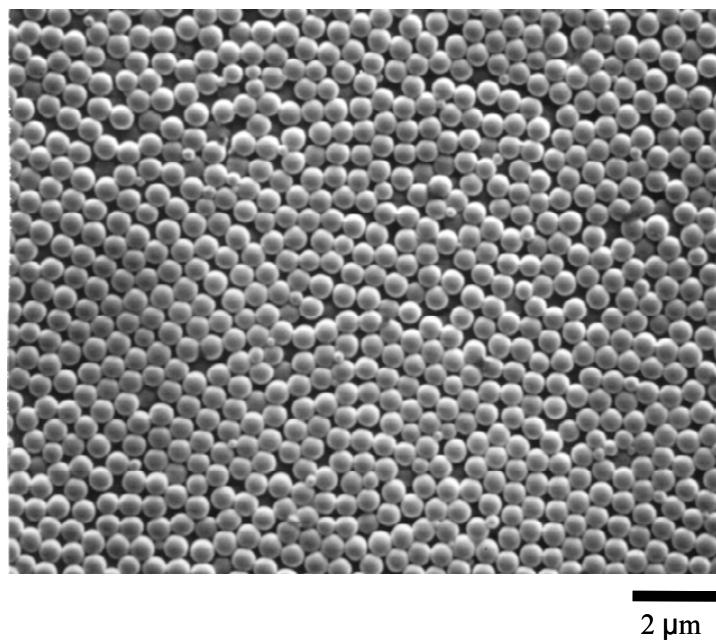


Fig. 1.4.2.2 Micrografía de las partículas de la muestra P7_70.

La figura 1.4.2.2 corresponde a una micrografía de la muestra P7_70*. En la figura 1.4.2.3 se muestra una micrografía obtenida a mayor aumento en la que se observa que las esferas no son rígidas. Este hecho se había reseñado en otros trabajos publicados y en principio no es un inconveniente para las etapas posteriores del trabajo. También puede advertirse que la superficie de las partículas no presenta una rugosidad apreciable.

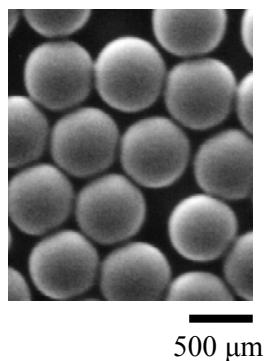


Fig. 1.4.2.3. Micrografía de algunas partículas de la muestra P7_70.

En cuanto a los valores de movilidad electroforética medidos, se muestran en la tabla 1.4.2.5.

Tabla 1.4.2.5 Valores medidos de movilidad electroforética de las partículas preparadas con bicarbonato de potasio como electrolito.

Muestra	Movilidad electroforética·10 ⁸ [m ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹]	Coeficiente de variación [%]
P3_60	-4.7	2.5
P4_60	-5.7	8.5
P5_60	-5.9	8.5
P6_70	-4.8	11.6
P7_70	-4.5	2.8

Los resultados de las medidas de movilidad electroforética indican que las partículas están cargadas negativamente en la superficie, como se esperaba. El burbujeo de nitrógeno tras la polimerización ha tenido un efecto positivo en la conservación de los

* Una alícuota de la dispersión se diluyó en etanol, hasta una concentración del 1%.

látex y no se observaron resultados anómalos como en la muestra preparada con cloruro de sodio como electrolito.

Estos valores de movilidad electroforética son del orden de los publicados por otros autores (D. Bastos 1993) para este tipo de látex. Se supuso que en la superficie sólo se encontraban grupos sulfato estables ya que a un pH elevado (tabla 1.4.2.6) se minimiza la reacción de Kolthoff. También se observa que los valores del coeficiente de variación de la movilidad electroforética son generalmente pequeños, esto indicaría que las partículas poseen una densidad de carga superficial muy parecida entre ellas.

Al comparar los resultados de movilidad electroforética obtenidos con los distintos electrolitos (tablas 1.4.2.2 y 1.4.2.5) se aprecia que con bicarbonato de potasio los valores absolutos son mayores que con cloruro de sodio y así también la densidad de carga superficial sería mayor, lo que está de acuerdo con lo publicado (L. J. Liu y col. 1978).

Concentración y pH

Los valores de concentración y pH de las dispersiones preparadas con bicarbonato de potasio como electrolito se muestran en la tabla 1.4.2.6.

Tabla 1.4.2.6. Valores de la concentración y el pH de las muestras preparadas con bicarbonato de potasio como electrolito.

Muestra	Concentración (p/v) [%]	pH
P3_60	0,53	10
P4_60	0,37	10
P5_60	0,20	10
P6_70	1,92	10
P7_70	2,10	10

Si nos fijamos en los valores de concentración, se produce un aumento considerable respecto a la muestra preparada con cloruro de sodio como electrolito (0.1%). El aumento de la temperatura en la polimerización y la disminución de la concentración de iniciador junto con las mejoras en el dispositivo experimental para evitar la

volatilización del monómero tienen como consecuencia la obtención de dispersiones más concentradas, lo que además las hace más apropiadas para las siguientes etapas.

Espectroscopía de IR.

El espectro de infrarrojo de la dispersión P7_70 se muestra en la figura 1.4.2.4.

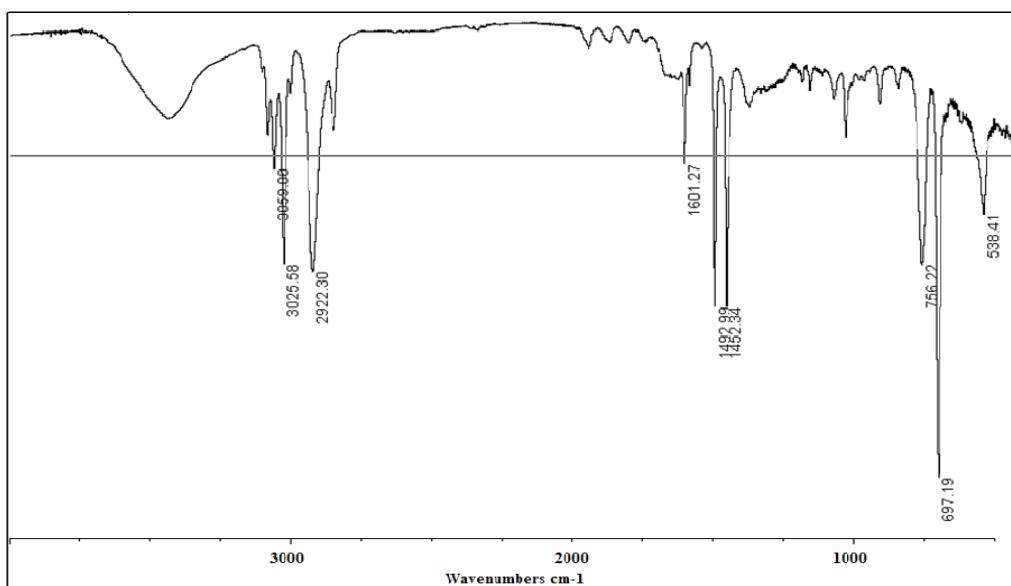


Fig. 1.4.2.4 Espectro de IR. Muestra P7_70

Pueden observarse las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión ν_{C-H} (3025 cm^{-1}) y $\nu_{C=C}$ (1492 cm^{-1} - 1452 cm^{-1}) asociadas a anillos aromáticos. También aparece la vibración de tensión ν_{C-H} de la cadena alifática (2922 cm^{-1}).

Las demás bandas coinciden con las que aparecen en el espectro recogido para el poliestireno en la bibliografía (R. M. Silverstein y col. 1998). Por otro lado, la banda a 697 cm^{-1} tiene una intensidad mayor a la esperada, sin embargo otros autores también han obtenido esta banda tan intensa en el espectro de IR para látex de poliestireno preparados por polimerización en emulsión (D. Bastos 1993).

A modo de resumen, se puede decir que la preparación de partículas coloidales por polimerización en emulsión sin surfactante resultó un método más adecuado que la preparación por emulsificación, ya que las muestras presentaron mejores coeficientes de variación respecto al tamaño y una mayor estabilidad en el tiempo.

A partir de las condiciones experimentales propuestas en cuanto a temperatura y concentración de los reactivos, se optimizó el dispositivo experimental hasta obtener muestras monodispersas. Sin embargo el tamaño de las partículas coloidales fue menor al necesario para la siguiente etapa de cristalización coloidal, que implicaba, entre otros aspectos, una caracterización de las estructuras por microscopía óptica. Por este motivo, las partículas sintetizadas fueron empleadas en otro tipo de estudios por otros miembros del grupo de investigación y se creyó conveniente adquirir partículas coloidales comerciales con un tamaño en torno a 1 μm para la siguiente parte de esta tesis.

1.5.-Bibliografía

- A. André, F. Henry 1998. Emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene and butylacrylate: particle size control with synthesis parameters. *Colloid and Polymer Science* 276, 1061-1067.
- F. Bai, X. Yang, R. Li, Bo Huang, W. Huang 2006. Monodisperse hydrophilic polymer microspheres having carboxylic acid groups prepared by distillation precipitation polymerization. *Polymer* 47, 5775-5784.
- D. Bastos 1993. Caracterización de nuevos coloides poliméricos con diferente funcionalidad: tratamiento térmico y aplicaciones. Tesis doctoral, Universidad de Almería.
- D. C. Blackley 1975. Emulsion polymerization. Theory and practice. Applied Science Publishers Ltd, Londres.
- V. L. Covolan, P. L. O. Volpe, T.S. Plivelic, I. L. Torrian 2002. Polystyrene latex by dispersion polymerization: real time SAXS measurements. *Colloids and Surfaces A* 204, 211–225.
- S. Dosho, N. Ise, K. Ito, S. Iwai, H. Kitano, H. Matsuoka, H. Nakamura, H. Okumura, T. Ono, I. S. Sogami, Y. Ueno, H. Yoshida, T. Yoshiyama 1993. Recent study of polymer latex dispersions. *Langmuir* 9, 394-411.
- K. Dou, Z. Xu, X. J. Wang, Y. Chen, T. Collins 2003. Spectral study of colloidal photonic crystals. *Journal of luminescence* 102-103, 476-480.
- R. P. A. Dullens, M. Clasesson, D. Derkx, A. V. Blaaderen, W. K. Kegel 2003. Monodisperse core-shell poly(methyl metacrylate) latex colloids. *Langmuir* 19, 5963-5966.

- N. Girard, T. F. Tadros, A. I. Bailey 1999. Kinetics of polymerization of styrene-in-water microemulsions. *Colloid and Polymer Science* 277, 997-1000.
- J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, R. H. Ottewill 1974. Studies on the preparation and characterization of monodispersed polystyrene latices: III. Preparation without added surface active agent. *Colloid and Polymer Science* 252, 464-471.
- J. W. Goodwin, R. H. Ottewill, R. Pelton 1979. Studies on the preparation and characterization of monodisperse polystyrene latices V: The preparation of cationic latices. *Colloid and Polymer Science* 257, 61-69.
- J. W. Goodwin 2004. Colloids and interfaces with surfactants and polymers, an introduction. Ed. John Wiley & Sons Ltd.
- R. M. Fitch 1997. Polymer colloids: a comprehensive introduction. Academic Press, London.
- K. Furusawa, W. Norde, J. Lyklema 1972. A method for preparing surfactant-free polystyrene latices of high surface charge. *Kolloid Z. Z. Polymere* 250, 908-909.
- P. Habdas, E. R. Weeks 2002. Video microscopy of colloids suspensions and colloidal crystals. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 7, 196-203.
- R. J. Hunter 1986 y referencias citadas. Foundations of colloid science. Oxford University Press.
- J. W. Kim, K. D. Suh 1998. Highly monodisperse crosslinked polystyrene microparticles by dispersion polymerization. *Colloid and Polymer Science* 276, 870-878.
- A. Kotera, K. Furusawa, Y. Takeda 1970. Colloid chemical studies of polystyrene latices without any surface active agents. *Kolloid Z. Z. Polymer* 239, 677-681.
- L. J. Liu, I. Krieger 1978. Emulsions, latices and dispersions, pág. 41-70, Marcel Decker, New York.
- P. A. Lovell, M.S. El-Aasser 1997. Emulsion polymerization and emulsion polymers. Willey, New York.
- C. Lu, R. Pelton 2002. Preparation and characterization of polystyrene–poly(*p*-acetoxystyrene) and polystyrene–poly(*p*-vinylphenol) composite latex particles. *Colloids and Surfaces A* 201, 161-171.

- J. Lyklema 1991. Fundamentals of interface and colloid science. Vol 1. Academic press limited, London.
- A. Monchó Jordá 2001. Estudio cinético, topológico y estructural de la agregación coloidal en 2D. Tesis doctoral. Universidad de Granada.
- E. Matijevic 1993. Preparation and properties of uniform size colloids. *Chemistry of Materials* 5, 412-426.
- J. J. Novoa Vide 2000. Química Física Aplicada. Manuales universitarios de bolsillo. Serie de química y física. J. M. Bosch Editor, Barcelona.
- B.-R. Paultke, P.-M. Moeglich, E. Knippel, A. Budde, R. Nitzsche, R. H. Mueller 1995. Electrophoretic 3D-mobility profiles of latex particles with different surface groups. *Langmuir* 11, 70-74.
- C. E. Reese, C. D. Guerrero, J. M. Weissman, K. Lee, S. A. Asher 2000. Synthesis of highly charged, monodisperse polystyrene colloidal particles for the fabrication of photonic crystals. *Journal of Colloid and Interface Science* 232, 76-80.
- P. Rempp, E. W. Merril 1991. Polymer Synthesis, 2^a edición, Hüthig & Wepf Verlag Basel. Heidelberg, New York.
- T. Overbeek 1982. Monodisperse colloidal systems, fascinating, and useful. *Advances in Colloid and Interface Science* 15, 251-277.
- R. M. Silverstein, F. X. Webster 1998. Spectrometric identification of organic compounds, 6^a edición, John Wiley.
- E. B. Sirota, H. D. O.Yang, S. K. Sihna, P. M. Chaikin 1989. Complete phase diagram of charged colloidal system: a synchrotron X-ray scattering study. *Physical Review Letters* 62, 1524-1527.
- A. Stein 2001. Sphere templating for periodic porous solids. *Microporous and Mesoporous Materials* 44-45, 227-239.
- W. Stöber, A. Fink, E. Bohn 1968. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science* 26, 62-69.
- T. Sugimoto 2001. Monodisperse colloids. Ed. Elsevier Science, Amsterdam.
- K. Tauer, R. Deckwer, I. Kühn, C. Schellenberg 1999. A comprehensive experimental study of surfactant-free emulsion polymerization of styrene. *Colloid and Polymer Science* 277, 607-626.

- S. L. Tsaur, R. M. Fitch 1987. Preparation and properties of polystyrene model colloids. I: Preparation of surface-active monomer and model colloids derived therefrom. *Journal of Colloid and Interface Science* 115, 450-462.
- P. B. Umbanhowar, V. Prasad, D. A. Weitz 2000. Monodisperse Emulsion Generation via Drop Break Off in a Coflowing Stream. *Langmuir* 16, 347-351.
- P. H. Wang, C. Y. Pan 2001. Emulsion copolymerization of styrene with acrylic or methacrylic acids - distribution of the carboxylic group. *Colloid and Polymer Science* 279, 98-103.
- P. H. Wang, C. Y. Pan 2002. Preparation of styrene/acrylic acid copolymer microspheres: polymerization mechanism and carboxyl group distribution. *Colloid and Polymer Science* 280, 152-159.
- M. C. Wilkinson, J. Hearn, P. A. Steward 1999. Advances in Colloid and Interface Science 81, 77-165.
- J. M. Willis 1949. Emulsifier-free latex. *Industrial and Engineering Chemistry* 41, 2272-2276.
- E. Zurková, K. Bouchal, D. Zdeková, Z. Pelzbauer, F. Svec, J. Kálal, H. G. Batz 1983. Preparation of monodisperse reactive styrene-glycidyl methacrylate latexes by the emulsifier-free dispersion copolymerization technique. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 21, 2949-2960.

Capítulo 2



Ordenación por electroforesis

2.1.-Introducción

Una vez conocidos los aspectos más relevantes de la preparación de las partículas coloidales, a continuación, se va a abordar la formación de estructuras por diferentes métodos de ordenación. Este campo de investigación recibe el nombre de cristalización coloidal.

Numerosos investigadores han observado la capacidad que tienen las partículas coloidales para formar estructuras bidimensionales y tridimensionales ordenadas (F. Caruso 2004). La mayor parte de los trabajos publicados se centran en el uso de partículas coloidales esféricas ya que es muy difícil ordenar partículas con varias dimensiones características (Y. Lu y col. 2002). Para que dichas estructuras presenten cierto grado de orden es indispensable que las partículas coloidales sean monodispersas en cuanto a tamaños (S. Auer y col. 2001), es decir, el coeficiente máximo de variación de su diámetro debe estar comprendido entre un 5% y un 8% (A. Stein 2001). En cuanto al tamaño de las partículas, suele oscilar entre 100 nm y 1000 nm, ya que en este rango las aplicaciones del cristal coloidal tienen más importancia. Debido a estos dos factores, el carácter monodisperso y el tamaño, la composición de las partículas más utilizadas en estudios de cristalización coloidal es sílice, poliestireno o polimetacrilato de metilo, pudiendo estar modificadas en su superficie por un agente fluorescente o bien estar recubiertas por otro polímero, entre otras alternativas.

Las formaciones constituidas por las partículas coloidales reciben el nombre de “*cristales coloidales*”, por analogía estructural con los cristales que aparecen en la naturaleza. En este caso, los nudos de red están ocupados por las partículas coloidales. También se denominan “ópalos sintéticos” por similitud con los ópalos naturales (J. V. Sanders 1964 y 1968).

La cristalización coloidal se ha convertido en un campo muy estudiado desde la década de los 90, se trata, por tanto, de un tema de estudio relativamente reciente. Hay un gran número de publicaciones que versan sobre la formación de cristales coloidales, consecuencia de las múltiples e importantes aplicaciones que poseen. En sí mismos constituyen un sistema con una periodicidad en 2 ó 3 direcciones del espacio que está determinada por el tamaño de las partículas que los constituyen. Su aplicación más importante va dirigida a la utilización como plantilla para la preparación de materiales macroporosos (O. D. Velev y col. 1997, B. T. Holland y col. 1998, S. H. Park y col. 1998, O. D. Velev y col. 1998, A. A. Zakhidov y col. 1998, S. J. Johnson y col. 1999, O. D. Velev y col. 2000, H. Yan y col. 2000, A. Stein y col. 2001, G. R. Yi y col. 2001, Q. B. Meng y col. 2002, F. Meseguer y col. 2002, Y. H. Ye y col. 2002). Estos materiales se preparan infiltrando un compuesto en los intersticios del cristal y eliminando las partículas coloidales. De este modo se obtiene un material con poros de un determinado tamaño colocados de forma ordenada.

Cuando el material que forma la estructura macroporosa posee un índice de refracción elevado puede interaccionar de modo especial con algunas longitudes de onda de la radiación electromagnética (en función del tamaño del poro) y se denomina cristal fotónico. El descubrimiento teórico del comportamiento de estos compuestos se debe a John (S. John 1987) y a Yablonovitch (E. Yablonovitch 1987). A partir de dichos estudios la preparación de estas estructuras ha cobrado un gran interés que se pone de manifiesto por la numerosa bibliografía que ha aparecido sobre el tema (K. M. Ho y col. 1990, J. D. Joannopoulos y col. 1995 y 1997, J. Wijhoven y col. 1998, V. Berger 1999, M. Megens y col. 1999, E. Yablonovitch 1999, D. J. Norris y col. 2001, Y. A. Vlasov y col. 2001, C. M. Soukoulis 2001, Y. Xia 2001). Sus aplicaciones incluyen desde filtros de luz, guías de onda, recubrimientos anti-reflectantes, hasta microlentes y otros dispositivos ópticos (S. Hayashi y col. 1991, C. D. Dushkin y col. 1993 (1), E. Yablonovitch 1994, S. H. Park y col. 1999, V.L. Colvin 2001, L. Vogelaar y col. 2001).

Es necesario que el número de defectos en la estructura sea muy pequeño para que esta funcionalidad sea posible, aunque también se han introducido defectos de forma controlada para estudiar su influencia en las propiedades de dichos cristales fotónicos (J. D. Joannopoulos 2001).

Por otro lado, los compuestos macroporosos también pueden estar constituidos por un material magnético. Recientemente se ha observado que sus propiedades magnéticas varían por la presencia de los poros (W. Liu 2006).

Los materiales macroporosos también tienen aplicación en catálisis y en el caso de estructuras bidimensionales se utilizan como plantillas de litografía para la preparación de otros compuestos, este procedimiento se denomina *nanosphere lithography* (M. Winzer y col. 1996, F. Burmeister y col. 1998).

La calidad de la estructura macroporosa está muy relacionada con la calidad del cristal coloidal, por ello es de gran importancia conocer los procesos que rigen la cristalización para controlar las estructuras y el número de defectos.

Existen varios métodos para preparar cristales coloidales. En primer lugar, destacamos los métodos de sedimentación-evaporación horizontal (C. D. Dushkin y col. 1993 (2), R. Mayoral y col. 1997, S. Maenosono y col. 1999, S. H. Im y col. 2002, J. Hoogenboom y col. 2002 (1), M. Bevan y col. 2004) que aprovechan la capacidad de “auto-ordenarse” que tienen las partículas monodispersas. Sin embargo, se trata de procesos largos y conllevan la aparición de defectos de apilamiento. Algunos autores han conseguido mejorar las estructuras formadas controlando el proceso de sedimentación por medio de una capa de silicona situada encima de la dispersión coloidal (H. Fudouzi 2004), mediante una capa de un compuesto con flúor sobre el sustrato (G. Lazarov y col. 1994) o utilizando un sustrato con “plantilla” (A. van Blaaderen y col. 1997). También se han llevado a cabo experimentos de evaporación vertical, método se explicará en más detalle en el capítulo 3.

Otra técnica empleada es la cristalización coloidal dentro de gotas de compuestos orgánicos formando “suprapartículas” (O.D. Velev y col. 1996 (1), (2), 1997, 2000, G. R. Yi y col. 2001, S. Tarimala y col. 2004).

También se han empleado métodos de filtración (B. T. Holland y col. 1998) y de centrifugación (J. Wijhoven y col. 1998). Asimismo, se ha estudiado el efecto de un flujo (G. Picard 1997, M. Yoldi y col. 2006) en la cristalización coloidal así como de la aplicación de movimientos oscilatorios (B. J. Ackerson 1990, J. Liu y col. 1993, R. M. Amos y col. 2000, O. Vickreva y col. 2000).

El uso de espacios confinados con o sin flujos o campos eléctricos (S. R. Yeh y col. 1997, T. Gong y col. 2001 y 2002, Y. Lu y col. 2001, G. Kumaraswamy y col. 2002) también ha sido empleado en la preparación de cristales coloidales.

Por último, otro de los métodos más utilizados para la ordenación de partículas coloidales, que es precisamente el estudiado en este capítulo, es el de electroforesis. Los primeros trabajos en este campo se deben a Richetti (P. Richetti y col. 1984). Tras esta publicación han sido numerosos los grupos de investigación que han empleado campos eléctricos para dirigir el ordenamiento de las partículas. Los voltajes empleados han sido tanto variables (M. Böhmer 1996, M. Trau y col. 1996, Y. Solomenstev y col. 1997, S. O. Lumbson y col. 2004 y 2005, W. D. Ristenpart y col. 2004, A. Yethiraj y col. 2004 (1) y (2)), como constantes (S. A. Guelcher y col. 2000, A. L. Rogach y col. 2000, Y. Solomenstev y col. 2000, S. Y. Zhao y col. 2000).

En la cristalización coloidal por electroforesis se ha comprobado que el ordenamiento tiene lugar por la existencia de flujos sobre el electrodo (P. J. Sides 2003) y también se ha estudiado esta técnica por métodos numéricos para proponer un modelo que explique cómo son estos flujos.

Del mismo modo, se ha estudiado la formación de cristales coloidales binarios, es decir formados por dos tipos de partículas, con carga opuesta y diferente estequiometría por simulación de Monte Carlo (A. P. Hynninen y col. 2006).

Para que la estructura pueda calificarse de cristalina debe presentar orden de largo alcance. Se puede decir, en una primera aproximación, que una estructura está ordenada cuando conocidas ciertas posiciones de algunos elementos que la forman se puede predecir la posición de todos los demás. Es decir, situados en un nudo de la red cristalina, la posición de los nudos vecinos es siempre la misma desde cualquier punto de vista (J. C. Anderson y col. 1990). Sin embargo, con frecuencia aparecen defectos que limitan el alcance del orden a zonas más pequeñas, denominadas granos o dominios. Cuando en una estructura aparecen varios dominios se denomina policristalina. Generalmente, los cristales coloidales son materiales policristalinos y uno de los objetivos más perseguidos es conseguir monocristales de gran extensión.

El concepto de red cristalina está muy ligado al de red de Bravais, que se puede definir como un agrupamiento infinito de puntos discretos que presentan la misma ordenación y orientación desde cualquier punto de observación (N. W. Ashcroft y col. 1976).

En el caso de estructuras bidimensionales existen 5 tipos de redes de Bravais (P. M. Chaikin 1995). De éstas, las observadas en los cristales coloidales (con un solo tipo de partículas esféricas) son dos: la red cuadrada y la red hexagonal. Estas redes contienen dos y tres modos fundamentales de Fourier (fig. 2.1.1), respectivamente (no se abordará una descripción matemática de los mismos).

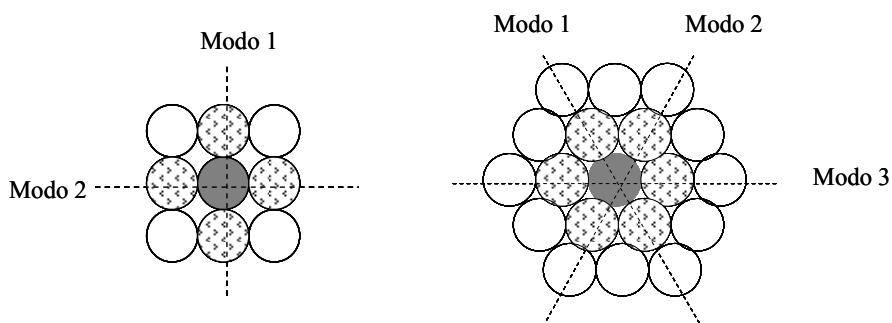


Fig. 2.1.1. Esquema de las redes bidimensionales, cuadrada (izquierda) y hexagonal (derecha).

En una estructura bidimensional cuadrada cada partícula (círculos grises) se rodea de 4 primeros vecinos (círculos con plantilla) y hay dos modos girados 90° . En el caso de una estructura hexagonal cada partícula se rodea de 6 primeros vecinos y hay 3 modos girados 60° .

Por otro lado, en estructuras tridimensionales hay 14 redes de Bravais, sin embargo sólo dos se observan en los cristales coloidales (con un solo tipo de partículas esféricas): la red cúbica centrada en las caras, *f.c.c.* (*face-centered cubic*) y la red hexagonal compacta, *h.c.p.* (*hexagonal close packing*). Existe cierta controversia respecto a la diferencia energética entre ambos empaquetamientos (P. G. Bolhuis y col. 1997, L. V. Woodcock 1997, V. J. Anderson y col. 2002). Comúnmente se acepta que es del orden de $10^{-4} \cdot k_B \cdot T$ por partícula, siendo k_B la constante de Boltzmann ($1.380 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$) y T la temperatura absoluta. Resultando más estable la red *f.c.c.* por esta pequeña diferencia energética. Sin embargo, en algunos trabajos publicados recientemente (J. Hoogenboom

y col. 2004) se ha observado que un sustrato con plantilla tiene cierta influencia en este parámetro.

Es posible identificar ambas estructuras a través de los apilamientos de las capas de partículas. Si se tiene una capa de esferas formando una estructura hexagonal (capa A) y sobre ella se coloca otra capa de partículas con estructura hexagonal (capa B), en los huecos de la segunda existen dos posibilidades para la tercera capa: las partículas pueden presentar la misma orientación que las de la capa A (en este plano) y se obtiene una estructura ABA... que coincide con un empaquetamiento hexagonal compacto, *h.c.p.*, o dicha orientación puede ser distinta y se obtiene una secuencia de planos ABC... que origina un empaquetamiento cúbico centrado en las caras, *f.c.c.*. Sin embargo, con frecuencia puede haber defectos en el apilamiento (M. S. Elliot y col. 1997, J. Hoogenboom y col. 2002 (1)) o secuencias diferentes y se forma una estructura que se denomina *r.h.c.p*, *random hexagonal close packing*.

Respecto a la caracterización de los cristales coloidales, son varias las técnicas empleadas.

En primer lugar, en función del tamaño de las partículas y del orden, se observan reflexiones opalinas a simple vista que pueden dar información de la estructura.

En segundo lugar, una de las técnicas más utilizadas es la microscopía electrónica de barrido, *SEM*. También se emplea la microscopía óptica de transmisión si el tamaño de las partículas está dentro del poder de resolución del equipo y no hay un elevado número de capas. Por medio del *SEM* es posible visualizar completamente las muestras cuando se trata de estructuras bidimensionales o solamente la última capa en el caso de estructuras tridimensionales. De esta forma, se ha observado que en la mayoría de los casos, las partículas que siguen un ordenamiento *f.c.c.* presentan el plano (111)* paralelo al sustrato. En este plano las esferas se ordenan siguiendo un patrón hexagonal. Sin embargo, en algunos casos es posible observar en la última capa de las estructuras tridimensionales un plano en el que las partículas forman una red cuadrada, que coincide con el plano (001) de la estructura *f.c.c.*

En tercer lugar, para obtener información de la estructura interna se utilizan, entre otras, técnicas de difracción de luz visible o técnicas espectroscópicas. En el caso de la

* En los párrafos siguientes se utilizará la notación cúbica de los planos, a no ser que se especifique lo contrario.

difracción, el dispositivo experimental consta de una fuente de radiación, generalmente un láser, que incide sobre la muestra. Si la longitud de onda del láser es adecuada se puede observar el patrón de difracción sobre una pantalla. Este patrón consta de una serie de zonas iluminadas (máximos de interferencia constructiva) y zonas oscuras (mínimos de interferencia destructiva). Las regiones de máxima intensidad siguen la ley de Bragg (para reflexión):

$$2 \cdot d \cdot \operatorname{sen} \theta = m \cdot \lambda \quad [2.1.1]$$

En la expresión [2.1.1], d es la distancia entre planos, θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano, λ la longitud de onda de la radiación incidente y m el orden de difracción. La ley de Bragg se aplicó en primer lugar a la estructura cristalina de los compuestos y elementos y se empleó, entre otros campos, para conocer si una estructura era amorfía o cristalina, así como para determinar la distancia entre planos de átomos o iones que forman un material. Cuando esta expresión se emplea en el campo de los cristales coloidales, d es la distancia entre los planos de partículas.

El patrón de difracción de un cristal coloidal también da información sobre el orden y el empaquetamiento de las partículas que lo forman. La aparición de una corona circular sin picos diferenciados implica la existencia de un gran número de dominios girados entre sí, con un número pequeño de partículas, es decir, manifiesta cierto grado de desorden general. En cambio, la aparición de picos definidos está relacionada con la existencia de ciertas direcciones con un alto grado de orden. Por ejemplo, para una estructura bidimensional cuadrada ordenada aparecen 4 picos (simétricos dos a dos), correspondientes a los 2 modos que posee esta estructura. En cambio, la estructura hexagonal presenta 6 picos (simétricos dos a dos) en su patrón de difracción, que corresponden a los 3 modos.

La difracción de luz es una técnica muy utilizada para caracterizar cristales coloidales u ópalos sintéticos (C. Dux y col. 1997, L. M. Goldenberg y col. 2002, C. Arcos y col. 2008) ya que debido al tamaño de las partículas, la longitud de onda del haz incidente está en el rango de la luz visible.

Otro método relacionado con la difracción, que se emplea para estudiar la existencia de orden, a nivel bidimensional, es el estudio de la transformada de Fourier. En este caso

se trata de un cálculo matemático a partir de una imagen de la estructura que se quiere estudiar. La representación del valor absoluto o amplitud de la transformada de Fourier da una información similar, respecto al orden, a la del patrón de difracción. En la figura 2.1.2 se muestra un ejemplo.

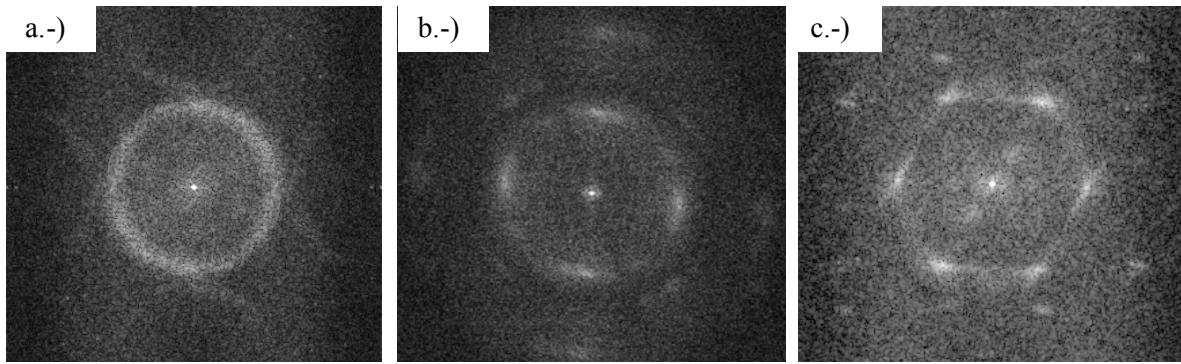


Fig. 2.1.2. Valor absoluto (en tono de gris) de las transformadas de Fourier de: a.-) una estructura desordenada, b.-) una estructura cuadrada y c.-) una estructura hexagonal.

La intensidad de los máximos o amplitud de la transformada de Fourier es simétrica (puesto que la imagen de partida es real) y proporcional al orden estructural y al tamaño de los dominios o granos. Estos máximos también se denominan picos de Fourier. Si en la representación de la amplitud se toma una corona circular incompleta (entre 0° y 180°) que contenga la región de los máximos y se realiza un cambio de coordenadas polares a cartesianas, es posible obtener una representación del promedio del módulo de los picos. Se muestra un ejemplo en la figura 2.1.3.

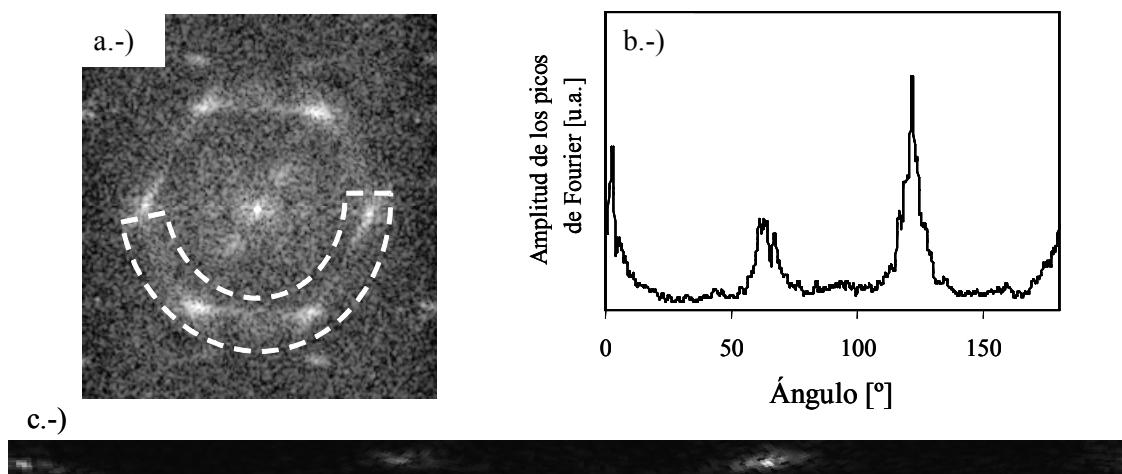


Fig. 2.1.3 a.-) Representación de la amplitud de la transformada de Fourier y esquema de la amplitud seleccionada (líneas discontinuas). c.-) amplitud seleccionada en a-) “estirada” incluyendo los máximos. b.-) representación de los valores de la amplitud de los picos.

Por último, otro método de caracterización que se emplea y que también está relacionado con la difracción de Bragg es la espectroscopía. Como ya se ha comentado, una de las aplicaciones de los cristales coloidales es servir como plantilla para la preparación de materiales macroporosos que pueden tener propiedades ópticas especiales, como la inhibición de ciertas frecuencias. Estas propiedades ópticas pueden manifestarse también en los cristales coloidales si la estructura presenta un grado de orden suficiente (R. Rengarajan y col. 2005). Cuando esto ocurre, tiene lugar una disminución en las bandas de los espectros de transmisión o un aumento en las bandas de reflectancia, a lo largo de un rango de longitudes de onda, que se conoce como *band-gap*, puesto que parte de la radiación es inhibida. Si se combina la expresión de Snell y la de Bragg es posible relacionar la longitud de onda del *band-gap* con la distancia entre los planos sobre los que incide la radiación (M. Allard y col. 2002):

$$2 \cdot d \cdot \sqrt{n_{\text{efec.}}^2 - \sin^2 \theta} = m \cdot \lambda$$

Siendo θ el ángulo entre la radiación incidente y la normal al plano con un espaciado d y $n_{\text{efec.}}$ el índice de refracción efectivo del cristal coloidal, que se define como:

$$n_{\text{efec.}} = n_{\text{esferas}} \cdot f + n_{\text{huecos}} \cdot (1-f)$$

Siendo n_{esferas} y n_{huecos} los índices de refracción de las esferas y de los huecos respectivamente, y f el porcentaje ocupado por esferas. Para que se trate de un verdadero *band-gap* y no de un *pseudo-band gap*, la disminución en la transmisión o el aumento en la reflectancia deben ocurrir para todos los ángulos de incidencia. También es un factor determinante la relación entre el índice de refracción de las esferas y los huecos, ahora se entiende por qué los intersticios de los ópalos se rellenan con un material con un índice de refracción elevado y se elimina la plantilla, para que se potencien estas propiedades ópticas. Esta técnica de caracterización ha sido empleada por un gran número de autores (V. N. Astratov y col. 1996, S. G. Romanov y col. 2001, L. M. Goldenberg y col. 2002, K. Dou y col. 2003, V. Shklover y col. 2006). Asimismo, ha sido estudiada de forma teórica (I. I. Tarhan y col. 1996, A. Reynolds y col 1999, A. Krokhin y col. 2003).

El objetivo principal de esta parte del trabajo era iniciar el estudio de los cristales coloidales bidimensionales, es decir con un espesor mucho menor a cualquiera de las longitudes transversales, conocer el proceso en su parte experimental y estudiar las estructuras desde un punto de vista cualitativo. El método de cristalización coloidal escogido ha sido el de electroforesis vertical. Se han llevado a cabo ensayos con dos dispositivos experimentales y con dos concentraciones de partículas coloidales, por lo que se ha subdividido el capítulo en dos secciones: a y b.

Parte de lo expuesto en esta introducción respecto a estructuras, métodos de preparación y caracterización de cristales coloidales también está relacionado con los capítulos 3 y 4 de este trabajo puesto que en todos los casos se estudia la cristalización coloidal, por lo que posteriormente sólo se hará referencia detallada a aspectos más específicos.

2.a.1.-Material y método

Por los motivos expuestos en el capítulo anterior, las esferas utilizadas se adquirieron comercialmente (Ikerlat Polymers). Se trataba de partículas de poliestireno con grupos superficiales sulfato en medio acuoso. Poseían un diámetro promedio de 975 nm, con una polidispersidad del 1% y una densidad de carga superficial de $-18.2 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ con un coeficiente de variación del 1.8%. Las dispersiones coloidales presentaban una concentración inicial del 10% (p/v) y se diluyeron con agua ultrapura ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) hasta una concentración del 1% (p/v). También se realizó una adición de etanol (Panreac, 99%) con una relación de volúmenes dispersión-etanol de 1:2, resultando una concentración de partículas del 0.33% (p/v). Esta dispersión se diluyó de nuevo con una mezcla agua-etanol absoluto 1:2 (v/v) hasta una concentración del 0.033% (p/v). La adición de etanol posibilita la aplicación de voltajes mayores sin que tenga lugar la electrólisis del agua (A. L. Rogach y col. 2000). La electrólisis del agua podría tener dos efectos en la electroforesis. En primer lugar, si transcurre de una forma suave originaría una capa aislante de hidrógeno y oxígeno en los electrodos (Y. Han 2003) que se redisolvería en el medio pero que alteraría el campo eléctrico dentro de la dispersión. En segundo lugar, si no transcurre de forma suave aparecerían burbujas sobre el electrodo que estropearían el depósito de partículas coloidales. Por ello, es aconsejable eliminar o reducir la electrólisis del agua.

El dispositivo experimental para la electroforesis, que denominaremos celda, (fig. 2.a.1.1) estaba formado por dos cilindros concéntricos de polimetacrilato de metilo (PMMA).

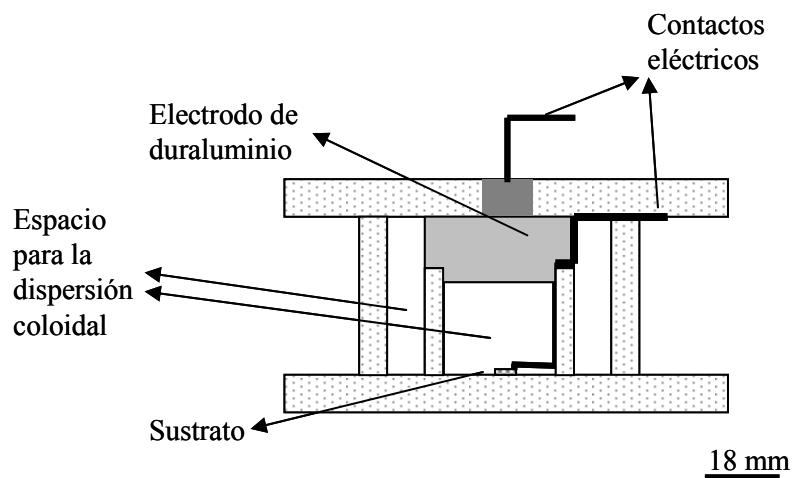


Fig. 2.a.1.1 Esquema del dispositivo experimental.

En la parte superior del cilindro con menor radio se colocó un electrodo de duraluminio (aleación de aluminio, cobre y magnesio) y en la parte inferior un electrodo cuadrado de vidrio (5 mm de lado y 1.1 mm de espesor) recubierto con óxido de indio y estaño, *indium tin oxide (ITO)*. Estos sustratos fueron suministrados por Visiontek. La capa de *ITO* tenía un espesor de 150 nm y una resistividad superficial de $15 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$. En los experimentos, la distancia entre los electrodos fue de 18 mm. Ambos electrodos se conectaron a una fuente de alimentación (Thurlby Thandar Inst. PL154) que generaba una diferencia de potencial entre ellos provocando una fuerza eléctrica vertical sobre las partículas coloidales (cargadas negativamente) hacia el electrodo de *ITO*, que actuaba como sustrato.

Los sustratos de *ITO* fueron lavados en un baño de ultrasonidos en primer lugar en una solución de un detergente, Tritón X-100, a continuación en etanol absoluto y por último en agua ultrapura, en todos los casos durante 30 minutos.

Antes de cada experimento se comprobaba que existía contacto eléctrico entre el sustrato y la fuente de alimentación con un multímetro (DT830B). En cada ensayo se tomaron 21 mL de dispersión coloidal al 0.033% (p/v) y se depositaron en la celda de electroforesis. A continuación se colocó el electrodo de duraluminio y se aplicó una diferencia de potencial durante diferentes períodos de tiempo.

Una vez finalizado el experimento se dejó de aplicar voltaje y se quitó el electrodo de duraluminio. A continuación se retiró cuidadosamente la dispersión coloidal con una jeringa con aguja, se desmontó la celda de electroforesis y se dejó secar el sustrato. Durante los experimentos se utilizó un microamperímetro para medir la intensidad de corriente. Los voltajes aplicados estaban comprendidos entre 1.8 V y 5 V. Respecto al tiempo de electroforesis, el experimento más corto tuvo una duración de un minuto y el más largo de 179 minutos. Las condiciones experimentales de los ensayos más relevantes se muestran en la tabla 2.a.1.1.

Tabla 2.a.1.1. Condiciones experimentales de los ensayos.

Muestra	Voltaje [V]	Tiempo [min]
PMMA_1	1.8	1
PMMA_2	2.5	120
PMMA_3	3.0	24
PMMA_4	3.0	120
PMMA_5	3.0	150
PMMA_6	5.0	179

Algunos autores aplican un voltaje elevado al final de cada experimento para que las partículas coloidales empiecen a coagular y mantengan su posición respecto a otras cercanas y respecto a la superficie del electrodo (M. Trau y col. 1997). En cambio, otros autores no aplican voltajes de coagulación y obtienen estructuras tridimensionales estables (A. L. Rogach y col. 2000). En nuestro caso no se aplicaron voltajes de coagulación por tratarse de los primeros experimentos, en ese punto lo prioritario era empezar a conocer el procedimiento experimental y descubrir qué parámetros eran los más importantes en la cristalización coloidal por electroforesis.

La caracterización de las muestras se llevó a cabo por microscopía óptica con un equipo Olympus BX50F4 que contaba con una cámara acoplada JVC TK-128. Se tomaron imágenes de las muestras a 20 aumentos para observar su aspecto macroscópico en las diferentes condiciones experimentales. Para visualizar las estructuras formadas por las partículas coloidales también se tomaron micrografías a 400 aumentos. Fue posible observar las partículas cuando formaban estructuras no compactas o *monocapas*.

compactas, pero no cuando formaban agrupaciones tridimensionales ya que aparecían como manchas oscuras y opacas en el microscopio óptico.

La investigación se centró en el estudio de las estructuras no compactas y de las *monocapas* compactas (ambas estructuras bidimensionales) y su relación con los parámetros experimentales como el voltaje y el tiempo. En el primer caso, se calcularon los porcentajes de ocupación por medio de la herramienta informática Image Tool. En el segundo caso, se calcularon las transformadas de Fourier de las imágenes obtenidas por microscopía óptica a 400 aumentos. Como ya se ha comentado, la transformada de Fourier da información similar al patrón de difracción y se puede emplear en el estudio de la estructura cristalina de los depósitos coloidales ya que el número de máximos y su distribución están estrechamente relacionados con el tipo de empaquetamiento y la calidad del mismo. El cálculo de la transformada se llevó a cabo por medio de una rutina desarrollada en el equipo de investigación y ejecutada con el programa Octave que constaba de varias partes, como por ejemplo, la transformación de la imagen (en formato BMP) en una matriz de datos para que el programa pudiese analizarla. La imagen se presentaba en escala de grises y el programa estudiaba el tono de gris de cada píxel. También se utilizó una ventana kaiser (circular y centrada) para minimizar el efecto de los bordes de las imágenes en la transformada. Asimismo, se calculó un promedio radial de la amplitud de los picos de Fourier y se representó dicha función respecto al ángulo (fig. 2.1.3).

Con esta misma rutina se calculó igualmente la función de autocorrelación de la amplitud. Se trata de la función que resulta de la suma de los valores de la función de la amplitud multiplicada consigo misma tras una rotación de ángulo (nueva variable independiente), además se normalizó con el valor a ángulo 0°. De modo que el valor máximo de la función de autocorrelación tiene lugar en el ángulo formado entre los modos de Fourier presentes en la estructura. En consecuencia, es posible estudiar el ordenamiento seguido por las partículas ya que en una estructura bidimensional cuadrada este máximo tiene lugar a 90° y para una estructura bidimensional hexagonal a 60°.

2.a.2.-Resultados y discusión

En las muestras preparadas según las condiciones de la tabla 2.a.1.1 se observaron varios fenómenos. En primer lugar se observó que las esferas depositadas no ocupaban el sustrato de modo homogéneo, sino que había diferentes tipos de zonas. Se encontró una región en la que las esferas no formaban una estructura compacta sino que aparecían alejadas unas de otras (fig. 2.a.2.1a). También se encontró un área en la que las esferas se encontraban a distancias menores entre sí pero tampoco formaban una estructura compacta completa así como regiones en las que aparecían agrupaciones de esferas que seguían una dirección privilegiada (fig. 2.a.2.1b). Por otro lado era posible visualizar zonas de *monocapa* (fig. 2.a.2.1c) así como también regiones ocupadas por varias capas (fig. 2.a.2.1d) que en el microscopio óptico aparecían como zonas oscuras.

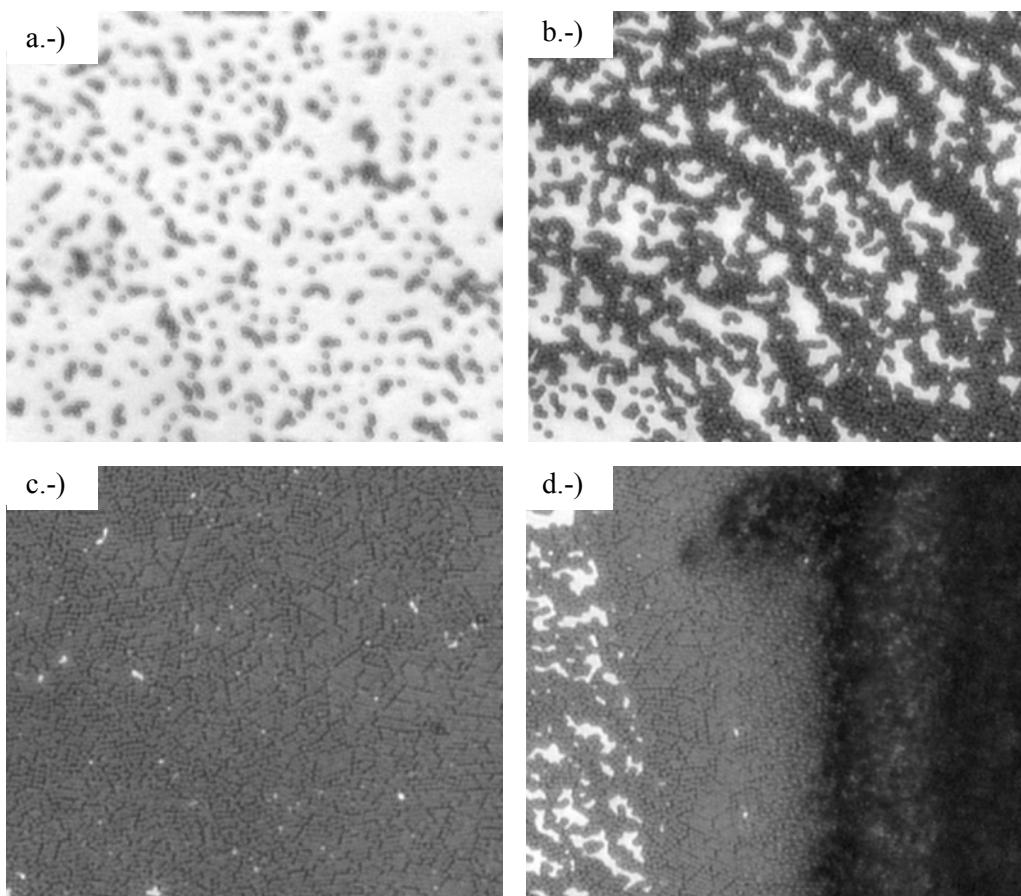


Fig. 2.a.2.1 Micrografías de las diferentes regiones en la muestra PMMA_4. a.-) zona con estructura no compacta, b.-) zona semi-compacta, c.-) zona compacta de *monocapa*, d.-) zona de transición estructura no compacta-*monocapa-multicapa*.

Las imágenes de la figura 2.a.2.1 corresponden a la muestra PMMA_4, preparada con un voltaje de 2.5 V durante 120 minutos. Se calculó el porcentaje ocupado por

partículas coloidales respecto al área de la imagen y los valores obtenidos fueron de 19% y 29% para las imágenes de la figura 2.a.2.1a y 2.a.2.1b respectivamente^{*}. Los cuatro tipos de estructuras así como el diferente porcentaje de ocupación en las regiones no compactas se observaron en todas las muestras, a excepción de la muestra PMMA_1, obtenida tras la aplicación de 1.8 V durante un minuto. En dicha muestra no se observaron esferas depositadas sobre el sustrato de *ITO*, debido a la aplicación de un voltaje pequeño durante un periodo de electroforesis demasiado breve.

La existencia de diferentes regiones dentro de una misma muestra podría deberse a la presencia de flujos hidrodinámicos generados durante la electroforesis ya que en nuestro caso no hay otra fuente de flujos. Su origen podría estar en la presencia del contacto eléctrico (cable de acero inoxidable) sobre el sustrato. Este contacto ejercería una atracción sobre las partículas mayor a la del propio sustrato de *ITO*, que aún siendo conductor presenta una resistencia apreciable. Como consecuencia, la mayor parte de las partículas se depositarán sobre el contacto y en los bordes del sustrato, ya que se trata de la región más alejada del contacto y su efecto es menor (fig. 2.a.2.2).

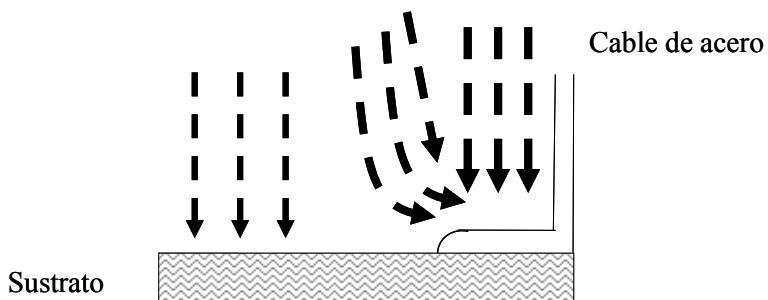


Fig. 2.a.2.2 Esquema cualitativo del movimiento de la dispersión.

Así, efectivamente, las regiones menos compactas se encontraron en las zonas contiguas al contacto eléctrico y a medida que la distancia al mismo aumentó también se incrementó el porcentaje de ocupación. Igualmente, en los bordes del sustrato se encontraron depósitos tridimensionales de partículas.

Al comparar las diferentes muestras se comprobó que un aumento del voltaje y del tiempo condujo a un incremento del número de partículas depositadas. Este comportamiento es lógico ya que al tratarse de esferas cargadas el aumento de voltaje

* Algunos autores denominan a estas regiones estructuras “gaseosas” (M. Trau y col. 1997)

implica que la fuerza eléctrica atractiva sobre las partículas es mayor, por tanto, se depositarán más esferas por unidad de tiempo. Este incremento del número de esferas puede observarse en la figura 2.a.2.3 con imágenes de la zona menos compacta de las diferentes muestras.

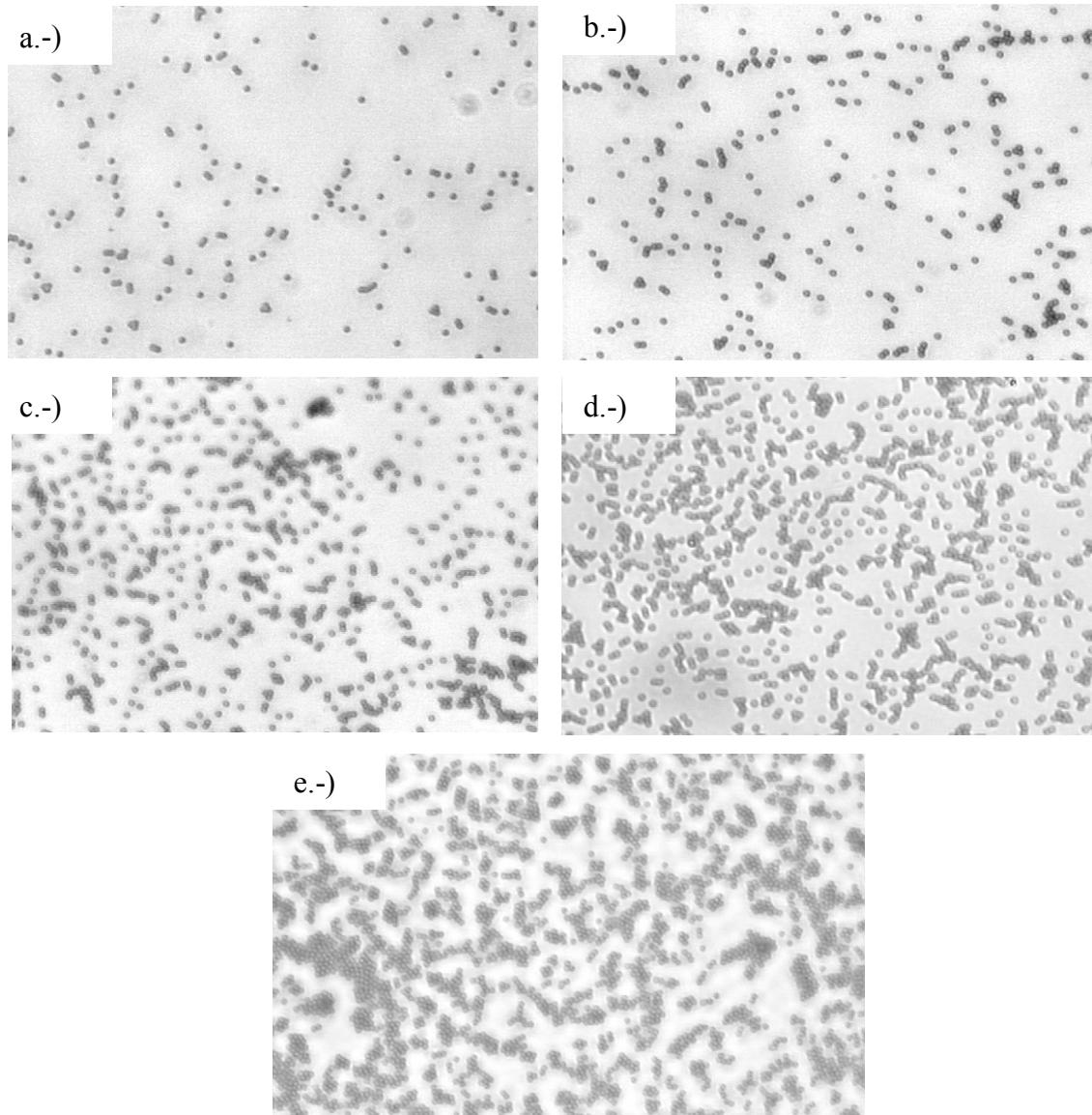


Fig. 2.a.2.3 Micrografías de las zonas menos compactas: a.-) 3V, 24 min.; b.-) 2.5 V, 120 min.; c.-) 3V, 120 min.; d.-) 3V 150 min.; e.-) 5V, 180 min.

Se calcularon los porcentajes de ocupación en este tipo de región para las distintas muestras (tabla 2.a.2.1) y se confirmó el incremento en la ocupación de los sustratos al aumentar el potencial aplicado y el tiempo de electroforesis.

Tabla 2.a.2.1 Porcentaje de ocupación en la zona menos compacta.

Muestra	Voltaje [V]	Tiempo [min]	Porcentaje de ocupación [%]
PMMA_3	3	24	7
PMMA_2	2.5	120	10
PMMA_4	3	120	19
PMMA_5	3	150	29
PMMA_6	5	180	35

Por otro lado, también se analizó la región más interesante para este trabajo, la zona con *monocapa*. Se realizó un estudio de las estructuras compactas bidimensionales para establecer una relación entre los parámetros experimentales y la calidad de los cristales. Se observó que las partículas coloidales se ordenaban siguiendo una red hexagonal bidimensional, en la que cada esfera se rodeaba de 6 primeros vecinos. Únicamente se encontraron estructuras cuadradas en las zonas de transición entre regiones con diferente número de capas, como se muestra en la figura 2.a.2.4.

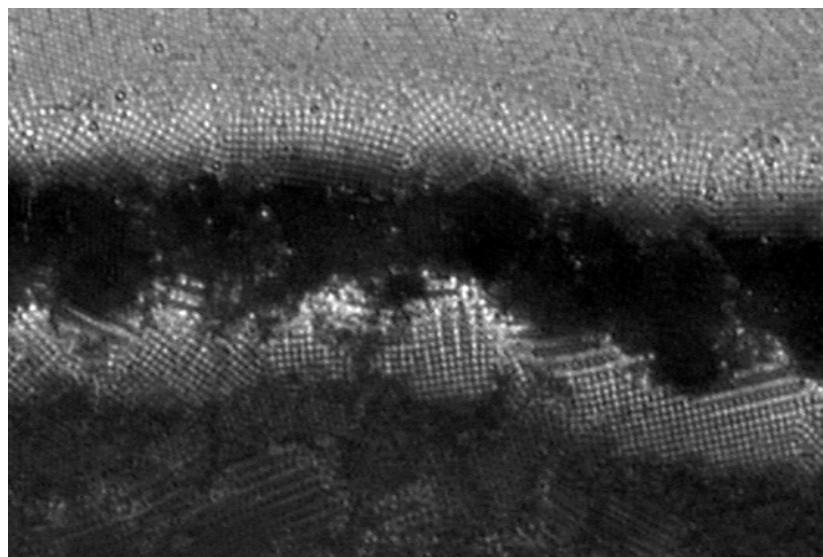


Fig. 2.a.2.4 Estructuras cuadradas en una región de transición.

Este fenómeno también ha sido observado por otros investigadores (B. Prevo y col. 2004, L. Meng y col. 2006).

Se puede decir que, en este campo, un grano o dominio es una agrupación de partículas coloidales compacta y ordenada. Una monocapa puede estar formada por varios

dominios y su calidad se incrementa al aumentar el número de partículas por dominio. Para caracterizar estas estructuras se calcularon las transformadas de Fourier de las imágenes tomadas por microscopía óptica. De este modo, se determinó si los parámetros experimentales de voltaje y tiempo tenían un efecto positivo en la ordenación. Se utilizó una rutina de cálculo y un programa informático para calcular estas funciones y se representaron los valores de la amplitud promedio radial de los picos de Fourier respecto al ángulo entre 0° y 180° (fig. 2.a.2.5).

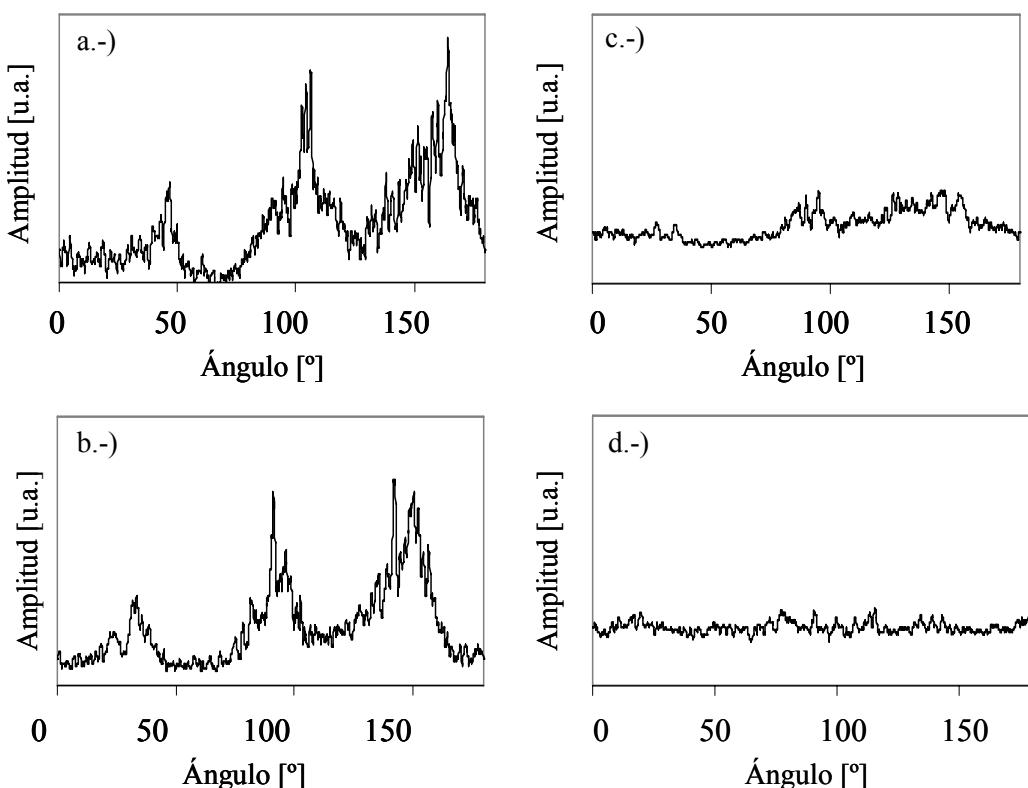


Fig. 2.a.2.5 Amplitud de la transformada de Fourier: a.-) 3V, 150 min., b.-) 3V, 120 min., c.-) 3V 24 min., d.-) 2.5V, 120 min. Las cuatro figuras se muestran a la misma escala para comparación.

En la figura 2.a.2.5 puede observarse que a medida que se aumenta el voltaje y el tiempo la calidad de los dominios también se incrementa de forma considerable. En el caso de la muestra preparada a 2.5 V la función de la intensidad promedio radial de la figura 2.a.2.5d es del tipo “corona”, ya que no se observan picos intensos ni diferenciados. Este comportamiento corresponde a una *monocapa* policristalina con numerosos dominios constituidos por un pequeño número de esferas y con orientaciones giradas aleatoriamente. Hay un cambio considerable de los resultados en las muestras preparadas a 3 V, incluso en el caso de la preparada con menor tiempo de electroforesis.

Poseen unos valores de amplitud mayores y picos más marcados. Aunque no se trata de monocrstales pueden verse los 3 picos correspondientes a los 3 modos de una red hexagonal entre los que hay 60 grados. A partir de las representaciones de la función de amplitud promedio radial se puede decir que las muestras a 3 V presentan más orden que la muestra obtenida a 2.5 V, por tanto, el voltaje poseen un efecto “ordenador” en las estructuras.

También puede obtenerse información acerca de la influencia del tiempo de electroforesis en la calidad de las estructuras para un mismo voltaje. Si se consideran las funciones calculadas para las muestras a 3 V con distintos tiempos de electroforesis puede observarse claramente que el tiempo tiene un efecto ordenador. Este efecto permite que los núcleos de cristalización crezcan de forma ordenada y se generen dominios más grandes, lo que se manifiesta en picos de Fourier con mayor amplitud y más estrechos. Las mayores diferencias en cuanto a la amplitud de los picos se observan entre las figuras 2.a.2.5b y 2.a.2.5c que corresponden con las muestras preparadas a este voltaje a 24 y 120 minutos, respectivamente. Así, en el primer caso, se ha formado una *monocapa* pero el voltaje se ha aplicado durante un tiempo insuficiente para que las partículas ocupen posiciones ordenadas. En cambio, en el segundo caso, el cristal coloidal se ha formado durante un tiempo mayor, lo que ha favorecido el ordenamiento de las partículas.

Este hecho es consistente con la existencia de un movimiento lateral de las partículas cuando se encuentran cerca o sobre el electrodo ya observado por otros autores (M. Trau y col. 1996, Y. Solomentsev y col. 1997). En los trabajos publicados se afirma que una partícula que se acerca al electrodo es atraída por otra partícula ya presente en él, de modo que tiende a acercarse a ella para formar una agrupación. El origen del movimiento todavía no se conoce totalmente. Por una parte, se asocia a un efecto electrocinético debido a la existencia de flujos electro-osmóticos producidos en la interacción del campo eléctrico y la doble capa que posee cada partícula (M. Böhmer 1996, Y. Solomentsev y col. 1997 y 2000, S. A. Guelcher y col. 2000). Por otra parte, también se relaciona con un flujo electro-hidrodinámico resultado de una densidad de corriente no homogénea debida a las reacciones que se producen en el electrodo (M. Trau y col. 1996 y 1997, S. R. Yeh y col. 1997). En algunos trabajos (S. A. Guelcher y col. 2000) se ha encontrado experimentalmente una relación de proporcionalidad entre

la tasa de agregación^{*}, el campo eléctrico y el potencial zeta de las partículas lo que da más importancia a la existencia de flujos electro-osmóticos. Si bien, en otros trabajos (P. Sides 2001) se sugiere la actuación conjunta de ambos flujos y también el efecto de la dielectroforesis cuando se aplican campos eléctricos variables.

Estas consideraciones explicarían parcialmente el crecimiento de los dominios cristalinos que se observa al aumentar el voltaje y el tiempo. Como consecuencia de una mejor estructura se observan picos más intensos a ciertos ángulos en la figura 2.a.2.5b y todavía en mayor medida en la figura 2.a.2.5a, que corresponde a la muestra obtenida a 3 V durante más tiempo.

No se han podido analizar las *monocapas* de la muestra PMMA_6, realizada a 5 V, ya que no se han encontrado regiones con esta estructura. Se encontró una pequeña región con estructura no compacta y la mayor parte del sustrato estaba cubierta con un número de capas elevado como consecuencia del voltaje y del largo tiempo de electroforesis. Este hecho parece indicar que aunque el voltaje tiene un efecto “ordenador” hay un voltaje a partir del cual la transición desde el estado disperso al de estructura sobre el electrodo es demasiado rápida y no se favorece la formación de *monocapas*. Aunque los flujos laterales facilitan la formación de estructuras cristalinas, no hay tiempo suficiente para que las partículas se agrupen formando *monocapas* compactas y ordenadas.

El hecho de que las partículas se aproximen unas a otras y formen grupos a pesar del movimiento browniano y la repulsión electrostática entre ellas ya fue observado por Onoda en experimentos en la interfase aire-dispersión coloidal sin la aplicación de una diferencia de potencial (G. Y. Onoda 1985). El origen de esta interacción radicaría en la existencia de fuerzas capilares.

También se han calculado las funciones de autocorrelación normalizadas de la amplitud de la transformada de Fourier de las muestras que presentaban picos diferenciados (fig. 2.a.2.6). Un empaquetamiento bidimensional hexagonal presenta direcciones con periodicidad o modos girados entre sí 60° (fig. 2.1.1), por tanto en la función de autocorrelación de una estructura con este ordenamiento debe existir un máximo a este

* En este caso, el término agregación hace referencia únicamente a la formación de un grupo de partículas, no implica una desestabilización de la dispersión coloidal.

ángulo. Cuanto más perfecta es la estructura, en este sentido, mayor será el valor de la función de autocorrelación de la amplitud a este ángulo de correlación.

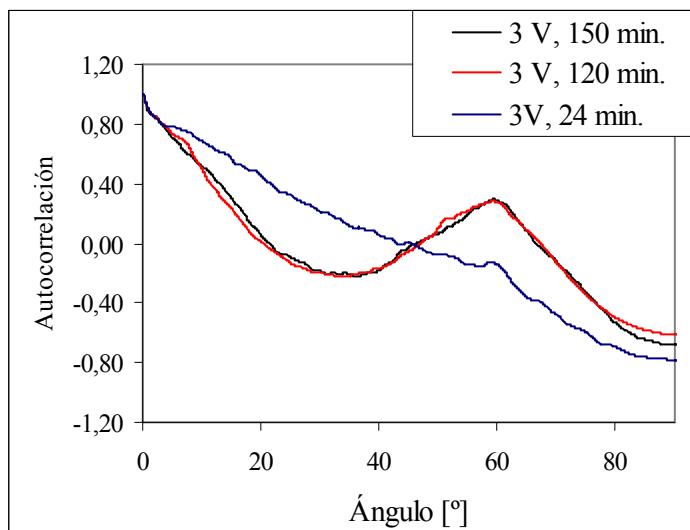


Fig. 2.a.2.6 Funciones de autocorrelación de la amplitud normalizadas con el valor a ángulo 0 ° para las muestras preparadas a 3V, 150 min.; 3V, 120 min.; y 3V, 24 min.

Puede observarse que las muestras que presentan mayores valores de esta función son las preparadas a 3V durante 150 minutos y durante 120 minutos. La diferencia entre las dos muestras es muy pequeña, ya que en ambos casos los modos de la estructura corresponden a un empaquetamiento bidimensional compacto con alto grado de orden. A medida que disminuye la calidad de la estructura hexagonal también decrece la función de autocorrelación a 60 °, ya que la presencia de defectos hace que el ángulo entre los modos sea diferente de éste. Y así, la muestra preparada a ese mismo voltaje pero durante sólo 24 minutos posee una correlación a 60 ° menor que las anteriores. En el caso de la muestra PMMA_4, preparada a 2.5 V durante 2 h la ausencia de picos de Fourier refleja la ausencia de orden en las estructuras y por tanto la función de autocorrelación de la amplitud no es representativa.

En este estudio de la electroforesis como método de cristalización coloidal también se registraron los datos de intensidad de la corriente eléctrica durante el proceso que fueron en todos los casos del orden de microamperios. La máxima intensidad se registró al segundo siguiente de aplicar el voltaje. Sin embargo, este aumento no está relacionado con la presencia de las partículas coloidales ya que también ha sido observado en experimentos que utilizan únicamente agua (Y. Han 2003). Este transitorio inicial

parece estar relacionado con el comportamiento del dispositivo experimental en cuanto a superficie de los electrodos, contactos, etc. y en este sentido la presencia de partículas coloidales sólo supone un aumento en la conductividad.

Una vez alcanzada dicha intensidad máxima, la corriente decaía bruscamente hasta un valor estable durante unos minutos y comenzaba a subir de nuevo de forma suave con el tiempo. Como ejemplo, en la figura 2.a.2.7 se muestra la evolución de la intensidad de corriente en la muestra PMMA_2 (2.5 V, 2h).

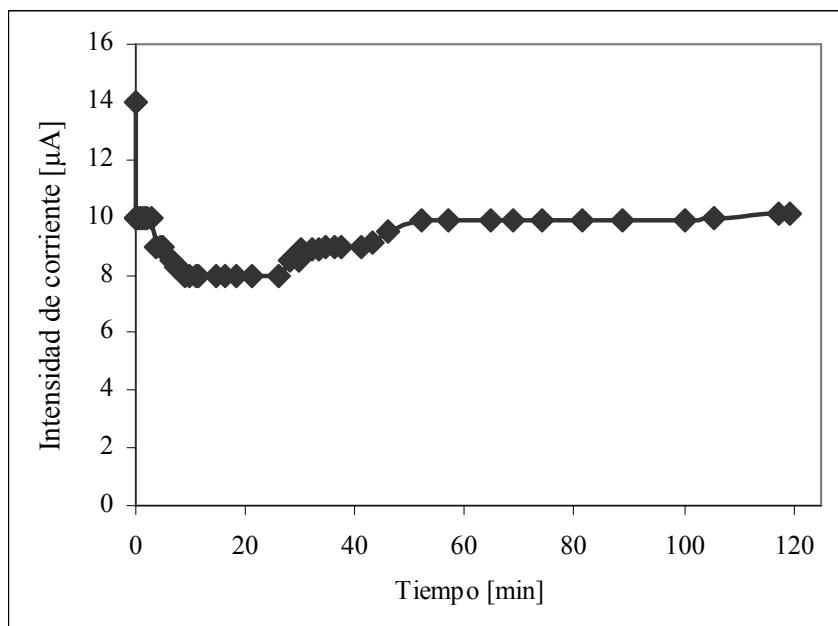


Fig. 2.a.2.7 Valores de la intensidad de corriente con el tiempo para la muestra PMMA_2

En la figura 2.a.2.8 se representan los valores de la intensidad de la corriente máxima respecto al voltaje para las diferentes muestras.

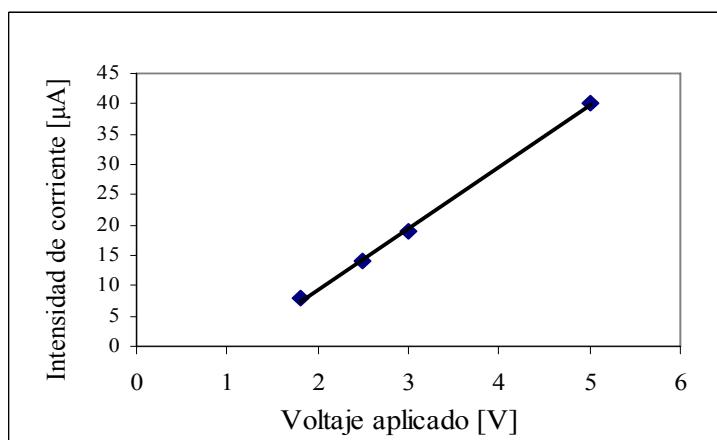


Fig. 2.a.2.8 Representación de la intensidad de corriente máxima respecto al voltaje.

El rango de voltajes aplicados se encontraba comprendido entre 1.8 V y 5 V, durante este rango se puede decir que se cumple la ley de Ohm diferencial, lo que está de acuerdo con lo publicado por otros autores (Y. Han 2003). También se han representado los valores de la intensidad de corriente mínima.

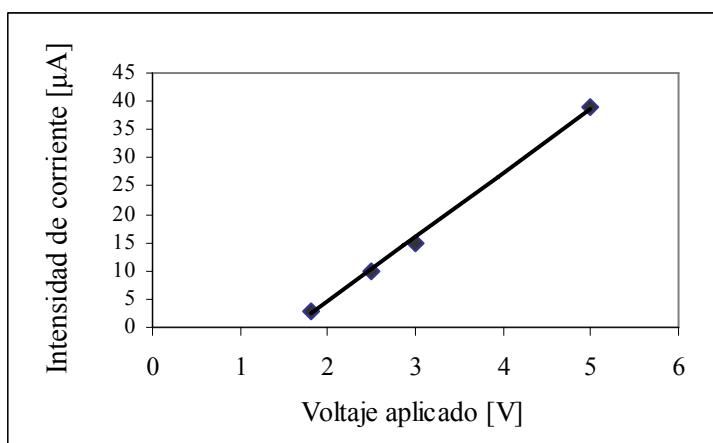


Fig. 2.a.2.9 Representación de la intensidad de corriente mínima respecto al voltaje.

Este comportamiento se repite en el caso de la intensidad mínima, se observa un cumplimiento de la ley de Ohm diferencial entre 1.8 y 5 voltios. No se tienen datos suficientes para valorar cómo se comporta el sistema a voltajes menores. Lo esperado y observado por otros autores (Y. Han 2003) en experimentos con agua es una caída más suave de la intensidad a medida que disminuye el voltaje.

Con esta serie de experimentos se inició el estudio experimental del proceso de electroforesis para determinar la influencia del voltaje y del tiempo en los depósitos de partículas coloidales y más concretamente en lo referente a la preparación de cristales coloidales bidimensionales. Se analizó la influencia de los parámetros experimentales pero no se encontraron los más óptimos para la preparación de *monocapas* ordenadas y extensas con una concentración de partículas coloidales de 0.03% (p/v). Por ello, se plantearon una serie de nuevos experimentos con una concentración mayor, lo que suponía un aumento en la conductividad del sistema.

Por otro lado, se mejoró el sistema experimental con la fabricación de una nueva celda de electroforesis, en la que el contacto se hacía de modo más sencillo y robusto.

2.b.1.- Material y método

Al igual que en la sección *a* se emplearon partículas de poliestireno suministradas por Ikerlat Polymers. Poseían un diámetro de 975 nm y una polidispersidad del 1% y se encontraban dispersas en medio acuoso con una concentración inicial del 10% (p/v). La densidad de carga superficial, debida a grupos sulfato, era de $-18.2 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ con coeficiente de variación del 1.8%.

La dispersión coloidal se diluyó con agua ultrapura hasta una concentración del 1% (p/v). Además se añadió etanol absoluto con una relación de volúmenes dispersión-etanol de 1:2 de modo que la concentración final de partículas fue de 0.33% (p/v). Como ya se ha comentado en la sección 2.a.1 la adición de etanol hace posible la aplicación de voltajes más elevados en ausencia de electrólisis del agua (A. L. Rogach y col. 2000).

El dispositivo experimental (fig. 2.b.1.1) constaba de un cilindro de Delrin[®]. En la parte superior se colocó un electrodo de acero inoxidable y en la inferior un electrodo de *ITO*.

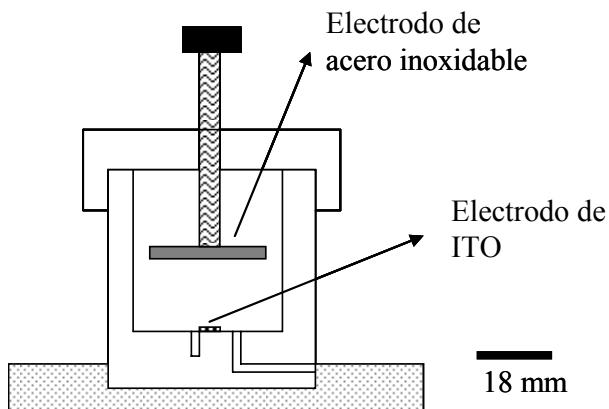


Fig. 2.b.1.1 Celda de electroforesis vertical.

El sustrato de *ITO* consistía en una pieza cuadrada de vidrio de 5 mm de lado y 1.1 mm de espesor cubierto por una capa de óxido de indio y estaño de 150 nm de espesor y una resistividad superficial de $15 \Omega\cdot\text{sq}^{-1}$. La distancia entre los electrodos fue de 18 mm. En este caso el contacto eléctrico con el electrodo de *ITO*, que sirve como sustrato, se realizó por medio de una chapa de acero inoxidable.

Para generar la diferencia de potencial entre los electrodos se utilizó una fuente de corriente continua (Thurlby Thandar Inst. o Hewlett Packard E3631A) de modo que el electrodo de acero inoxidable quedaba cargado negativamente y el de *ITO* cargado positivamente, actuando como sustrato para el depósito de partículas.

El procedimiento experimental se expone a continuación. Antes de realizar los ensayos, los sustratos de *ITO* se lavaron en primer lugar con una solución de Tritón X-100, a continuación con etanol absoluto y seguidamente con agua ultrapura. En todos los casos el lavado se realizó en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos en cada solución.

Tras colocar el sustrato en la celda de electroforesis se comprobó la existencia de contacto eléctrico con un multímetro (DT830B). Una vez montado el dispositivo experimental se depositaron 22 mL de dispersión coloidal al 0.33% (p/v) y se colocó el electrodo de acero inoxidable. A continuación se aplicó una diferencia de potencial entre los electrodos durante un tiempo.

Como ya se ha mencionado, algunos autores aplican una diferencia de potencial elevada, denominada voltaje de coagulación, al final de cada experimento durante un breve tiempo para que la estructura quede “fijada” al sustrato (M. Trau y col. 1997). Siguiendo las condiciones propuestas por Trau se realizó una estimación del voltaje de coagulación teniendo en cuenta que en su caso se trataba de un medio acuoso y en el nuestro de una mezcla agua-etanol con una permitividad eléctrica menor. Se calculó un voltaje de coagulación aproximado en torno a los 30 V. Se realizaron algunos ensayos aplicando 30 V y otros.

No se encontró en la bibliografía una referencia al tiempo óptimo de coagulación, era necesario que dicho tiempo fuese suficientemente largo para que la estructura quedase fijada y suficientemente breve para que el número de esferas depositadas por la coagulación fuera mínimo. Se realizaron algunos experimentos a 2 segundos, 5 segundos y 15 segundos tras la aplicación de un voltaje de electroforesis de 6 V durante cinco minutos (tabla 2.b.1.1).

Tabla 2.b.1.1. Parámetros de coagulación, muestras preparadas con 6 V durante 5 minutos.

Voltaje de coagulación [V]	Tiempo [s]
30	5
30	15
32	2
32	5

También se prepararon algunas muestras sin etapa de coagulación y así estudiar el efecto de esta etapa en las estructuras.

Una vez determinado un potencial de coagulación adecuado se realizaron ensayos de electroforesis a diferentes voltajes para determinar la influencia de este parámetro en las estructuras formadas por las partículas coloidales. Los voltajes aplicados fueron: 2 V, 4 V, 6 V y 8 V.

El ensayo realizado con el menor voltaje de electroforesis, 2 V, tuvo una duración de 17 horas.

Por otro lado, para las muestras preparadas a 4 V se realizaron tres ensayos a diferentes tiempos (tabla 2.b.1.2).

Tabla 2.b.1.2 Condiciones experimentales de los ensayos a 4V.

Tiempo de electroforesis [min.]	Voltaje de coagulación [V]	Tiempo de coagulación [s]
135	32	2
165	32	2
225	32	2

Las condiciones experimentales de los ensayos a 6 V se resumen en la tabla 2.b.1.3.

Tabla 2.b.1.3 Condiciones experimentales de los ensayos a 6V.

Tiempo de electroforesis [min.]	Voltaje de coagulación [V]	Tiempo de coagulación [s]
5	0	0
5	30	5
5	30	15
5	32	2
5	32	5
15	32	2
30	0	0
30	32	2
45	0	0
45	32	2
45	38	2
60	32	2
70	32	2

Con el voltaje mayor, 8 V, también se prepararon muestras con diferentes tiempos de electroforesis (tabla 2.b.1.4).

Tabla 2.b.1.4 Condiciones experimentales de las muestras a 8 V.

Tiempo de electroforesis [min.]	Voltaje de coagulación [V]	Tiempo de coagulación [s]
10	0	0
15	32	2
20	32	2
30	32	2

Una vez transcurrido el tiempo de cada experimento y aplicado el voltaje de coagulación se cesó la aplicación de la diferencia de potencial, se separó el electrodo

superior de acero inoxidable y se retiró cuidadosamente la dispersión coloidal con una jeringa con aguja. A continuación se soltó el sustrato de *ITO* y se introdujo en una solución de etanol absoluto para retirar los restos de dispersión y después se dejó secar.

La caracterización de las muestras se llevó a cabo por microscopía óptica con un microscopio Olympus BX50F4 con una cámara acoplada JVC TK-1281 con la que capturaron imágenes de las muestras a 20 aumentos para conocer su morfología macroscópica así como a 400 aumentos para visualizar las estructuras formadas por las partículas coloidales.

Al igual que en los experimentos realizados en la otra celda de electroforesis con dispersiones coloidales más diluidas (0.033%) se encontraron diferentes estructuras en una misma muestra: estructuras tridimensionales y bidimensionales.

En lo que respecta a las primeras, los depósitos con mayor número de capas se encontraron en los bordes del sustrato. Se determinó la anchura del depósito enfrentado al contacto eléctrico para establecer una relación con el voltaje y el tiempo. Esta medida se realizó con un programa informático sobre las imágenes tomadas por microscopía óptica a 20 aumentos.

En el caso de estructuras bidimensionales, se encontraron dos tipos de estructuras: zonas no compactas o incompletas y zonas de *monocapa* compacta. En el primer caso, se calcularon los porcentajes de ocupación de las partículas coloidales sobre el sustrato con el programa Image Tool, mientras que en el segundo caso se calcularon las transformadas de Fourier de las imágenes tomadas a 400 aumentos. Se procedió del mismo modo que en la sección 2.a.1. Los picos de Fourier fueron calculados y analizados con una rutina ejecutada con el programa Octave para obtener los valores de la función de la amplitud de los picos y también de la función de autocorrelación correspondiente.

2.b.2.-Resultados y discusión

En primer lugar, se estudió la influencia de una etapa de coagulación en las muestras. Hay autores que aplican un voltaje de coagulación para “fijar” las partículas en las estructuras y en el sustrato. Se trata de aplicar un voltaje lo suficientemente elevado para que las partículas queden fijadas y las estructuras no se “destruyan” al cesar la

diferencia de potencial. Este fenómeno de “reversibilidad” ha sido observado al cesar un campo eléctrico variable (M. Trau y col. 1997) o al invertir un campo eléctrico continuo (Y. Solomenstev y col. 1997).

Se realizaron varios experimentos a 0 V, 30 V y 32 V y se observó que en los dos últimos casos las estructuras tenían una adecuada robustez y el depósito originado consecuencia de la coagulación era inapreciable a tiempos de coagulación mínimos. Se escogió un voltaje de coagulación de 32 V.

Respecto al tiempo de coagulación se encontró que el depósito debido a esta etapa era relevante tanto a 5 y como a 15 segundos, por lo que se escogió un tiempo de tan sólo 2 segundos como el óptimo. Al comparar las imágenes de las muestras preparadas sin la aplicación de un voltaje de coagulación se observó que no tenían un aspecto macroscópico coherente respecto a las muestras preparadas a mayor y menor tiempo de electroforesis en las que había tenido lugar la coagulación. En las imágenes de las muestras sin coagular tomadas a 20 aumentos la mayor parte del sustrato aparecía cubierto de depósito coloidal. Sin embargo, parecía que las partículas coloidales habían sido arrastradas desde zonas de muchas capas (los bordes) y repartidas por todo el sustrato. Las regiones de *multicapa* son menos robustas y más sensibles a la manipulación si las muestras no se han sometido a un proceso de coagulación. Por ello se decidió que lo más adecuado para asegurar la reproducibilidad de los ensayos era aplicar un voltaje de coagulación.

Una vez conocida la influencia de esta etapa en los depósitos coloidales, se realizaron experimentos con diferentes voltajes de electroforesis y tiempos, para estudiar su influencia en la cristalización coloidal. Las muestras no resultaron ser homogéneas, es decir, en una misma aparecían diferentes estructuras, este fenómeno ya se observó en la sección 2.a.2. Como ya se ha comentado, se encontraron tanto estructuras tridimensionales formadas por depósitos *multicapa*, como bidimensionales, que presentaban además cierta variedad de estructuras. Dentro de este último tipo había zonas en las que las esferas formaban una estructura incompleta, en gran parte vacía y las partículas coloidales se encontraban separadas unas de otras. También era posible observar que en otras regiones las partículas formaban agrupaciones no compactas pero con distancias menores entre ellas, es decir, el porcentaje de ocupación era mayor. Además, existían zonas en las que se encontraban los primeros grupos de partículas coloidales con distintos grados de orden. Por otro lado, también aparecían áreas en las

que las partículas formaban *monocapas* compactas. En este caso, cada partícula se rodeaba de seis primeros vecinos formando una red hexagonal.

Los diferentes tipos de estructura se encontraron en todas las muestras preparadas, el área ocupada por cada una variaba en función del voltaje y del tiempo de deposición. Como ejemplo, se muestran las imágenes de las diferentes estructuras para una muestra (fig. 2.b.2.1).

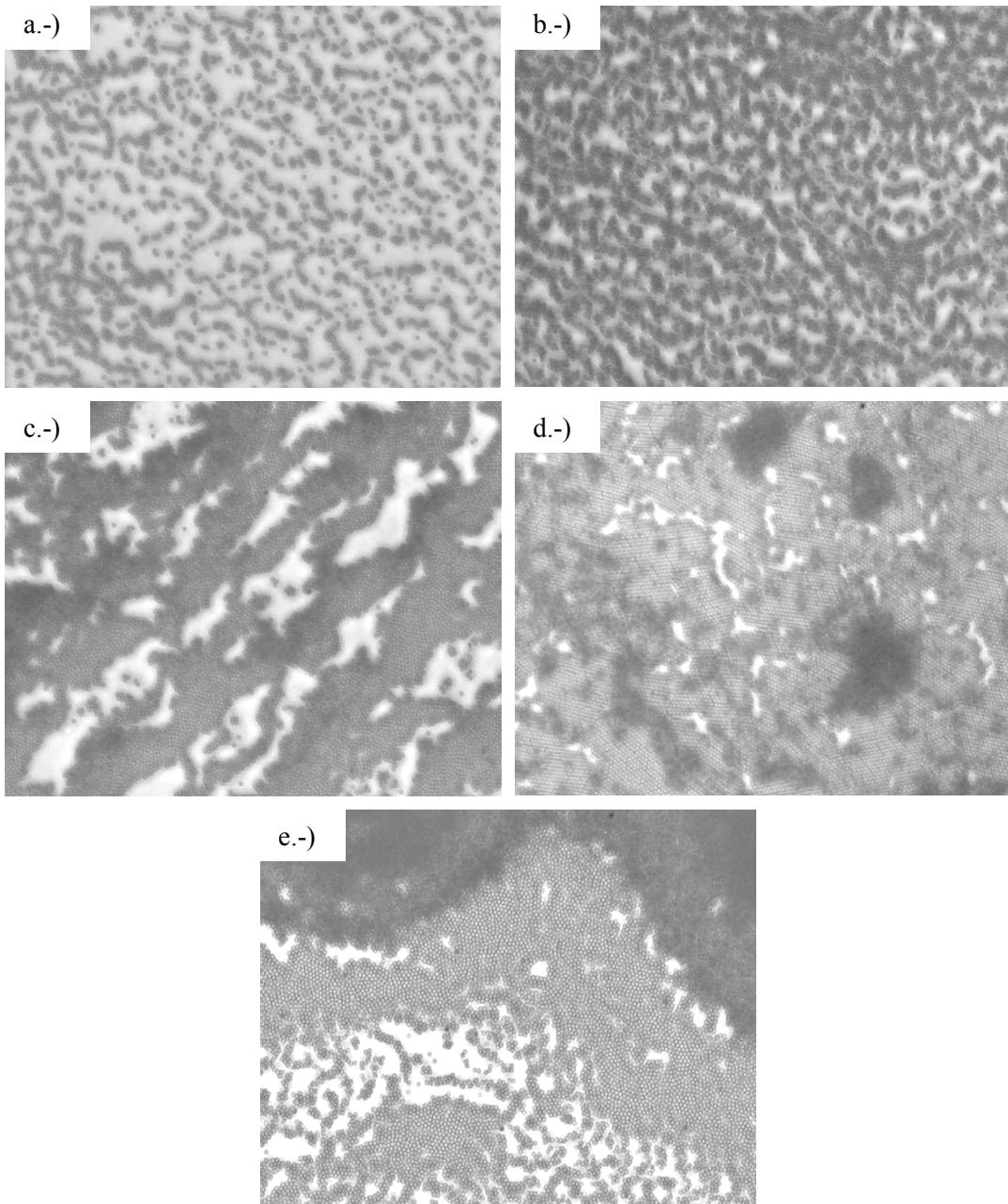


Fig. 2.b.2.1 Micrografías de la muestra preparada a 6 V durante 225 min., con una etapa de coagulación a 32 V durante 2 s. a.-) y b.-) estructuras bidimensionales incompletas con diferente porcentaje de ocupación, c.-) agrupaciones de partículas, d.-) *monocapa* casi completa y e.-) *monocapa* incompleta y *multicapa* o depósito tridimensional.

Todas las muestras presentaban simetría respecto a la diagonal del electrodo de *ITO*, ya que el contacto eléctrico se colocó en uno de los vértices del sustrato.

Para estudiar la influencia del voltaje y del tiempo se analizaron las diferentes regiones halladas. En primer lugar se estudió la región de estructura *multicapa*. Pudo observarse claramente que al aumentar el voltaje y el tiempo se incrementaba la cantidad de depósito en el sustrato de *ITO*. Las zonas de *multicapa* aparecían en los bordes del sustrato debido a la presencia de flujos generados por el contacto eléctrico (fig. 2.a.2.2), como ya se ha comentado en la sección 2.a.2. Se consideró oportuno comparar la anchura del depósito del vértice opuesto al contacto (fig. 2.b.2.2) entre las muestras obtenidas en las diferentes condiciones experimentales.

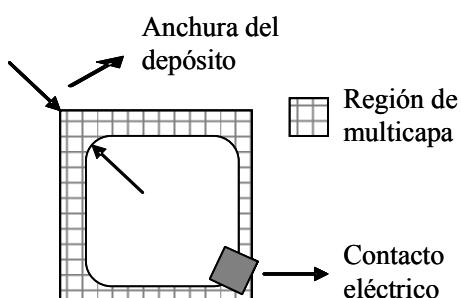


Fig. 2.b.2.2 Esquema de la muestras.

Los valores medidos se representan en la figura 2.b.2.3.

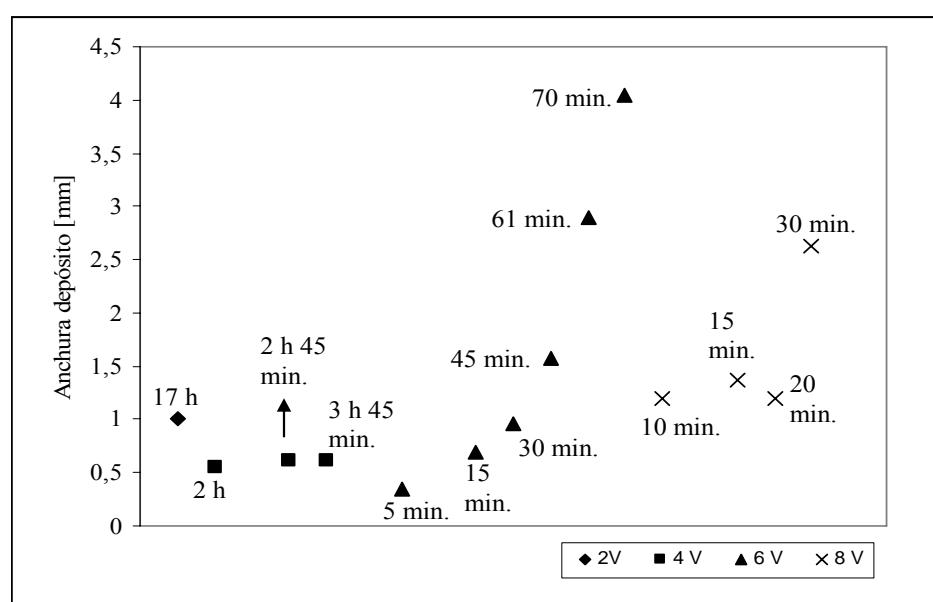


Fig. 2.b.2.3 Anchura del depósito enfrentado al contacto eléctrico en los ensayos realizados a diferente voltaje y tiempo.

La anchura del depósito enfrentado al contacto es proporcional al área ocupada por la estructura tipo *multicapa*. Para la muestra obtenida con el menor voltaje, 2 V, en el ensayo más largo 17 h, sólo se ha obtenido una anchura de depósito en torno a 1 mm. En el caso de las muestras preparadas a 4 V durante diferentes tiempos de electroforesis, todas presentan una anchura similar. En cambio, a medida que se aumenta el voltaje (por ejemplo a 6 V) se observa una diferencia apreciable en la anchura de los depósitos al variar el tiempo de electroforesis (fig. 2.b.2.4).

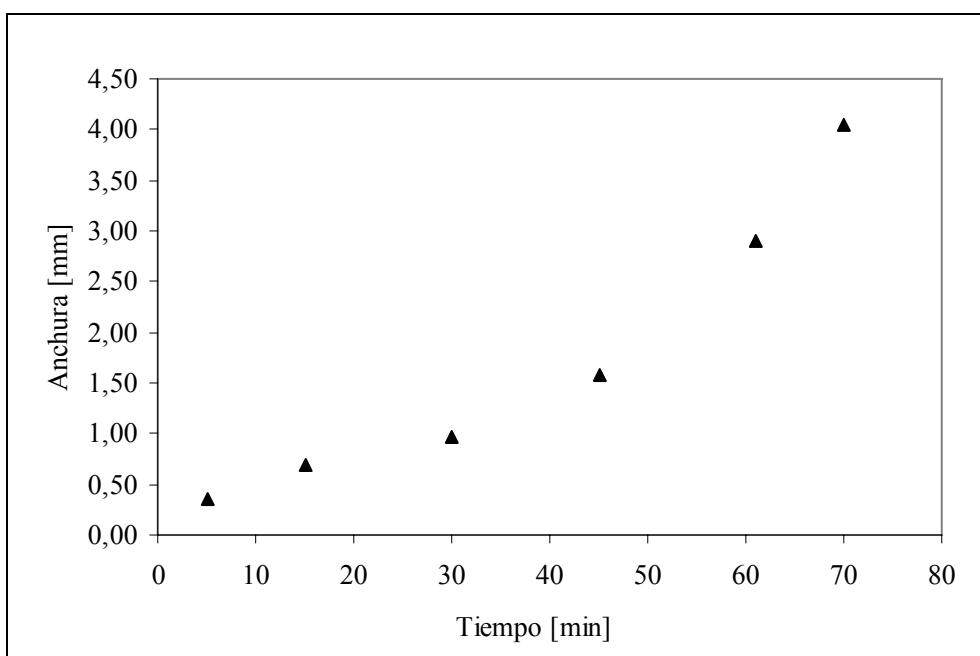


Fig. 2.b.2.4 Anchura del depósito en el vértice opuesto al contacto y tiempo para las muestras preparadas a 6V, con coagulación a 32 V durante 2 s.

Se comprueba que a 6 V hay una relación entre la anchura de las zonas de *multicapa* y el tiempo de electroforesis. A este voltaje es posible preparar depósitos con una anchura comprendida entre 0.3 mm y 4 mm con tiempos comprendidos entre 5 minutos y 70 minutos de electroforesis, respectivamente. El último caso corresponde con una muestra en la que prácticamente todo el sustrato tiene un depósito tridimensional.

Para las muestras preparadas aplicando 8 V también puede observarse que se incrementa el área ocupada por este tipo de estructura con el tiempo. Sin embargo, en las muestras obtenidas con tiempos de electroforesis menores (10, 15 y 20 minutos), los valores de la anchura son muy similares. En cambio, a 30 minutos todo el sustrato está ocupado con depósitos con un número elevado de capas.

También se analizaron las estructuras bidimensionales incompletas. En este caso, el efecto del contacto eléctrico en el depósito fue muy acusado. En consecuencia, para establecer una comparación, se escogió una zona lo más alejada del mismo y de los bordes. En todos los casos se tomó la misma región. Se recogieron imágenes de esta zona de las muestras y se calcularon los porcentajes del área ocupada por partículas coloidales. Los resultados se presentan en la figura 2.b.2.5.

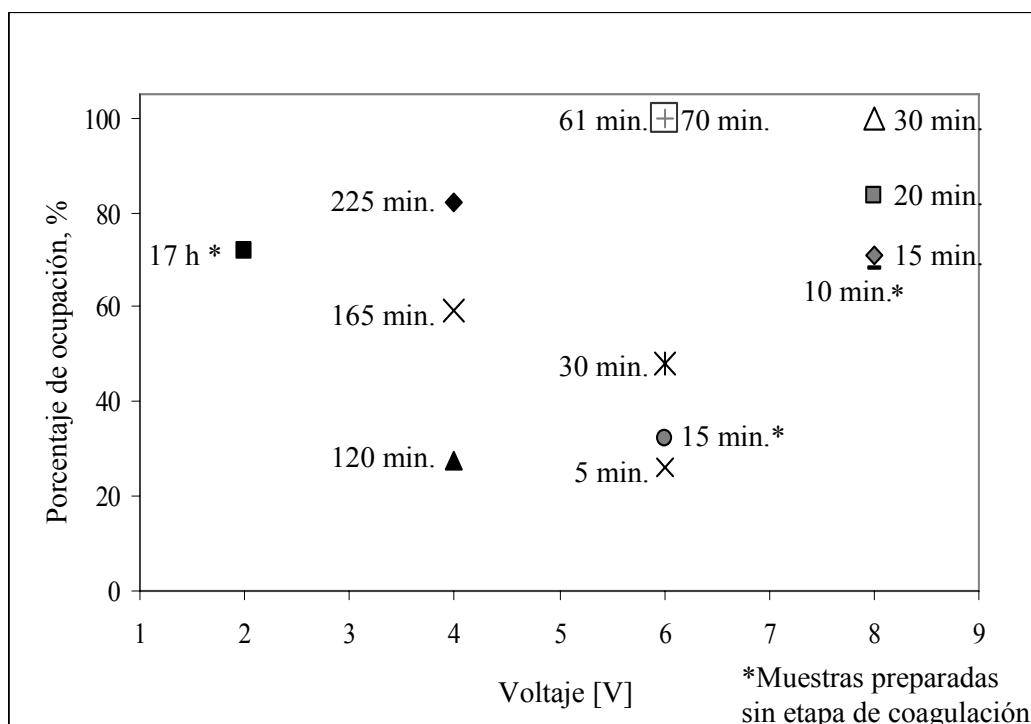


Fig. 2.b.2.5 Porcentaje de ocupación lejos del contacto.

Se observa que en la zona no compacta o incompleta, el área ocupada es proporcional al voltaje y al tiempo. Para las muestras obtenidas al menor voltaje, 2 V, es necesario un tiempo muy elevado para conseguir el mismo porcentaje de ocupación que en el caso de las muestras a mayor voltaje y aún así no se llega a un porcentaje mayor al 75%. No pudieron prepararse muestras a tiempos mayores por la evaporación del medio de dispersión ya que contenía una proporción elevada de etanol y con la evaporación se perdía el contacto eléctrico.

Respecto a las muestras obtenidas a mayores voltajes se observa que un aumento del tiempo de electroforesis implica un incremento en el área ocupada por partículas coloidales. Este comportamiento está de acuerdo con lo esperado, ya que un ensayo más

largo (para el mismo voltaje aplicado) implica que un mayor número de esferas son atraídas y depositadas en el sustrato. Si se comparan los porcentajes de ocupación obtenidos a 6 V y 8 V se observa que el efecto del voltaje es más importante que el del tiempo para completar esta región del sustrato. Así para 6 V son necesarios 60 minutos de electroforesis y sin embargo son suficientes 30 minutos a 8 V para este porcentaje de ocupación, en torno al 100%. Se observa que con ese voltaje es posible obtener depósitos con un porcentaje de ocupación en torno al 65% en tan sólo 15 minutos. La aparición de valores tan cercanos entre las muestras a 10 y 15 minutos puede estar relacionada con el hecho de que en el ensayo a 10 minutos no se aplicó un voltaje de coagulación y puede que durante la manipulación y lavado de la muestra se depositen partículas provenientes de zonas *multicapa*.

En relación con el orden o la calidad de estas estructuras se observaron dos situaciones diferenciadas. En primer lugar, *monocapas* incompletas con las esferas muy cercanas pero desordenadas y, en segundo lugar, *monocapas* incompletas ordenadas. En la figura 2.b.2.6 se muestra un ejemplo de ambos comportamientos.

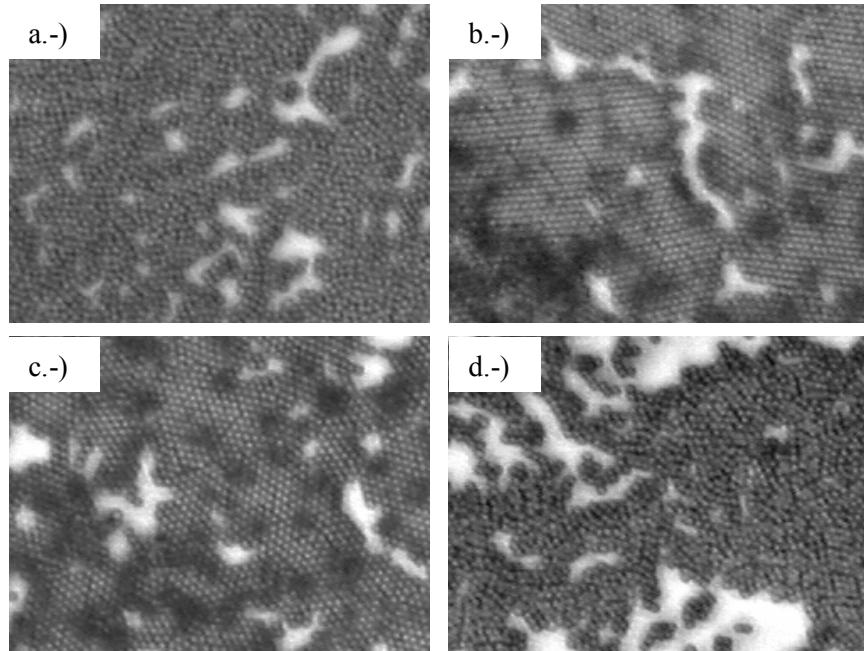


Fig. 2.b.2.6 Regiones de *monocapa* incompleta, a.-) 2 V, 17h; b.-) 4 V, 2h; c.-) 6V, 15 min. y d.-) 8 V, 15 min.

Así, puede observarse que para 2 V y 8 V las estructuras formadas por las esferas no corresponden a un empaquetamiento hexagonal bidimensional, lo que es coherente con la ausencia de correlación a 60° encontrada en las regiones de *monocapa* (fig. 2.b.2.12).

Como ya se ha comentado en la sección 2.a.2, varios autores han puesto de manifiesto la existencia de flujos que provocan un movimiento lateral de las partículas sobre el electrodo. La magnitud de este flujo es proporcional al campo eléctrico aplicado. Por tanto, en el primer caso (2 V) la ausencia de orden podría deberse a que la diferencia de potencial no es suficiente para que los flujos originen un ordenamiento compacto.

En el segundo caso (8 V), el voltaje aplicado es tan grande que el tiempo disponible para la formación de estructuras bidimensionales empaquetadas y ordenadas no es suficiente. En cambio, en los ensayos realizados a 4 V y 6 V se advierte que las estructuras están ordenadas, siguiendo un empaquetamiento hexagonal bidimensional compacto, aunque la *monocapa* esté incompleta. Podría decirse, pues, que un voltaje adecuado tiene un efecto “compactador” en las estructuras.

En tercer lugar se analizaron las estructuras bidimensionales de *monocapa* compacta, que eran las más interesantes para este trabajo.

El área ocupada por la región de *monocapa* varía en función del voltaje y del tiempo. Así, para las muestras a 2 V la mayor parte del sustrato se encuentra con un depósito “no compacto” de esferas coloidales. Un incremento del voltaje y del tiempo conlleva un aumento de la zona compacta y de la zona de *multicapa*. Así, la muestra que posee una mayor superficie de *monocapa* es la preparada a 4 V durante 225 minutos. A medida que se emplean voltajes mayores, por ejemplo 6 V, se han observado cristales bidimensionales pero con un área menor, al mismo tiempo que tiene lugar un aumento considerable de la zona de *multicapa*, incluso para las muestras obtenidas a tiempos pequeños. Este comportamiento también se pone de manifiesto al estudiar las muestras obtenidas a 8 V, en las que la estructura más favorable no es la *monocapa* sino la *multicapa*.

Se tomaron imágenes a 400 aumentos de las regiones con *monocapa* encontradas en las distintas muestras. Se realizó un estudio de la calidad de los cristales bidimensionales por medio de las transformadas de Fourier de estas imágenes. En las zonas de *monocapa* se visualizaron estructuras compactas con diferente grado de orden, encontrándose un empaquetamiento hexagonal compacto (bidimensional) en las zonas

más ordenadas. Como ya se ha comentado en otras secciones, el valor absoluto o amplitud de la transformada de Fourier de una estructura hexagonal se corresponde con la aparición de 6 máximos (simétricos 2 a 2) correspondientes a las tres direcciones de los modos fundamentales, que se encuentran girados 60 ° entre ellos. Cuanto mejor es la estructura más intensos y estrechos son los picos de Fourier. También se ha calculado la función de autocorrelación de la amplitud.

La magnitud del voltaje durante la electroforesis también parece tener efecto en la calidad de las estructuras tipo *monocapa*. Así, en el caso del ensayo a 2 V, los flujos inducidos fueron tan pequeños que resultaron insuficientes para que las partículas se acercasen y formasen estructuras ordenadas, incluso en experimentos de larga duración. Lo que sugiere que los núcleos de cristalización son iniciados por un número elevado de partículas que se acercan al sustrato por acción del voltaje y se depositan, y así se obtienen numerosos dominios pero con un número pequeño de partículas. Este hecho también es coherente con lo publicado respecto a las distancias que pueden recorrer las partículas sobre el electrodo debido a los flujos. Se trata de distancias del orden de varios diámetros, por lo que si la distancia entre las partículas es mucho mayor, aunque el movimiento exista, no hay partículas a las que acercarse y, por tanto, no se da un crecimiento de dominios por adición de nuevas unidades.

Como ya se ha mencionado previamente, la existencia de muchos dominios con las orientaciones “giradas” se corresponde con una transformada de Fourier tipo “corona”, en la que no existen picos diferenciados a ciertos ángulos (fig. 2.b.2.7).

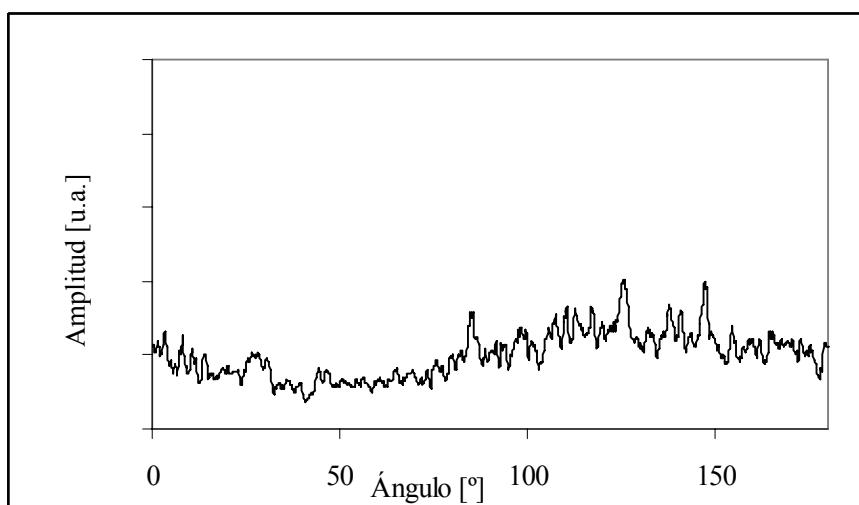


Fig. 2.b.2.7 Amplitud de la transformada de Fourier para una *monocapa* obtenida en una muestra preparada a 2V durante 17 h de electroforesis y con una etapa de coagulación a 32 V, durante 2s.

En el estudio de las *monocapas* se observó que la aplicación de una diferencia de potencial de 4V parece ser la óptima (en estas condiciones experimentales) para que las partículas se muevan hacia otros grupos y así vayan creciendo los granos cristalinos. Se realizaron ensayos a tres tiempos diferentes y se observó que el tiempo tiene un efecto positivo en la calidad del cristal coloidal bidimensional. Este efecto se manifiesta en la aparición de picos más marcados y más estrechos (fig. 2.b.2.8 y fig. 2.b.2.9).

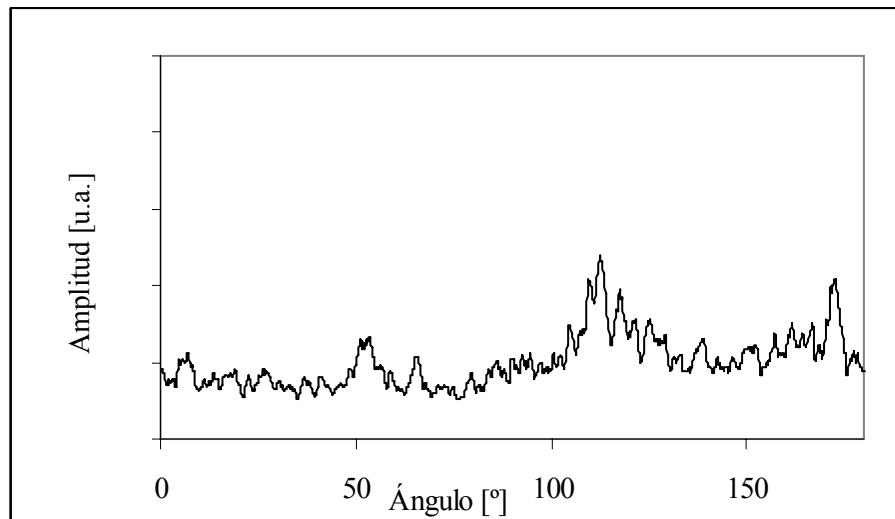


Fig. 2.b.2.8 Amplitud de la transformada de Fourier para una imagen de una *monocapa* de una muestra preparada a 4 V durante 120 minutos, con una etapa de coagulación a 32 V durante 2s.

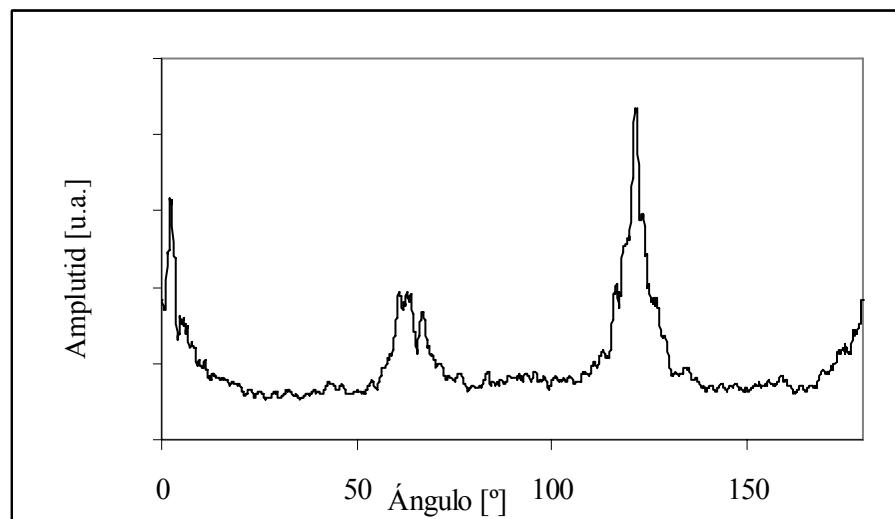


Fig. 2.b.2.9 Amplitud de la transformada de Fourier para una imagen de una *monocapa* de una muestra preparada a 4 V durante 225 minutos, con una etapa de coagulación a 32 V durante 2s.

Sin embargo, el efecto deseado del potencial no aumenta con el voltaje aplicado por encima de 4 V. En las muestras preparadas a 6 V se observan *monocapas* ordenadas

pero con dominios ligeramente menores a los encontrados a 4 V, incluso para los experimentos realizados a mayor tiempo. Parece que un voltaje de 6 V resulta excesivo para la formación de *monocapas* y esto se refleja en dos aspectos. Por un lado existe cierta tendencia a la formación *multicapa* en lugar de aumentar el área ocupada por estructuras bidimensionales y, por otro lado, la formación de las *monocapas* parece ser demasiado rápida y el tiempo insuficiente para que las partículas ocupen las posiciones más ordenadas en la estructura. En la figura 2.b.2.10 se muestran los valores de la amplitud de los picos de Fourier para una muestra preparada a 6 V durante 15 minutos (con coagulación a 32 V durante 2s).

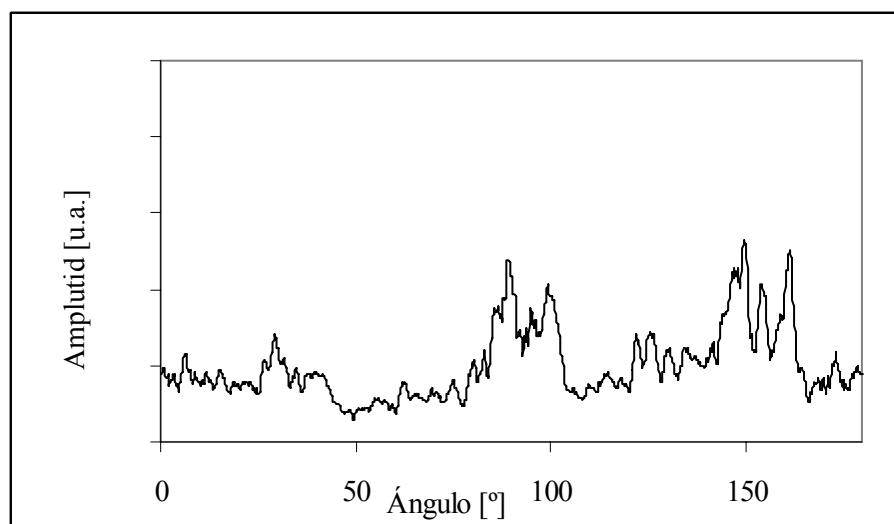


Fig. 2.b.2.10 Amplitud de la transformada de Fourier para una imagen de una *monocapa* de una muestra preparada a 6 V durante 15 minutos , con una etapa de coagulación a 32 V durante 2s.

Se observa que las esferas forman agrupaciones ordenadas y compactas pero con un número de partículas por dominio menor a la muestra a 4 V, ya que la altura de los picos es menor. Por otro lado presentan más dispersión en cuanto a las orientaciones lo que se refleja en una mayor anchura de los picos.

En el caso de voltajes mayores (8 V), parece que la transición es tan rápida que tiene un efecto negativo en la formación de las estructuras. Además, incluso para el experimento más breve, 15 minutos (con coagulación), la región de *monocapa* es muy reducida y la mayor parte del sustrato está formado por estructura tipo *multicapa*.

Las *monocapas* presentes en esta muestra no tienen un alto grado de orden, y aparecen dominios con un número reducido de partículas mezclados con regiones no ordenadas.

Como consecuencia, se observa una disminución en la amplitud de la transformada de Fourier y la ausencia de picos representativos (fig. 2.b.2.11).

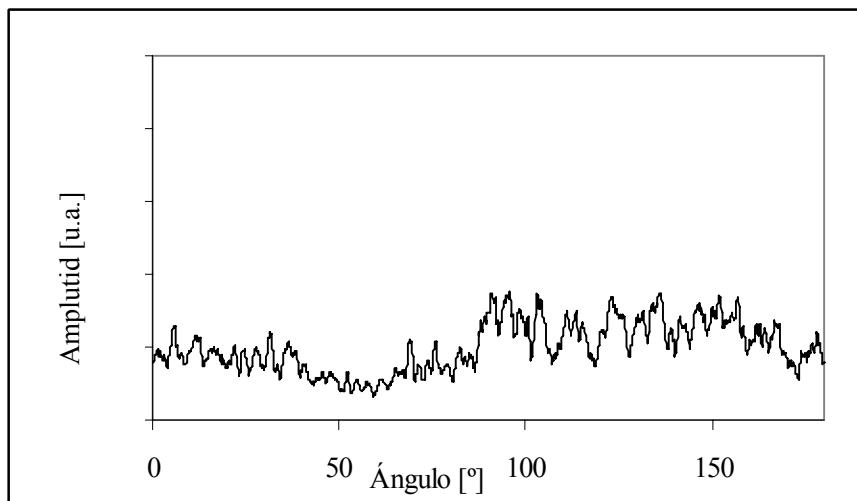


Fig. 2.b.2.11 Amplitud de la transformada de Fourier de una imagen de *monocapa* de una muestra preparada a 8 V durante 15 minutos, con una etapa de coagulación a 32 V durante 2 s.

A partir de las funciones de amplitud de los picos de Fourier se calcularon las funciones de autocorrelación de la amplitud para las distintas muestras. Esta función también es una medida de la calidad de las estructuras. En el caso de un empaquetamiento hexagonal compacto, *h.c.p.*, los modos están girados 60° y por ello debe existir un máximo teórico de la función de autocorrelación de la amplitud a ese ángulo. Los valores calculados se representan en la siguiente figura (2.b.2.12).

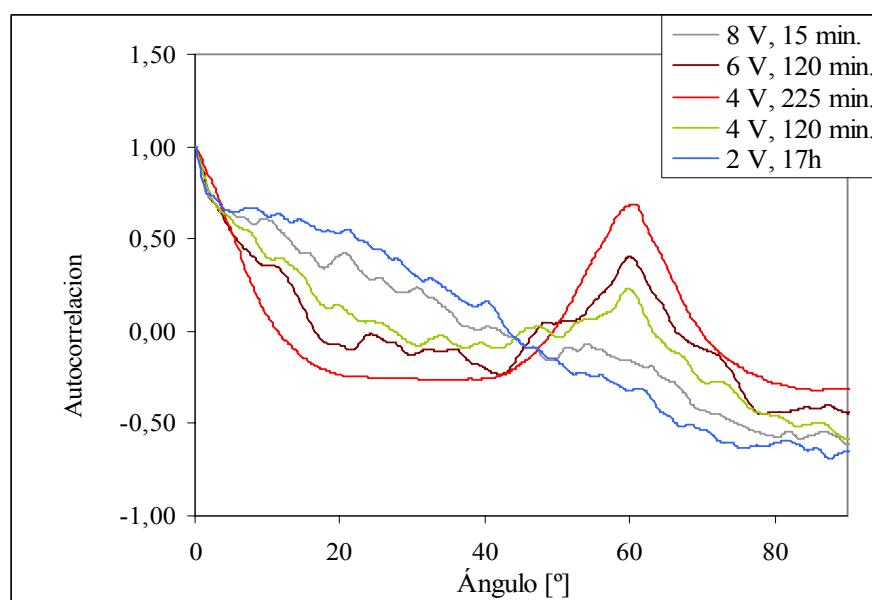


Fig. 2.b.2.12. Funciones de autocorrelación normalizadas con el valor a ángulo 0° para la amplitud de los picos de Fourier.

Se observan dos comportamientos diferentes. Por un lado, las muestras preparadas a 2 V y 8 V presentan una función de autocorrelación prácticamente monótona decreciente con el ángulo. Esta tendencia indica que los modos del ordenamiento no están correlacionados, lo que es coherente con la inexistencia de picos de Fourier bien marcados (fig. 2.b.2.7 y 2.b.2.11), resultado del bajo grado de orden que presentan estas muestras. Por otro lado, en las muestras preparadas a 4 V y 6 V la función de autocorrelación de la amplitud presenta un máximo a 60° que es resultado de la presencia de ordenamientos hexagonales compactos con tres modos girados 60° . Además, a medida que aumenta el orden de los cristales coloidales también se incrementa el valor de la función de autocorrelación a 60° . Y así, la muestra que presenta una mejor calidad respecto a esta función es la preparada a 4 V durante 225 min. A continuación, las mejores condiciones experimentales para la preparación de *monocapa* serían: 6 V con un tiempo de 15 minutos y 4 V durante 120 minutos. Aunque es necesario comentar que en éste último caso, la región ocupada por este tipo de estructura es superior a la encontrada a 6 V (15 min.).

Por otra parte, a lo largo de los ensayos se registró la intensidad de la corriente eléctrica del sistema, pero sólo fue posible determinar que el rango de los valores estaba comprendido entre $900 \mu\text{A}$ y 1 mA , al aplicar 6 V, y de $3-4 \text{ mA}$ en la coagulación a 32 V. No fue posible registrar los valores de modo más exacto ni su evolución temporal por una limitación de lectura de la fuente de alimentación.

Con esta parte del trabajo se ha comprobado que la aplicación de un campo eléctrico vertical tiene un efecto “ordenador” en los cristales coloidales en los que co-existen diferentes tipos de estructuras. Se ha determinado que existe un voltaje óptimo para la formación de estructuras tipo *monocapa* completa y ordenada. Si el voltaje es superior la transición es demasiado rápida y las partículas no ocupan posiciones ordenadas. Y si es inferior, resulta insuficiente para la formación de dominios cristalinos extensos.

2.2.-Bibliografía

- B. J. Ackerson 1990. Shear induced order of hard sphere suspensions. *Journal Physics Condensed Matter* 2, SA389-SA392.
- M. Allard, E. Sargent, E. Kumacheva, O. Kalinina 2002. Characterization of internal order of colloidal crystals by optical diffraction. *Optical and Quantum Electronics* 34, 27-36.
- R. M. Amos, J. G. Rarity, P. R. Tapster, T. J. Sherperd 2000. Fabrication of large-area face-centered-cubic hard-sphere colloidal crystals by shear alignment. *Physical Review E* 61, 2929-2935.
- J. C. Anderson, R. D. Rawling, J. M. Alexander 1990. Materials Science, 4^a edición. Stanley Thornes.
- V. J. Anderson, H. N. W. Lekkerkerker 2002. Insights into phase transition kinetics from colloid science. *Nature* 416, 811-815.
- C. Arcos, K. Kumar, W. González-Viñas, R. Sirera, K. M. Poduska, A. Yethiraj 2008, *Physical Review E*, en revisión.
- N. W. Ashcroft y N. D. Mermin 1976. Solid State Physics. Saunders College.
- V. N. Astratov, Y. A. Vlasov, O. Z. Karimov, A. A. Kaplyanskii, Y. G. Musikhin, N. A. Bert, V. N. Bogomolov, A. V. Prokofiev 1996. Photonic band gaps in 3D ordered fcc silica matrices. *Physics Letters A* 222, 349-353.
- S. Auer, D. Frenkel 2001. Supresion of crystal nucleation in polydisperse colloids due to increase of the surface free energy. *Nature* 413, 711-713.
- M. Bevan, J. A. Lewis, P. V. Braun, P. Wiltzius 2004. Structural evolution of colloidal crystals with increasing ionic strength. *Langmuir* 20, 7045-7052.
- V. Berger 1999. Photonic crystals and photonic structures. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4, 2009-2016.
- A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius 1997. Template-directed colloidal crystallization. *Nature* 385, 321-324.
- M. Böhmer 1996. In situ observation of two-dimensional clustering during electrophoretic deposition. *Langmuir* 12, 5747-5750.
- P. G. Bolhuis, D. Frenckel, S. C. Mau, D. A. Huse 1997. Entropy difference between crystal phases. *Nature*, 388, 235-237.

- F. Burmeister, C. Schäfle, B. Keilhofer, C. Bechinger, J. Boneberg, P. Leiderer 1998. From mesoscopic to nanoscopic surface structures: lithography with colloid monolayers. *Advanced Materials* 10, 495-497.
- F. Caruso 2004. *Colloids and colloid assemblies*. Ed. Wiley-VCH.
- P. M. Chaikin, T. C. Lubensky 1995. *Principles of condensed matter*, Cambridge University Press.
- V. L. Colvin 2001. From opals to optics: colloidal photonic crystals. *Material Research Society Bulletin* 26, 637-641.
- K. Dou, Z. Xu, X. J. Wang, Y. Chen, T. Collins 2003. Spectral study of colloidal photonic crystals. *Journal of Luminiscence* 102-103, 476-480.
- C. D. Dushkin, K. Nagayama, T. Miwa, P. A. Kralchevsky 1993 (1). Colored multilayers from transparent submicrometer spheres. *Langmuir* 9, 3695-3701.
- C. D. Dushkin, H. Yoshimura, K. Nagayama 1993 (2). Nucleation and growth of two-dimensional colloidal crystals. *Chemical Physics Letters* 204, 455-460.
- C. Dux, H. Versmold 1997. Light diffraction from shear ordered colloidal dispersions. *Physical Review Letters* 78, 1811-1813.
- M. S. Elliot, B. T. F. Bristol, W. C. K. Poon 1997. Direct measurement of stacking disorder in hard-sphere colloidal crystals. *Physica A*, 216-223.
- S. H. Foulger, S. Kotha, B. Sweryda-Krawiec, T. W. Baughman, J. M. Ballato, P. Jiang, D. W. Smith 2000. Robust polymer colloidal photonic bandgap structures. *Optics Letters* 25, 1300-1302.
- H. Fudouzi 2004. Fabricating high-quality opal films with uniform structure over a large area. *Journal of Colloid and Interface Science* 275, 277-283.
- L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B. R. Paulke, E. Görnitz 2002. Diffraction properties of ordered arrays of large latex particles. *Materials Science and Engineering C* 22, 233-237.
- T. Gong, D. W. M. Marr 2001. Electrically switchable colloidal ordering in confined geometries. *Langmuir* 17, 2301-2304.
- T. Gong, D. T. Wu, D. M. Marr 2002. Two-dimensional electrohydrodynamically induced colloidal phases. *Langmuir* 18, 10064-10067.
- S. A. Guelcher, Y. Solomenstev, J. L. Anderson 2000. Aggregation of pairs of particles on electrodes during electrophoretic deposition. *Power Technology* 110, 90-97.

- Y. Han 2003. Colloidal electrodynamics, electrohydrodynamics and thermodynamics in confined geometries. Tesis doctoral, Universidad de Chicago.
- S. Hayashi, Y. Kumamoto, T. Suzuki, T. Hirai 1991. Imaging by polystyrene latex particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 144, 538-547.
- K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis 1990. Existence of photonic gap in periodic dielectric structures. *Physical Review Letters* 65, 3152-3155.
- B. T. Holland, C. F. Blanford A. Stein 1998. Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids. *Science* 281, 538-540.
- J. P. Hoogeboom, D. Derkx, P. Vergeer, A. van Blaaderen 2002 (1). Stacking faults in colloidal crystals grown by sedimentation. *Journal of Chemical Physics* 117, 11320-11328.
- J. P. Hoogenboom, A. Yethiraj, A. K. van Langen-Suurling, J. Romijn, A. van Blaaderen 2002 (2). Epitaxial crystal growth of charged colloids. *Physical Review Letters* 89, 256104.
- J. P. Hoogenboom, A. K. van Langen-Suurling, J. Romijn, A. van Blaaderen 2004. Epitaxial growth of colloidal hard-sphere hcp crystal and the effects of epitaxial mismatch on crystal structure. *Physical Review E* 69, 051602.
- A. P. Hynninen, C. G. Christova, R. van Roij, A. van Blaaderen, M. Dijkstra 2006. Prediction and observation of crystal structures of oppositely charged colloids. *Physical Review Letters* 96, 13308.
- S. H. Im, O. O. Park 2002. Effect of evaporation temperature on the quality of colloids crystals at the water-air interface. *Langmuir* 18, 9642-9646.
- J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, J. N. Winn 1995. Photonic crystals: molding the flow of light. Princeton University Press.
- J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan 1997. Photonic crystals: putting a new twist on light. *Nature* 386, 143-149.
- J. D. Joannopoulos 2001. Self-assembly lights up. *Nature* 414, 257-258.
- S. John 1997. Strong localization in certain disordered dielectric superlattices. *Physical Review Letters* 58, 2486-2489.
- S. A. Johnson, P. J. Ollivier, T. E. Mallouk 1999. Ordered mesoporous polymers of tunable pore size from colloidal silica templates. *Science* 283, 963-965.

- A. A. Krokhin, L. N. Gumen, H. J. Padilla Martinez, J. Arriaga 2003. Optical frequencies of spectra of photonic crystals. *Physica E* 17, 398-401.
- G. Kumaraswamy, A. M. Dibaj, F. Caruso 2002. Photonic materials from self-assembly of “tolerant” core-shell coated colloids. *Langmuir* 18, 4150-4154.
- G. S. Lazarov, N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky 1994. Formation of two-dimensional structures from colloidal particles on fluorinated oil substrate. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 90, 2077-2083.
- J. Liu, D. A. Wetiz, B. J. Ackerson 1993. Coherent crystallography of shear-aligned crystals of hard-sphere colloids. *Physical Review E* 48, 1106-1114.
- W. Liu, W. Zhong, L. Qiu, L. Y. Lu, Y. W. Du 2006. Fabrication and magnetic behaviour of 2D ordered Fe/SiO₂ nanodots array. *European Physical Journal B* 51, 501-506.
- Y. Lu, Y. Yin, B. Gates, Y. Xia 2001. Growth of large crystals of monodispersed spherical colloids in fluidic cells fabricated using non-photolithographic methods. *Langmuir* 17, 6344-6350.
- Y. Lu, Y. Yin, Z. Y. Li, Y. Xia 2002. Colloidal crystals made of polystyrene spheroids: fabrication and structural/optical characterization. *Langmuir* 18, 7722-7727.
- S. O. Lumbson, E. W. Kaler, O. D. Velev 2004. Two-dimensional crystallization of microspheres by coplanar AC electric field. *Langmuir* 20, 2108-2116.
- S. O. Lumbson, D. M. Scott 2005. Assembly of colloidal particles into microwires using an alternating electric field. *Langmuir* 21, 4874-4880.
- S. Maenosono, C. D. Dushkin, Y. Yamaguchi, K. Nagayama, Y. Tsuji 1999. Effect of growth conditions on the structure of two-dimensional latex crystals: modelling. *Colloid and Polymer Science* 277, 1152-1161.
- R. Mayoral, J. Requena, J. S. Moya, C. López, A. Cintas, H. Míguez, F. Meseguer, L. Vázquez, M. Holgado, A. Blanco 1997. 3D Long range ordering of submicrometric SiO₂ sintered superstructures. *Advanced Materials* 9, 257-260.
- M. Megens, J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos 1999. Light sources inside photonic crystals. *Optical Society of America* 16, 1403-1408.

- Q. B. Meng, C. H Fu, Y. Einaga, Z. Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato 2002. Assembly of highly ordered three-dimensional porous structure with nanocrystalline TiO₂ semiconductors. *Chemistry of Materials* 14; 83-88.
- L. Meng, H. Wei, A. Nagel, B. J. Wiley, L. E. Scriven, D. J. Norris 2006. The role of thickness transitions in convective assembly. *Nano Letters* 6, 2249-2253.
- F. Meseguer, A. Blanco, H. Míguez, F. García-Santamaría, M. Ibisate, C. López 2002. Synthesis of inverse opal. *Colloids and Surfaces A* 202, 281-290.
- D. J. Norris, Y.A. Vlasov 2001. Chemical approaches to three-dimensional semiconductor photonic crystals. *Advanced Materials* 13, 371-376.
- G. Y. Onoda 1985. Direct observation of two-dimensional, dynamical clustering and ordering with colloids. *Physical Review Letters* 55, 226-229.
- S. H. Park, Y. Xia 1998. Macroporous membranes with highly ordered and three-dimensionally interconnected spherical pores. *Advanced Materials* 10, 1045-1046.
- S. H. Park, Y. Xia 1999. Assembly of mesoscale particles over large areas and its application in fabricating tunable optical filters. *Langmuir* 15, 266-273.
- G. Picard 1997. Fine particle 2D crystals prepared by dynamic thin laminar flow method. *Langmuir* 13, 3226-3234.
- B. G. Prevo, O. Velev 2004. Controlled, rapid deposition of structured coatings from micro and nanoparticle suspensions. *Langmuir* 20, 2099-2107.
- R. Rengarajan, D. Mittleman, C. Rich, V. Colvin 2005. Effect of disorder in the optical properties of colloidal crystals. *Physical Review E* 71, 016615.
- A. Reynolds, F. López-Tejeira, D. Cassagne, F. J. Garcia-Vidal, C. Jouanin, J. Sánchez-Dehesa 1999. Spectral properties of opal-based photonic crystals having a SiO₂ matrix. *Physical Review B* 60, 11422-11426.
- P. Richetti, J. Prost, P. Barois 1984. Two-dimensional aggregation and crystallization of a colloidal suspension of latex spheres. *Journal de Physique Lettres* 45, L1137-L1143.
- W. D. Ristenpart, I. A. Aksay, D. A. Saville 2004. Assembly of colloidal aggregates by electrohydrodynamic flow: kinetic experiments and scaling analysis. *Physical Review E* 69, 021405.
- L. Rogach, N. A. Kotov, D. S. Koktysh, J. W. Ostrander, G. A. Ragoisha 2000. Electrophoretic deposition of latex-based 3D colloidal photonic crystals: a

- technique for rapid production of high-quality opals. *Chemistry of Materials* 12, 2721-2726.
- S. G. Romanov, T. Maka, C. M. Sotomayor-Torres 2001. Diffraction of light from thin-film polymethylmethacrylate opaline photonic crystals. *Physical Review E* 63, 056603.
 - J. V. Sanders 1964. Colour of precious opal. *Nature* 204, 1151.
 - J. V. Sanders 1968. Diffraction of light by opals. *Acta Crystallographica Section A* 24, 427-434.
 - V. Shlover, L. Braginsky, H. Hofmann 2006. Materials domain structure and optical properties of colloidal photonic crystal. *Materials Science and Engineering C* 26, 142-148.
 - P. J. Sides 2001. Electrohydrodynamic particle aggregation on an electrode driven by alternating electric field normal to it. *Langmuir* 17, 5791-5800.
 - P. J. Sides 2003. Calculation of electrohydrodynamic flow around a single particle on an electrode. *Langmuir* 19, 2745-2751.
 - Y. Solomenstev, M. Böhmer, J. L. Anderson 1997. Particle clustering and pattern formation during electrophoretic deposition: a hydrodynamic model. *Langmuir* 13, 6058-6068.
 - Y. Solomenstev, S. A. Guelcher, M. Bevan, J. L. Anderson 2000. Aggregation dynamics for two particles during electrophoretic deposition under steady fields. *Langmuir* 16, 9208-9216.
 - C. M. Soukoulis 2001. Photonic crystals and light localization in the 21st century: proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Photonic Crystals and Light Localization. Kluwer Academic Publishers.
 - A. Stein 2001. Sphere templating for periodic porous solids. *Microporous and Mesoporous Materials* 44-45, 227-239.
 - A. Stein, R. C. Schroden 2001. Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: materials for photonics and beyond. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 5, 553-564.
 - I. I. Tarhan, G. H. Watson 1996. Photonic band structure of f.c.c. colloidal crystals. *Physical Review Letters* 76, 315-318.

- S. Tarimala, S. R. Ranabothu, J. P. Vernetti, L. L. Dai 2004. Mobility and in situ aggregation of charged microparticles at oil-water interfaces. *Langmuir* 20, 5171-5173.
- M. Trau, D. A. Saville, I. A. Aksay 1996. Field-induced layering of colloidal crystals. *Science* 272, 706-709.
- M. Trau, D. A. Saville, I. A. Aksay 1997. Assembly of colloidal crystals at electrode interfaces. *Langmuir* 13, 6375-6381.
- O. D. Velev, K. Furusawa, K. Nagayama 1996 (1). Assembly of latex particles by using emulsion droplets as templates. 1. Microstructured hollow spheres. *Langmuir* 12, 2374-2384.
- O. D. Velev, K. Furusawa, K. Nagayama 1996 (2). Assembly of latex particles by using emulsion droplets as templates. 2. Ball-like and composite aggregates. *Langmuir* 12, 2385-2391.
- O. D. Velev, K. Nagayama 1997. Assembly of latex particles by using emulsion droplets as templates. 3. Reverse (water in oil) system. *Langmuir* 13, 1856-1859.
- O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff 1998. Microstructured porous silica obtained via colloidal crystal templates. *Chemistry of Materials* 10, 3597-3602.
- O. D. Velev, A. M. Lenhoff, E. W. Kaler 2000. A class of microstructured particles through colloidal crystallization. *Science* 287, 2240-2243.
- O. Vickreva, O. Kalinina, E. Kumacheva 2000. Colloid crystal growth under oscillatory shear. *Advanced Materials* 12, 110-112.
- Y. Vlasov, V. N. Astratov, A. V. Baryshev, A. A. Kaplanskii, O. Z. Karimov, M. F. Limonov 2000. Manifestation of intrinsic defects in optical properties of self-organized opal photonic crystals. *Physical Review E*, 61, 5784-5793.
- Y. A. Vlasov, X. Z. Bo, J. C. Sturm, D. J. Norris 2001. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. *Nature* 414, 289-293.
- L. Vogelaar, W. Nijdam, H. A. G. M. van Wolfere, R. M. de Ridder, F. B. Segerink, E. Flück, L. Kuipers, N. F. van Hulst 2001. Large area photonic crystal slabs for visible light with waveguiding defect structures: fabrication with focused ion beam assisted laser interference lithography. *Advanced Materials* 13, 1551-1554.

- J. E. G. J. Wijhoven, W. L. Vos 1998. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania. *Science* 281, 802.
- M. Winzer, M. Kleiber, N. Dix, R. Wiesendanger 1996. Fabrication of nano-dot- and nano-ring-arrays by nanosphere lithography. *Applied Physics A* 63, 617-619.
- L. V. Woodcock 1997. Entropy difference between the face-centred cubic and the hexagonal close-packed crystal structures. *Nature* 385, 141-143.
- Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu 2000. Monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications. *Advanced Materials* 12, 693-713.
- Y. Xia 2001. Photonic crystals. *Advanced Materials* 13, 369.
- E. Yablonovitch 1987. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Physical Review Letters* 58, 2059-2062.
- E. Yablonovitch 1994. Photonic crystals. *Journal of Modern Optics* 41, 173-194.
- E. Yablonovitch 1999. Liquid versus crystals. *Nature* 401, 539-541.
- H. Yan, C. F. Blandford, B. T. Holland, W. H. Smyrl, A. Stein 2000. General synthesis of periodic macroporous solids by templated salt precipitation and chemical conversion. *Chemistry of Materials* 12, 1134-1141.
- Y. H. Ye, S. Badilescu, V. V. Truong 2002. Large-scale ordered macroporous SiO₂ thin films by a template-directed method. *Applied Physics Letters* 81, 616-618.
- S. R. Yeh, M. Seul, B. I. Shraiman 1997. Assembly of ordered colloidal aggregates by electric-field-induced flow. *Nature* 386, 57-59.
- A. Yethiraj, A. Wouterse, B. Groh, A. van Blaaderen 2004 (1). Nature of an electric-field-induced colloidal martensitic transition. *Physical Review Letters* 92, 058301.
- A. Yethiraj, J. H. J. Thijssen, A. Wouterse, A. van Blaaderen 2004 (2). Large-area electric-field-induced colloidal single crystals for photonic applications. *Advanced Materials* 16, 596-600.
- G. R. Yi, J. H. Moon, S. M. Yang 2001. Ordered macroporous particles by colloidal templating. *Chemistry of Materials* 13, 2613-2618.
- M. Yoldi, W. González-Viñas, M.C. Arcos, R. Sirera 2006. Electrophoretic deposition of colloidal crystals assisted by hydrodynamic flows. *Journal of Material Science* 41, 2965-2969.

- A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Ralchenko 1998. Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths. *Science* 282, 897-901.
- S. Y. Zhao, S. B. Lei, S. H. Chen, H. Y. Ma, S. I. Wang 2000. Assembly of two-dimensional ordered monolayers of nanoparticles by electrophoretic deposition. *Colloid Polymer Science* 278, 682-686.

Capítulo 3



Ordenación por electroforesis y deposición vertical.

3.1.-Introducción

En este capítulo del trabajo se va a estudiar otro procedimiento de ordenación para la preparación de cristales coloidales. En vista de los resultados obtenidos con la aplicación de un campo eléctrico vertical se planteó la posibilidad de combinar la electroforesis con otro método de ordenación, concretamente el de evaporación. La conjunción de ambos métodos supone una novedad en el campo de la cristalización coloidal y ofrece algunas ventajas experimentales.

El método de evaporación es uno de los procedimientos seguidos para la preparación de cristales coloidales. Cuando la evaporación tiene lugar sobre sustratos colocados verticalmente o con una ligera inclinación el método se denomina deposición vertical (*vertical deposition*). Existen numerosos trabajos que estudian la deposición vertical como método de cristalización coloidal. Este procedimiento se basa en la ordenación a través de fuerzas capilares laterales como resultado de la evaporación del medio de dispersión, que con frecuencia es agua (A. S. Dimitrov y col. 1996, P. Jiang y col. 1999, L. M. Goldenberg y col. 2002, S. L. Kuai y col. 2004, B. Prevo y col. 2004). Las fuerzas capilares laterales surgen cuando hay una deformación de la superficie de un líquido debido a la presencia de partículas. Pueden ser de flotación o de inmersión. En el primer caso las partículas se encuentran flotando en el fluido y la deformación se debe al efecto de la gravedad y al empuje. En el segundo caso, las partículas se encuentran inmersas parcialmente en una fina capa de fluido y la deformación se debe a propiedades superficiales como la tensión superficial. Los parámetros más importantes en este segundo caso son el ángulo de contacto, α , y la posición de la línea de contacto (P. A. Kralchevsky y col. 1994). En los procesos de deposición vertical las fuerzas capilares

laterales relevantes son de inmersión. El proceso de preparación de estructuras, especialmente bidimensionales por deposición vertical se suele dividir en dos etapas (P. A. Kralchevsky y col. 2001).

En una primera etapa, la capa de fluido en la que se encuentran las partículas sufre un estrechamiento debido a la evaporación y cuando su espesor es del orden del tamaño de las partículas, las fuerzas capilares de inmersión sobre éstas generan los núcleos de cristalización. En una segunda etapa tiene lugar la adición de más partículas como consecuencia del flujo convectivo del líquido y de las partículas causado por la evaporación del agua.

En esta situación, durante la deposición vertical la capa de líquido que “moja” al sustrato se va estrechando hasta tener un espesor, h_0 , del orden del tamaño de las partículas. Su presencia provoca una distorsión en la superficie del líquido y las fuerzas capilares de inmersión provocan el acercamiento de las partículas hasta formar un núcleo de cristalización. Debido a la evaporación (fig. 3.1.1) se genera un flujo de agua, j_w , y de partículas, j_p , que se van añadiendo y así el cristal coloidal va creciendo. Las fuerzas capilares atractivas hacen que las partículas se acerquen unas a otras y tienen una función “ordenadora” en determinadas condiciones.

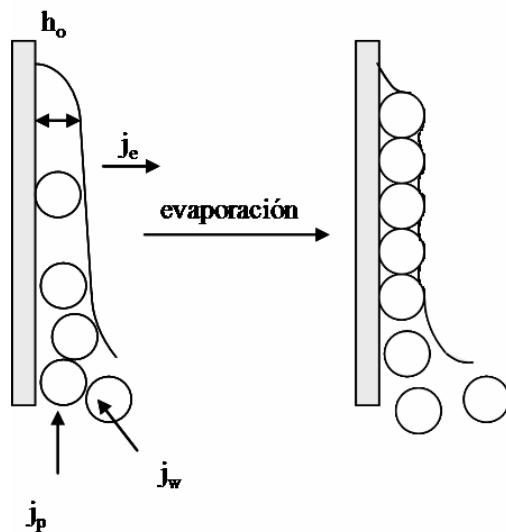


Fig. 3.1.1 Esquema propuesto por Nagayama para el proceso de evaporación en deposición vertical.

Dimitrov y Nagayama (A. S. Dimitrov y col. 1995 y 1996) han estudiado este proceso mediante un dispositivo experimental con el que desplazaban el sustrato verticalmente hacia arriba y así podían obtener principalmente monocapas. También desarrollaron una

expresión para calcular el número de capas en función de los parámetros experimentales.

Existen algunas aproximaciones teóricas que dan cuenta de la magnitud de las fuerzas laterales capilares de inmersión. Sin embargo, no es sencillo encontrar una expresión matemática para estas fuerzas, responsables del “ensamblaje” de las partículas coloidales. Las propiedades del fluido, así como las características de las partículas y la geometría del sistema hacen que el número de variables a considerar sea numeroso. Una de las aproximaciones empleadas (P. A. Kralchevsky y col. 2001) establece que la fuerza lateral capilar es proporcional a la tensión superficial y al radio de las partículas, entre otros factores. Se puede decir que estas fuerzas son significativas a partir de un tamaño de partícula de 2 nm, por tanto, también en nuestro caso puesto que las esferas que se van a emplear poseen un diámetro en torno a 1 μm .

Son varios los grupos de investigación que utilizan el método de “ordenamiento convectivo” sobre vidrio en reposo para obtener cristales coloidales tanto de una capa como de un número elevado de ellas (P. Jiang y col. 1999, L. M. Goldenberg y col. 2002).

Las partículas coloidales que se emplean tienen un diámetro comprendido entre los 80 nm y los 2.8 μm . Asimismo, se han preparado estructuras con un número elevado de capas intercalando procesos de deposición vertical y secado (P. Jiang y col. 1999). Incluso pueden obtenerse cristales coloidales con un número de capas variable en función de las condiciones experimentales (J. Li y col. 2006). Los ordenamientos obtenidos en la mayoría de los casos son cúbicos centrados en las caras, *f.c.c.* (*face-centered cubic*), con el plano (111) paralelo a la superficie del sustrato. Aunque es posible hallar áreas ordenadas grandes en general, las estructuras son policristalinas y pueden encontrarse defectos tales como dislocaciones y vacantes (B. Prevo y col. 2004). Otras variantes del método combinan la deposición vertical con la adición de dispersión (Z. Zhou y col. 2004 y 2005) durante los experimentos, lo que minimiza los problemas de sedimentación y el efecto del gradiente de concentración a lo largo del ensayo. Del mismo modo, otros investigadores han incorporado a la técnica un movimiento oscilatorio (P. Nozar y col. 2003) para mejorar la ordenación, incluso han aplicado calor (S. Wong y col. 2003) en los experimentos para dirigir los flujos convectivos originados por la evaporación del fluido.

En este trabajo, a las fuerzas capilares de inmersión se une la fuerza eléctrica que resulta de aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos, actuando uno de ellos también como sustrato para la deposición vertical. Como hipótesis de partida se considera que la acción de la fuerza eléctrica hará que las esferas se encuentren más cerca del sustrato que actúa como electrodo. Asimismo, se piensa que el movimiento lateral que se genera sobre las partículas (capítulo 2) tendrá un efecto ordenador al acercar unas a otras para formar los dominios cristalinos.

Por lo general, en los experimentos de deposición vertical se han empleado principalmente sustratos de vidrio así como sustratos “plantilla” (Y. H. Ye y col. 2001 (1), C. A. Fustin y col. 2004) de varios tipos. En nuestro caso el sustrato utilizado es un vidrio recubierto de óxido de indio y estaño, *indium tin oxide*, *ITO*, que lo hace conductor. El uso de este tipo de sustratos en deposición vertical supone una novedad y hace posible que en otras etapas puedan utilizarse técnicas como la electrodeposición. En el transcurso de los experimentos de electroforesis-evaporación se aplicará a la dispersión un campo eléctrico horizontal y se estudiará la influencia conjunta del campo eléctrico y de la evaporación en el proceso de cristalización.

3.2.-Material y método

Según la bibliografía consultada, los parámetros experimentales más relevantes en la deposición vertical son el tamaño de las partículas, la concentración de la dispersión coloidal, la temperatura, la humedad y la inclinación del sustrato. Los experimentos se realizaron a concentración, temperatura, humedad e inclinación constantes y se estudió el efecto del voltaje en las estructuras obtenidas.

En estos ensayos se utilizaron dos tipos de partículas coloidales preparadas por miembros del grupo investigador mediante polimerización en emulsión con persulfato de potasio como iniciador. En primer lugar, se emplearon esferas de poliestireno con un tamaño de 1180 nm, un porcentaje de polidispersidad del 4.7% y una densidad de carga superficial de $-8.92 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Se trataba de partículas hidrófobas y su estabilidad radicaba en la densidad de carga superficial. En segundo lugar se utilizaron partículas del tipo “core-shell”, con un núcleo de poliestireno y un recubrimiento de EPMA (metacrilato de 2,3-epoxipropilo), con un diámetro de 1280 nm y un porcentaje de

polidispersidad del 2.9%. En este caso la densidad de carga superficial era de $-6.29 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, se trataba de partículas con una superficie hidrófila.

Las dispersiones de partida tenían una concentración del 3.58% (p/p) en el caso de las partículas sin recubrimiento (hidrófobas) y del 3.62% (p/p) en el caso de las partículas recubiertas (hidrófilas). Se tomaron 280 μL y 275 μL , respectivamente, y se diluyeron con agua ultrapura ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) hasta los 2 mL, resultando una concentración aproximada del 0.5% (p/v).

Se contempló la posibilidad de utilizar como medio de dispersión una mezcla agua-etanol para que la evaporación fuese más rápida, pero se observó por microscopía óptica que el recubrimiento de EPMA se hinchaba por lo que se descartó su uso como medio de dispersión.

Como ya se ha indicado, los sustratos conductores utilizados en los experimentos fueron de vidrio recubierto de *ITO* (Visiontek), con unas dimensiones de 17 mm x 18 mm x 1.1 mm y una resistividad superficial de $12 \Omega\cdot\text{sq}^{-1}$. Se trata de sustratos transparentes, lo que permite realizar un seguimiento *in situ* del proceso así como visualizar los cristales coloidales por microscopía óptica de transmisión

En estos ensayos que combinan la evaporación con la electroforesis, las propiedades de “mojado” son determinantes. En consecuencia, los procesos de limpieza de los sustratos son muy importantes. En la bibliografía se pueden encontrar algunos trabajos sobre el lavado de sustratos de *ITO* (T. Zyung y col. 1996, S. K. So y col. 1999, J. S. Kim y col. 1999 y 2000, C. Donley y col. 2002, Z. Zhong y col. 2003) en los que se estudia su influencia en el ángulo de contacto. Este parámetro puede servir como referencia para saber si un líquido “moja” una superficie ya que un menor ángulo de contacto líquido-sustrato es indicativo de un mejor “mojado”. A menudo se pueden encontrar restos orgánicos procedentes del procesado del sustrato que aumentan el ángulo de contacto y que es necesario retirar. El ángulo de contacto, θ , se puede relacionar con las tensiones interfaciales sólido-líquido (γ_{SL}), gas-líquido (γ_{GL}) y sólido-gas (γ_{SG}) por medio de la siguiente expresión:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos\theta \quad [3.2.1]$$

Por otro lado, la medida del ángulo de contacto se puede hacer de modo estático o dinámico. Si se hace de esta última forma y la superficie presenta cierta heterogeneidad es posible obtener los ángulos de contacto de avance y de retroceso de una gota (E. L. Decker y col. 1999), que normalmente difieren. Esta diferencia se conoce como “histéresis” del ángulo de contacto (J. S. Kim y col. 2000).

En la bibliografía se ha estudiado el efecto de distintos tratamientos de limpieza en los valores del ángulo de contacto medidos por ambos métodos. Los tratamientos de limpieza son diversos:

- Lavado con acetona e isopropanol en ultrasonidos.
- Tratamiento con agua regia: ácido nítrico (HNO_3 70%), ácido clorhídrico (HCl 37%) y agua destilada en una relación de volúmenes 1:3:20.
- Lavado con protocolo RCA (sección SC1), hidróxido de amonio (NH_4OH), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y agua ultrapura en una relación de volúmenes 1:4:20.
- Uso de plasma de argón.
- Uso de plasma de oxígeno.

Si el líquido que va a mojar el sustrato de *ITO* es agua, los distintos métodos de lavado expuestos disminuyen el ángulo de contacto, excepto el tratamiento con agua regia y mediante plasma de argón. El empleo de plasma de oxígeno produce la mayor reducción del ángulo de contacto. Sin embargo, en este trabajo nos decantamos por el protocolo RCA debido a su sencillez y por ser el más utilizado en la bibliografía.

El protocolo RCA empezó a utilizarse en el lavado de sustratos de silicio para el procesado de semiconductores (W. Kern y col. 1970) e incluye tres lavados. El primero de ellos (denominado SC1) consiste en un lavado con peróxido de hidrógeno, hidróxido de amonio y agua ultrapura, las proporciones varían entre los autores, aunque normalmente se utiliza la relación de volúmenes 1:1:5 a 70 °C. Con este lavado se eliminan los contaminantes orgánicos y algunos metales de los sustratos. Es el lavado más utilizado por los investigadores. El segundo de ellos (denominado SC2) incluye un lavado con una mezcla de peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico y agua ultrapura en una relación de volúmenes 1:1:6. En este caso, se suprimen los metales pesados. Si el sustrato es de silicio, también se sugiere un tercer lavado con ácido fluorhídrico para eliminar óxidos como el dióxido de silicio. Este protocolo (SC1 y SC2), también

llamado *hidrofilización*, ha sido igualmente empleado en el lavado de vidrio (L. M. Goldenberg y col. 2002, G. Lessard 2003) y silicio (Y. Bertholet 2006). Cabe destacar que existen variantes con otras relaciones entre los volúmenes de los reactivos y otras temperaturas.

En nuestro caso, antes de cada ensayo los sustratos de *ITO* fueron lavados en ultrasonidos a 67 °C durante 30 minutos en una mezcla de peróxido de hidrógeno al 30% (Panreac, PA), hidróxido de amonio al 25% (Panreac, PA) y agua ultrapura (18.2 MΩ·cm) con una relación de volúmenes de 1:1:5. Tras este lavado fueron aclarados abundantemente con agua ultrapura y secados en una corriente de nitrógeno.

En lo que respecta a la temperatura de evaporación, los experimentos publicados se han llevado a cabo en un rango amplio. Pueden encontrarse tanto trabajos realizados a 20-25 °C (C.D. Dushkin y col. 1999, P. Jiang y col. 1999, H. Cong y col. 2003, B. Prevo y col. 2004) como a mayores temperaturas, por ejemplo, entre 45 °C y 80 °C (Y. H. Ye y col. 2001 (2), L. M. Goldenberg y col. 2003, S. L. Kuai y col. 2004, Y. W. Chung y col. 2006, M. Yoldi y col. 2007). La temperatura puede escogerse en función del diámetro de las partículas. Así, los experimentos con partículas con un diámetro inferior a 500 nm se pueden realizar a temperatura ambiente, en cambio con partículas mayores se escogen temperaturas más elevadas para minimizar la sedimentación.

En nuestro trabajo se monitorizó la temperatura durante cada ensayo. Los valores se registraron con dos termopares, uno de ellos sumergido en la dispersión coloidal en la región más lejana y separada de los electrodos (para evitar la distorsión del sistema de electroforesis-evaporación) y otro situado junto a la celda de electroforesis. También se empleó un tercer elemento que consistía en un medidor de temperaturas por infrarrojo (Ω 0536-T-140F) orientado hacia la dispersión coloidal. Los datos de temperatura de los tres dispositivos se registraron cada minuto durante todo el experimento con un equipo de adquisición de datos (Fluke Hydra). La temperatura media de los experimentos fue de 50.1 °C, con un coeficiente de variación de 1.1%. Se trata de una temperatura intermedia para reducir el efecto de la sedimentación de las partículas y favorecer la evaporación. No fue posible aplicar temperaturas mayores debido a la baja estabilidad

térmica del material (Delrin^{©♦}) con el que fue construida la celda de electroforesis-evaporación. Se realizaron algunos ensayos utilizando una bombilla de infrarrojo, pero resultaba difícil controlar la temperatura y que los experimentos fuesen reproducibles, por lo que se planteó la posibilidad de utilizar una estufa (JP Selecta Digitheat). En ella se colocó una puerta transparente de polimetacrilato de metilo (PMMA) que hizo posible el seguimiento visual de los experimentos.

La humedad estuvo determinada por la temperatura y el ambiente de la estufa, que siempre permaneció encendida y cerrada. Se midió con un termohigrómetro en un punto cercano a la dispersión coloidal y fue aproximadamente de un 7% en todos los ensayos. Se siguió el mismo procedimiento en todos los experimentos por lo que se supuso invariante en los diferentes ensayos.

Una humedad tan baja favoreció también la evaporación del medio de dispersión y así la duración aproximada de los ensayos fue de 250 minutos, en lugar de días como en otros trabajos publicados. Algunos grupos investigadores han estudiado la influencia de la humedad en los cristales coloidales realizando los experimentos con valores de 20%, 80% y 90% (S. L. Kuai y col. 2004) con partículas de 150 nm y también con partículas de 300 nm (Y. W. Chung y col. 2006).

Respecto a la inclinación del sustrato, los trabajos publicados hablan de ninguna o “cierta inclinación” (L. M. Goldenberg y col. 2002, H. Cong y col. 2003). En nuestro caso se realizaron algunos ensayos previos con una inclinación baja y con la máxima permitida por el dispositivo experimental y se observó que en el primer caso la cantidad de partículas depositadas sobre el sustrato era muy pequeña, por lo que se optó por utilizar la mayor inclinación posible, un ángulo de 4.8°, que fue medido con un inclinómetro (Solatronic EN17). Algunos autores han relacionado el ángulo de inclinación del sustrato con el espesor de los cristales coloidales (S. H. Im y col. 2003).

La celda de electroforesis-evaporación estaba fabricada con Delrin[©] y constaba de un recipiente central y dos partes móviles laterales que permitían colocar los sustratos perpendiculares (fig. 3.2.1) respecto al fondo de la celda.

♦ Se trata de una resina acetálica comercial.

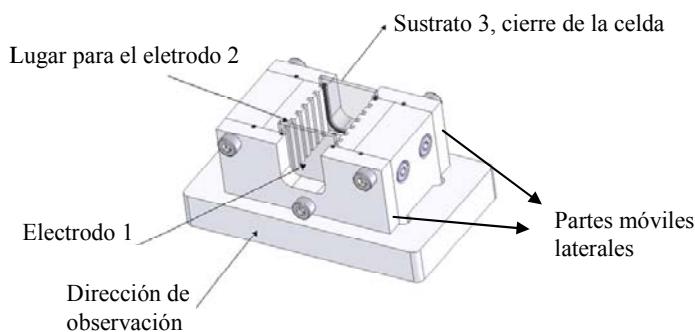


Fig. 3.2.1 Esquema del dispositivo experimental

En cada experimento se utilizaban tres sustratos de *ITO*: el primero de ellos, denominado electrodo 1, era el sustrato sobre el que se depositaba el cristal coloidal. El segundo, denominado electrodo 2, que no se muestra en la figura para mayor claridad, se colocaba a la distancia deseada del electrodo 1, utilizando los canales. Por último, el sustrato 3, también de *ITO*, cerraba la celda. La separación entre los electrodos 1 y 2 fue de 2 mm.

Se utilizó una fuente de alimentación programable Hewlett Packart E3631A para generar una diferencia de potencial entre dichos electrodos que producía un campo eléctrico horizontal. Los voltajes aplicados a las partículas recubiertas fueron de 2, 1.75, 1.50, 1.25, 1.00, 0.75, 0.50, 0.25, 0.10, 0.05, -0.25, -0.50 y -1.00 V. También se realizaron experimentos sin aplicar voltaje. En los experimentos realizados con las partículas no recubiertas los voltajes empleados fueron de 1.50, 1.25, 1.00, 0.50, 0, -0.50 y -1.00 V.

En todos los casos en los que se aplicó voltaje se depositó una pequeña cantidad de pintura de plata (Trace Tech.) en ambos electrodos para asegurar un contacto eléctrico robusto. Tras unos minutos de secado se comprobó la existencia de conducción eléctrica con un multímetro (DT830B).

Para estudiar la cristalización coloidal dirigida por electroforesis-evaporación se realizó un seguimiento “in-situ” de la posición de la línea de contacto de la dispersión coloidal. Para ello, se colocó un LED rojo encima de la celda, que permanecía encendido durante todo el proceso y conectado a una fuente de alimentación (Thurlby Thandar Inst. PL154). El seguimiento de la línea de contacto se realizó con una cámara (Pixelink PL

A741) provista de un objetivo (Nikon Aspherical) que tomaba imágenes del sistema cada dos minutos (fig. 3.2.2).

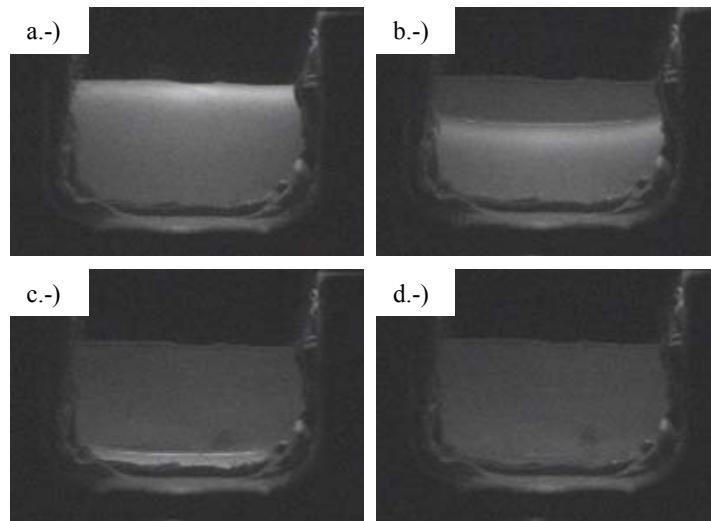


Fig. 3.2.2 Ejemplo del seguimiento de un experimento a 1.5 V con fotografías tomadas en distintos tiempos: a.-) 1 min., b.-) 212 min., c.-) 266 min. y d.-) experimento ya finalizado.

El procedimiento que se siguió en todos los casos fue el mismo. La estufa permanecía siempre encendida, con una temperatura nominal de 55 °C. La celda de electroforesis se guardaba en la estufa para que se mantuviera a la misma temperatura. Se realizaba la hidrofilización de los sustratos y a continuación se depositaba la pintura de plata. Una vez seca, los sustratos se colocaban en la celda para lo que ésta se sacaba de la estufa y se colocaba bajo una bombilla de infrarrojo para evitar su enfriamiento. Una vez colocados los sustratos y los contactos eléctricos, la celda se introducía de nuevo en la estufa hasta alcanzar la temperatura deseada. A continuación se calentaba la dispersión en un baño termostatizado (Grant) hasta unos 55 °C. Una vez caliente se depositaba la dispersión en la celda con una micropipeta. A continuación se iniciaba la captura de imágenes con la cámara cada 2 minutos.

Una vez finalizado el experimento, es decir, cuando todo el medio de dispersión se había evaporado, se retiraba la celda de la estufa, se desmontaba y se guardaban los sustratos hasta su caracterización.

Las imágenes recogidas se convertían a formato BMP con un programa informático y se analizaban con una rutina en el programa Octave. Con esta rutina informática se obtuvo la posición de la línea de contacto de la suspensión coloidal cada dos minutos. Así, se pudo calcular la velocidad de la línea de contacto o en otras palabras, el ritmo de

evaporación durante cada experimento y relacionarlo con las estructuras formadas a los diferentes voltajes.

Para determinar la influencia del voltaje en los cristales coloidales se analizaron las muestras por microscopía tanto óptica de transmisión como electrónica de barrido. En el primer caso, se empleó un microscopio óptico (Olympus BX50F4) con una cámara acoplada (JVC TK-1281) y se tomaron imágenes del aspecto general de las muestras a 20 aumentos. Se visualizaron depósitos tanto de *multicapa* como de *monocapa* compacta y *monocapa* no compacta o incompleta. Además, en el primer caso, se determinó su anchura en las imágenes tomadas a 20 aumentos con un programa informático y se relacionó con el voltaje aplicado.

También se tomaron micrografías de las agrupaciones formadas por las partículas coloidales a 400 aumentos en diversos puntos, situados a lo largo de una línea de observación (fig. 3.2.2) cada 0.5 mm. Con las imágenes obtenidas se determinó el grado de orden y el número medio de esferas por dominio cuando se encontró estructura tipo *monocapa*. Las muestras también se visualizaron por microscopía electrónica de barrido, SEM, (Siemens XL 30 CP ó Hitachi S570) en el caso de *multicapa* para observar la capa superior de las estructuras formadas.

En el caso de las muestras preparadas con partículas recubiertas se obtuvieron igualmente los patrones de difracción de luz visible con un láser He-Ne (con una longitud de onda de 632.8 nm) cada 0.5 mm a lo largo de la dirección vertical central del sustrato (fig. 3.2.3). Las imágenes se recogieron con una cámara digital estándar.

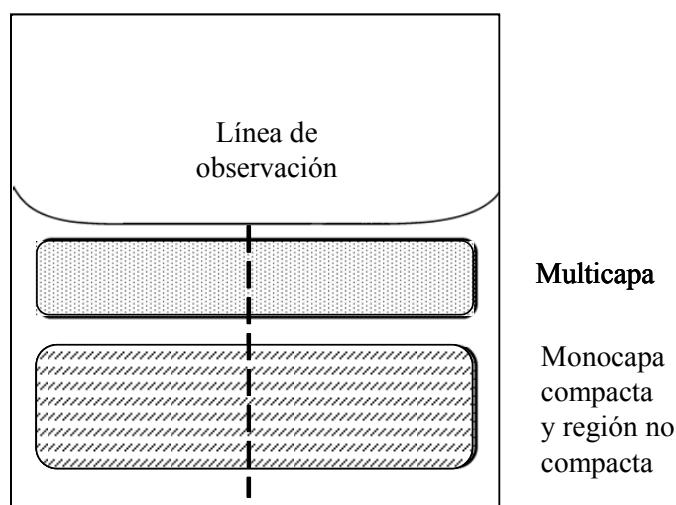


Fig. 3.2.3 Línea de observación seguida en la caracterización por microscopía y por difracción.

3.3.-Resultados y discusión

A continuación se exponen los resultados obtenidos tras la realización de los experimentos de electroforesis combinada con evaporación a distintos voltajes y con ambos tipos de esferas.

En los experimentos realizados con los voltajes más elevados (2.0 V y 1.75 V) se observaron flujos hidrodinámicos de gran intensidad como consecuencia del campo eléctrico (fig. 3.3.1).

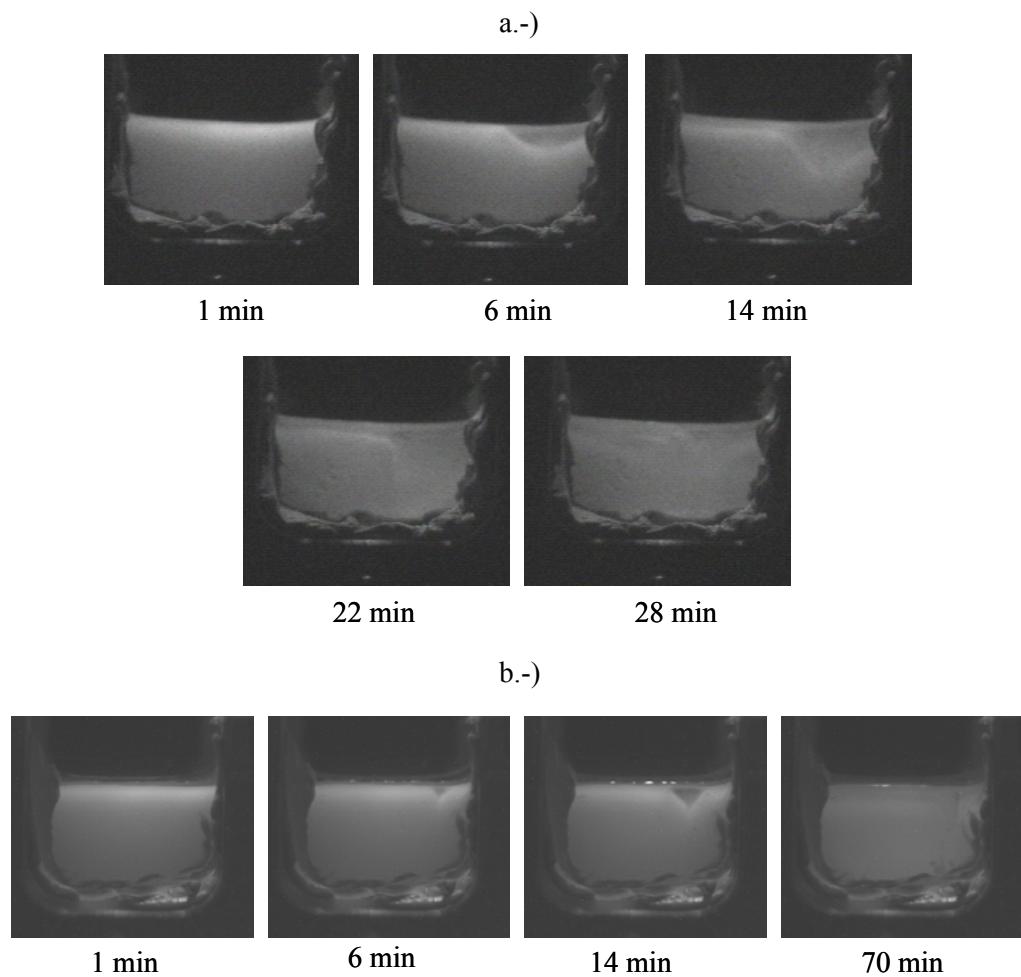


Fig. 3.3.1 Imágenes de la dispersión y el sustrato de las muestras preparadas con: a.-) 2V, y b.-) 1.75 V durante la electroforesis-evaporación a diferentes tiempos.

Las imágenes de microscopía óptica obtenidas en estas muestras ponen de manifiesto que el movimiento del fluido ha impedido que las esferas se depositen sobre el sustrato, ya que la cantidad de depósito es menor a lo que cabría esperar con voltajes altos. Por tanto, en estas muestras se obtienen estructuras no comparables con el resto.

Por otro lado, con las imágenes capturadas fue posible determinar el valor de la altura del menisco de nuestro medio de dispersión (agua ultrapura) en estos ensayos, que fue de 0.62 mm, valor del mismo orden al propuesto por otros autores (A. S. Dimitrov y col. 1995).

3.3.1.-Ritmos de evaporación

Por medio de las imágenes capturadas durante cada experimento se analizó el movimiento de la línea de contacto y se determinó su posición cada dos minutos así como la tasa de cambio o ritmo de evaporación instantáneo. También se calculó el ritmo de evaporación medio a lo largo de todo el experimento (fig. 3.3.1.1).

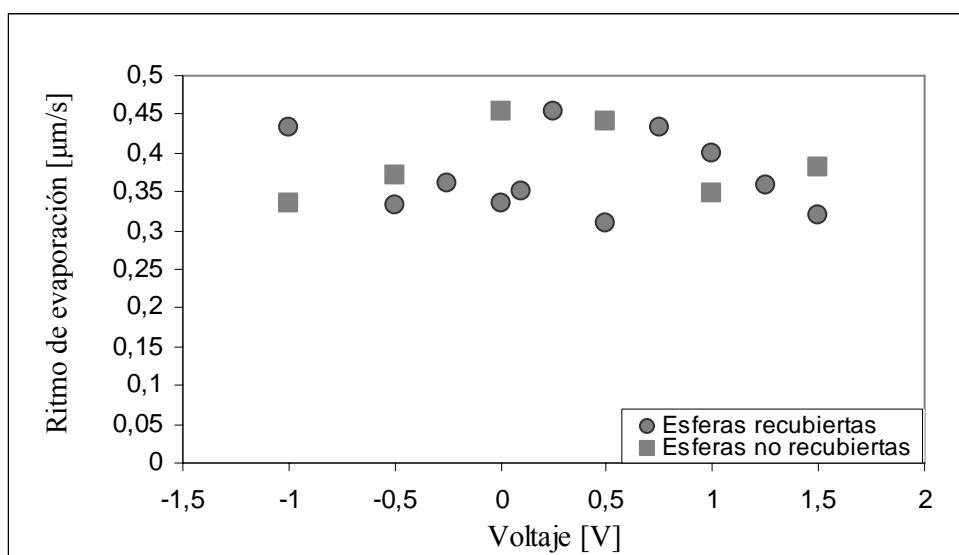


Fig. 3.3.1.1 Ritmo medio de evaporación.

No se observa una relación entre el ritmo medio de evaporación y el voltaje aplicado, ya que los valores son parecidos entre muestras preparadas con diferente potencial y con diferente tipo de partícula. Al promediar los valores entre los experimentos realizados con diferentes voltajes se obtuvo un valor del ritmo de $0.37 \mu\text{m/s}$, con una desviación estándar de $0.05 \mu\text{m/s}$ en el caso de las partículas recubiertas. Para las esferas sin recubrimiento, el ritmo medio entre los distintos voltajes fue de $0.38 \mu\text{m/s}$ y la desviación estándar de $0.05 \mu\text{m/s}$. En ambos casos los valores coinciden dentro del error experimental. Es lógico este comportamiento ya que el ritmo de evaporación depende de la temperatura y la humedad y ambos parámetros han sido los mismos en los distintos ensayos. Es necesario comentar que fue necesario sellar la celda de

electroforesis-evaporación y este sellado tapaba parcialmente el sustrato, por lo que no fue posible observar la línea de contacto durante el mismo tiempo en todos los experimentos. Por tanto, en el cálculo del ritmo de evaporación de algunos experimentos se ha contado con un número inferior de puntos.

Con el fin de estudiar con mayor profundidad el comportamiento de la línea de contacto durante el experimento, se analizó más detenidamente su movimiento y se calculó la tasa de cambio o el ritmo de evaporación promedio cada 10 minutos de ensayo. El comportamiento que presentan todas las muestras sigue el patrón de la figura 3.3.1.2.

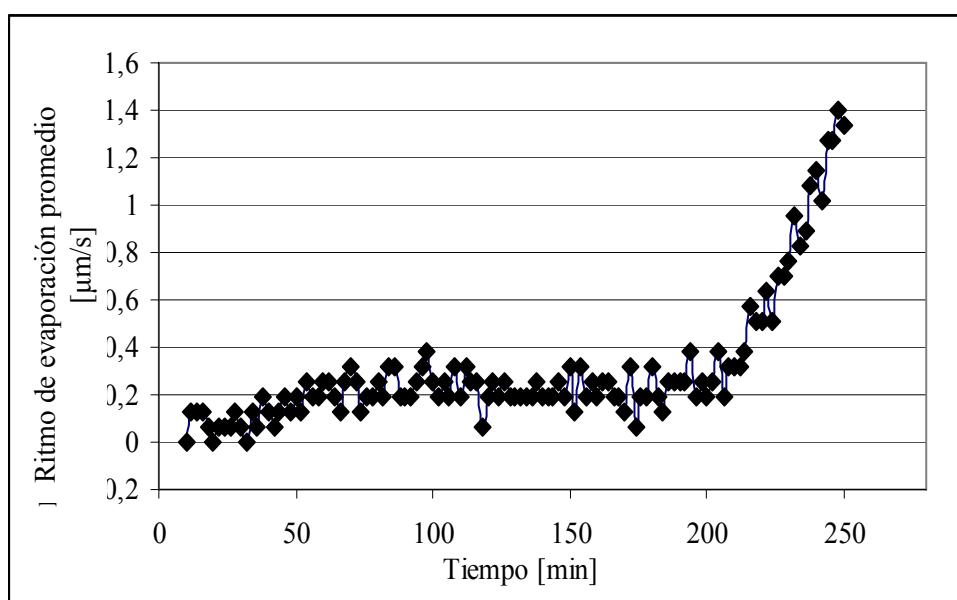


Fig. 3.3.1.2 Representación del ritmo promedio de evaporación promediado cada 10 minutos, muestra preparada a 1.00 V.

Se observa que hay una primera región en la que el ritmo de evaporación promedio aumenta ligeramente con el tiempo debido a que se trata del periodo en el que la dispersión coloidal alcanza la temperatura del entorno. Aunque la dispersión se calentaba justo antes de colocarla en la celda, sufrió un ligero enfriamiento durante el llenado. Se distingue, igualmente, una segunda región en la que el ritmo de evaporación permanece constante y que rige la deposición vertical durante la mayor parte del tiempo del experimento. Por último, tiene lugar un aumento brusco del ritmo durante los minutos finales del experimento. Se realizó un experimento con agua ultrapura únicamente, sin partículas, para ver si esta tendencia se repetía y, efectivamente, se obtuvieron los tres comportamientos del ritmo de evaporación respecto al tiempo. Este

incremento en el tramo final de los experimentos no se debe a un aumento de la temperatura, ya que ésta se mantuvo prácticamente constante (fig. 3.3.1.3) durante todo el proceso de captura de imágenes.

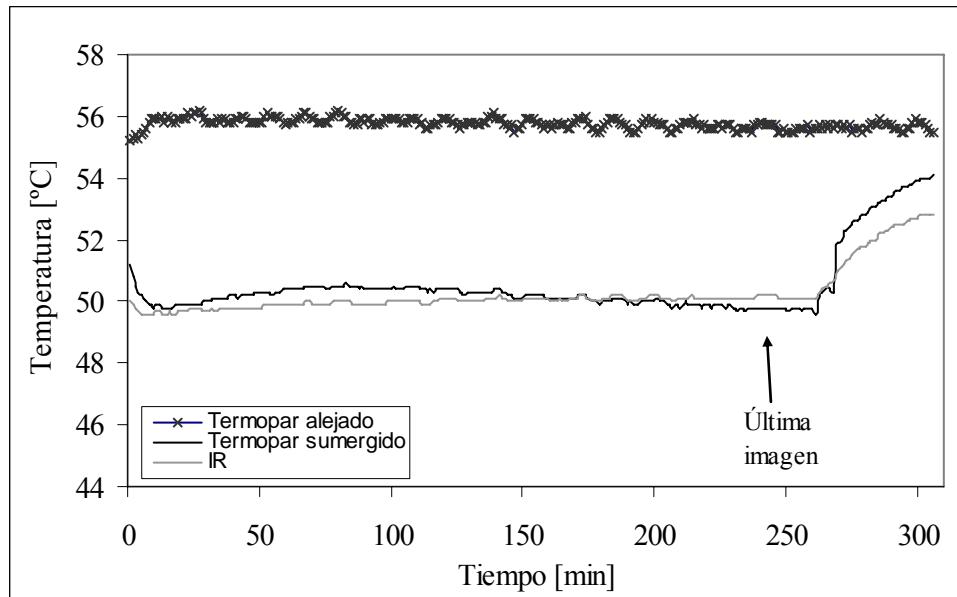


Fig. 3.3.1.3. Comportamiento de la temperatura durante un experimento a 0.0 V.

En la gráfica mostrada en la figura 3.3.1.3, la temperatura media registrada en el termopar sumergido en la dispersión durante el experimento fue de 50.1 °C, con un coeficiente de variación del 0.73 %, lo que demuestra que hubo un buen control de este parámetro experimental durante los ensayos. En todos los experimentos, los valores medios y los porcentajes de variación de la temperatura son muy similares. Por tanto la causa del comportamiento de la línea de contacto en la última parte del proceso podría estar en la geometría y en la disposición de la celda de electroforesis-evaporación.

Este incremento del ritmo de evaporación tiene un efecto en las estructuras depositadas respecto al número de capas. Se observan varias tendencias en todas las muestras en relación a las estructuras formadas por las partículas coloidales (fig. 3.3.1.4).

En primer lugar, se ha encontrado una región con un *depósito tridimensional o multicapa* en el principio del sustrato y una zona con un *depósito bidimensional* en la que las esferas forman o bien una monocapa compacta, o bien una monocapa con un porcentaje de ocupación inferior al 100% (también denominada región *no compacta*).

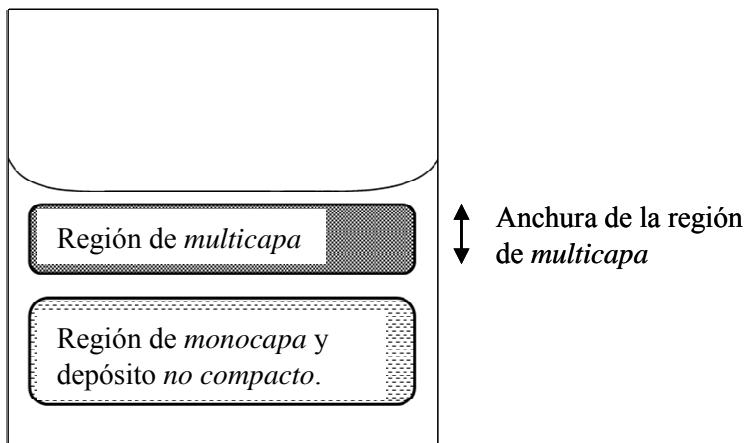


Fig. 3.3.1.4 Esquema de los dos tipos de estructura presentes en los sustratos

Para determinar si el voltaje tenía influencia en la superficie ocupada por una estructura *multicapa* se midió su anchura (fig. 3.3.1.4) en cada muestra. Los resultados se presentan en la figura 3.3.1.5.

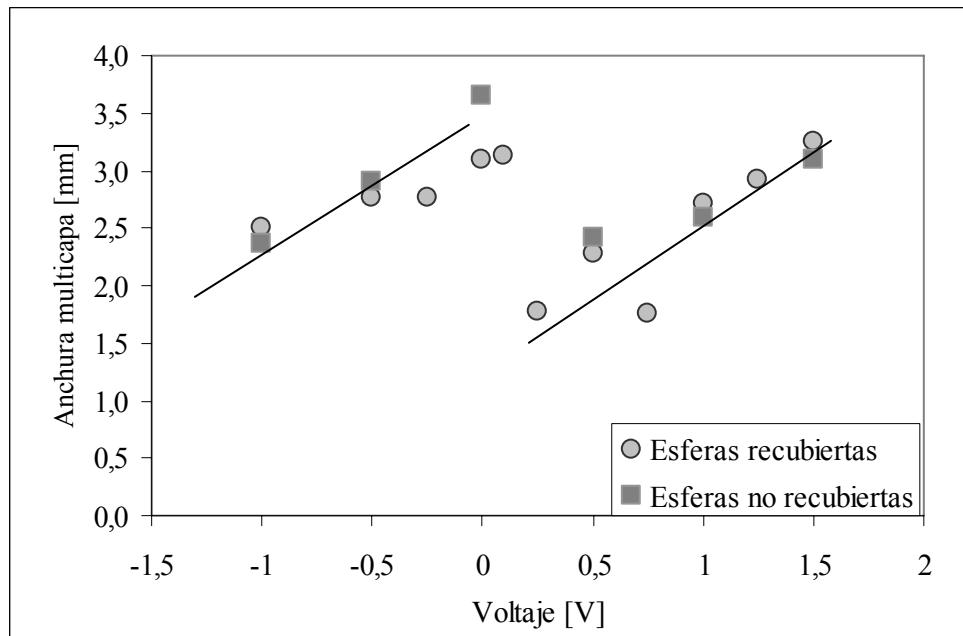


Fig. 3.3.1.5. Anchura de la zona de *multicapa*. La línea continua es tan sólo una guía visual.

A la vista de los resultados obtenidos se observan varios efectos. En primer lugar parece existir un comportamiento diferente entre las muestras preparadas a voltajes positivos y las preparadas a voltajes negativos o sin voltaje. En el primer caso, a medida que se incrementa el voltaje aumenta la anchura de la zona de *multicapa*. Del mismo modo, en el segundo caso, la anchura del depósito es mayor cuando el voltaje aplicado es menor (en valor absoluto) ya que disminuye la repulsión entre el sustrato y las partículas. Los

ensayos realizados a voltaje igual a cero parecen seguir este último comportamiento a pesar de que la no aplicación de voltaje implica una gran diferencia. En segundo lugar, se observa que este comportamiento es independiente del tipo de partícula ya que tiene lugar con los dos tipos. Incluso se obtienen valores de la anchura de *multicapa* muy similares con las partículas recubiertas y con las no recubiertas.

También se calcularon los ritmos de evaporación promedio durante el tiempo de formación de estas estructuras tridimensionales o *multicapa* (fig. 3.3.1.6).

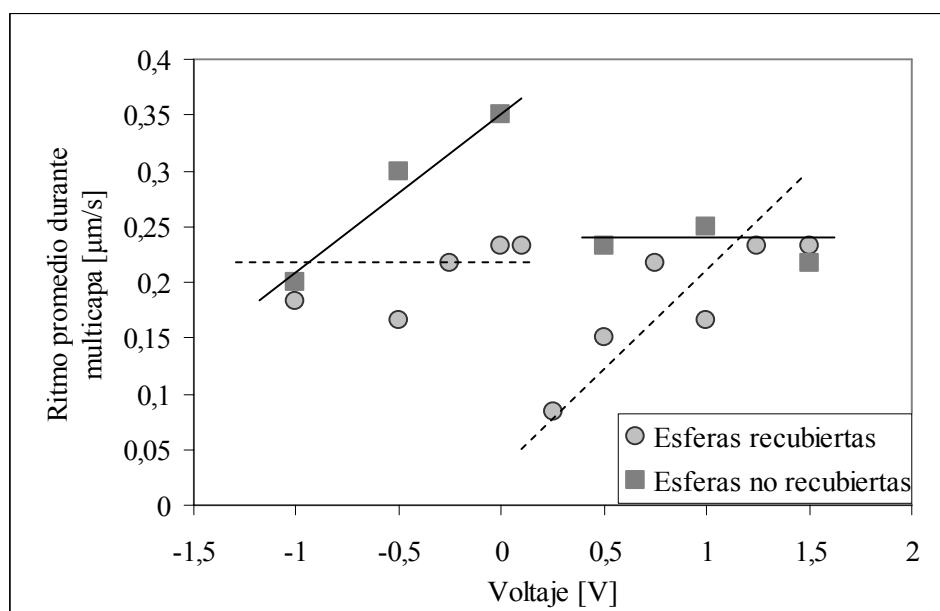


Fig. 3.3.1.6. Ritmo de evaporación promedio durante la formación de *multicapa*. Las líneas continua y discontinua son tan sólo unas guías visuales.

En este caso, pueden observarse dos tendencias, en función del tipo de esferas. En primer lugar, la dispersión con partículas no recubiertas, se caracteriza por tener un ritmo de evaporación promedio que depende del voltaje aplicado cuando éste es negativo. En cambio, para voltajes positivos, se obtienen valores del ritmo de evaporación sin esa dependencia. Sin embargo, cuando se trata de partículas con recubrimiento, la tendencia es la inversa. Es decir, el ritmo de evaporación promedio es aproximadamente constante al aplicar voltajes negativos, mientras que crece cuando se aplican diferencias de potencial positivas. Además, en general, puede decirse que los ritmos de evaporación en los experimentos con las partículas recubiertas son menores que en los ensayos con las partículas no recubiertas. En principio, cabría pensar que el ritmo de evaporación no dependiera del campo eléctrico aplicado sino de la temperatura

y de la humedad. En cambio, durante la formación de la estructura *multicapa* se aprecia cierta relación. Este hecho también ha sido observado por otros miembros del grupo investigador en experimentos similares. Si el voltaje influye en la evaporación del líquido, sería posible que la diferente interacción de las partículas con el campo eléctrico debido a su carácter hidrófilo o hidrófobo también tuviera cierta influencia en este parámetro. Si se calculan los valores del ritmo de evaporación promedio para la formación de estructura *multicapa* en los casos sin dependencia con el voltaje (fig. 3.3.1.6), para las partículas hidrófilas se obtiene un valor de 0.20 $\mu\text{m/s}$, con una desviación estándar de 0.03 $\mu\text{m/s}$ y para las partículas hidrófobas es ligeramente mayor: 0.23 $\mu\text{m/s}$, con una desviación estándar de 0.009 $\mu\text{m/s}$.

En todos los casos los ritmos de evaporación promedio son del mismo orden de magnitud (0.2 $\mu\text{m/s}$), que coincide con los encontrados por otros autores (P. Jiang y col. 1999) en la preparación de *multicapa* por deposición vertical. Cabe mencionar que la formación de este tipo de depósito consume la mayor parte del tiempo del experimento, en torno a un 75 %.

En las muestras también aparecían zonas de *depósito bidimensional* en las que se encontraban estructuras tipo *monocapa* compacta y zonas no compactas. Los ritmos de evaporación promedio asociados a la formación de estas regiones se muestran en la figura 3.3.1.7.

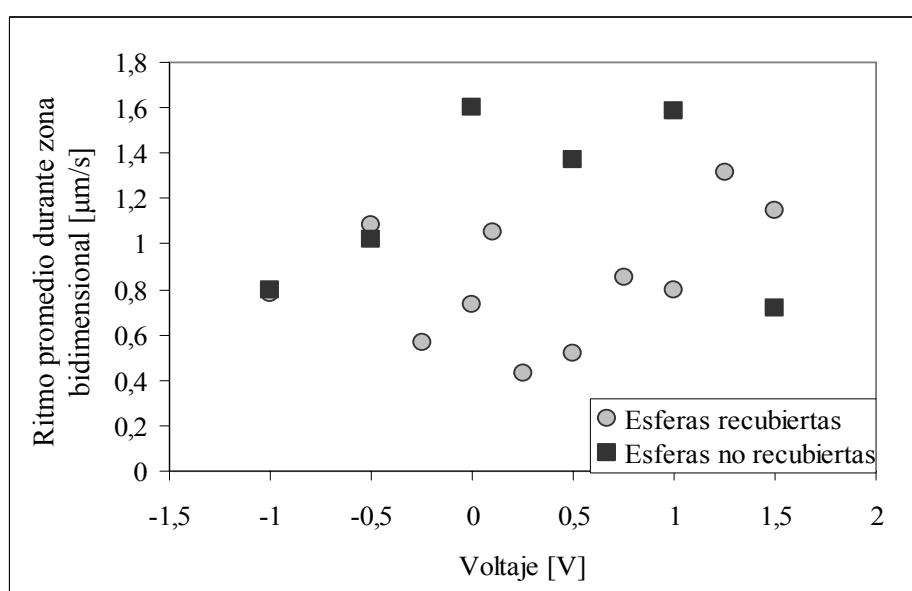


Fig. 3.3.1.7. Ritmo de evaporación promedio durante la formación de estructuras bidimensionales.

Se observa que, en general, los valores del ritmo de evaporación promedio son hasta 4-5 veces superiores que en el caso de los calculados para la formación de *multicapa*. Este ritmo tan alto es la causa de que el número de esferas depositadas en regiones de *monocapa* sea inferior, ya que un ritmo de evaporación elevado implica que la línea de contacto desciende tan rápidamente que las partículas no pueden acercarse al sustrato y formar una estructura tridimensional. Por tanto, puede decirse que el ritmo de evaporación influye en el número de capas de los depósitos, al contrario que lo observado por otros investigadores en experimentos de deposición vertical con etanol como medio y con un dispositivo experimental similar (P. Jiang y col. 1999).

Por otro lado, no se observa el efecto del voltaje en el ritmo de evaporación durante la formación de la estructura *monocapa*. Seguramente, esta diferencia se debe a que en el estudio de esta región se han agrupado las estructuras *monocapa compacta* con las estructuras no compactas (con diferentes grados de ocupación). Probablemente, su formación ha seguido un ritmo de evaporación instantáneo diferente y al considerarlas juntas la variabilidad en el ritmo se refleja en unos resultados con cierta dispersidad en los que no se aprecia una tendencia (aunque pueda existir). También hay que tener en cuenta que, de modo global, en esta etapa el ritmo de evaporación es tan elevado que dominaría al efecto del voltaje.

3.3.2.-Estructuras *multicapa*

En este trabajo se ha denominado *zona tridimensional o zona de multicapa* a las regiones en las que no era posible visualizar las partículas por microscopía óptica de transmisión a 400 aumentos. En estudios posteriores se observó que en realidad no se trata de estructuras con un número muy elevado de capas, sino que estos depósitos tienen un espesor aproximado de 5-7 µm. Sin embargo se ha considerado oportuno continuar con esta nomenclatura para diferenciar ambos tipos de depósito. Como ya se ha mencionado, la formación de estructuras tipo *multicapa* se debe a un ritmo de evaporación bajo.

Por otro lado, para determinar la influencia del voltaje en el orden de las estructuras se visualizaron las muestras por microscopía electrónica de barrido. De esta manera se caracterizó la última capa de las regiones de multicapa en todas las muestras.

En lo que respecta a las preparadas con partículas recubiertas o hidrófilas, fue posible observar la presencia de *cracks* en la parte superior del depósito, consecuencia del secado del cristal coloidal (fig. 3.3.2.1).

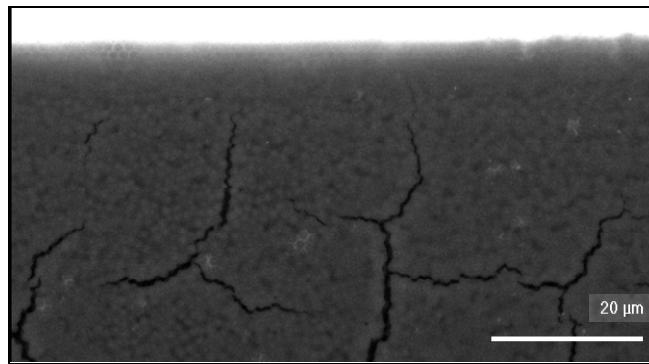


Fig. 3.3.2.1 Micrografía de la parte superior del depósito de una muestra a 1.0 V con partículas hidrófilas.

Se puso de manifiesto el bajo grado de orden y el reducido número de esferas por dominio que presentaban las estructuras. No se observó una relación entre el orden y el voltaje y todas las muestras tenían un aspecto muy similar. La causa podría deberse a que las fuerzas capilares de inmersión, responsables mayoritariamente del proceso de cristalización, son iguales en todos los casos. En la última capa (fig. 3.3.2.2) se observaron pequeños dominios entre zonas muy desordenadas. En estos dominios las esferas ocupaban posiciones hexagonales del plano (111) de una red cúbica centrada en las caras, *f.c.c.* Aunque también se encontraron dominios cuadrados con el plano (001) paralelo al sustrato.

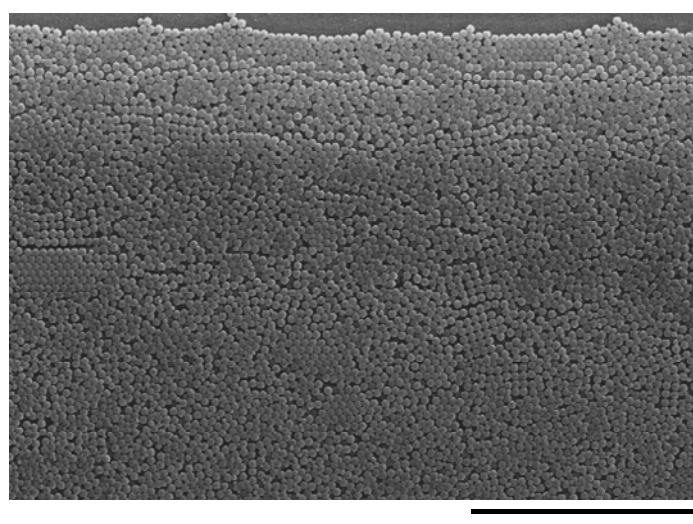


Fig. 3.3.2.2. Micrografía de la superficie de la zona de multicapa, muestra preparada con partículas recubiertas a 0.75 V. Zona central.

Los resultados obtenidos respecto al orden difieren a los publicados con sustratos de vidrio. Por tanto, parece que en el caso de las partículas recubiertas o hidrófilas la interacción con el *ITO* y la interacción entre las propias partículas no es la más adecuada, sin que sea apreciable el efecto “ordenador” del voltaje en el rango empleado.

Por otro lado, en lo que respecta a las estructuras *multicapa* de muestras preparadas con partículas no recubiertas o hidrófobas, se observó una diferencia importante en cuanto a la calidad de las estructuras. Las primeras líneas de partículas coloidales que se depositan no lo hacen de manera ordenada pero a continuación tiene lugar un aumento de espesor de la estructura hasta la zona de *multicapa*, que se encuentra bastante ordenada. En la última capa es posible ver dominios mayores (fig. 3.3.2.3) que en el caso de partículas recubiertas.

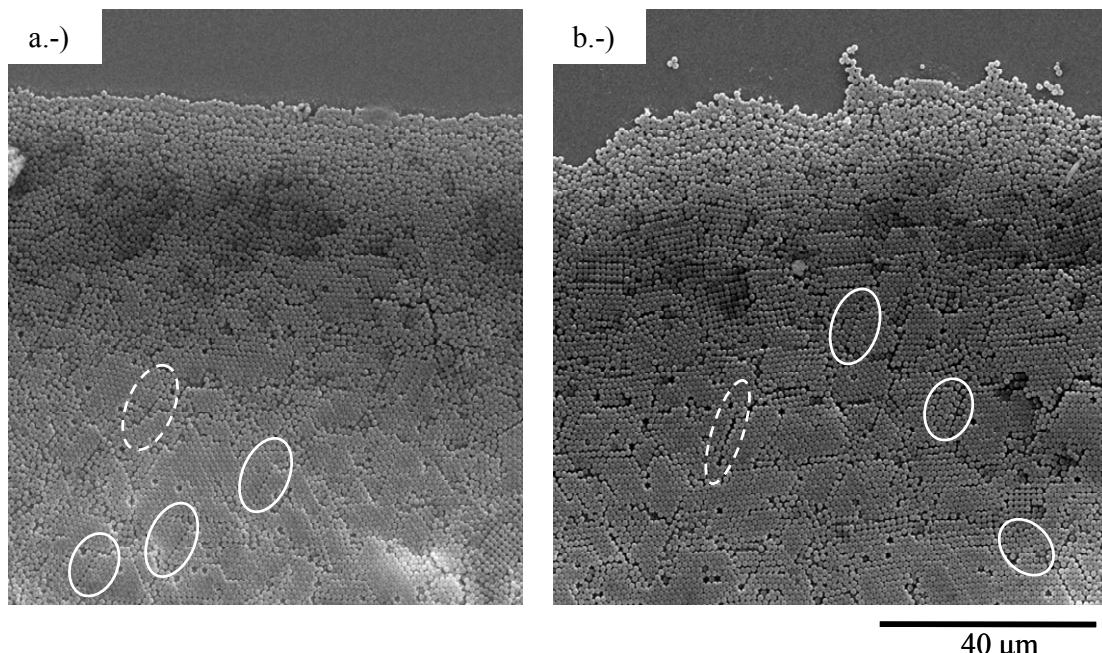


Fig. 3.3.2.3 Micrografías de la superficie de la zona de *multicapa*, esferas no recubiertas, a.-) muestra preparada a 0.5 V, y b.-) muestra preparada con -0.5 V.

En estos dominios las partículas se colocan, mayoritariamente, siguiendo un empaquetamiento cúbico centrado en las caras, *f.c.c.* cuyo plano hexagonal (111) es paralelo al sustrato. No obstante, también se observan algunos dominios con ordenamiento cuadrado que corresponde con el plano (001) de la misma red.

Los cristales coloidales formados con estas partículas poseen dominios con mayor tamaño en la zona de *multicapa* que el caso de esferas hidrófilas. Pueden observarse vacantes en los ordenamientos así como la presencia de dislocaciones secundarias (líneas blancas continuas) (C. D. Dushkin y col. 1999) o pequeños *cracks* (líneas blancas discontinuas) debidos al secado (A. V. Petukhov y col. 2004).

Estas estructuras ordenadas también están presentes en regiones de la *multicapa* más alejadas de la línea de contacto inicial.

De igual manera, se encontraron dominios cuadrados en zonas de transición con diferente número de capas fig. 3.3.2.4), ya observados por otros autores (S. Nesser y col. 1997, C. D. Dushkin y col. 1999, B. Prevo y col. 2004) y también en las muestras preparadas por electroforesis descritas en el segundo capítulo de este trabajo.

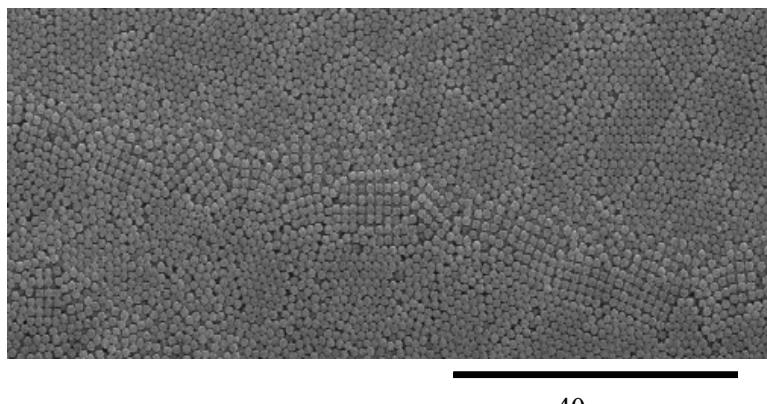


Fig. 3.3.2.4 Zonas de transición con dominios cuadrados. Muestra preparada a 0.50 V, con partículas no recubiertas.

Estos dominios cuadrados corresponden, en principio, al plano (001) de un empaquetamiento cúbico centrado en las caras. En nuestro caso, su presencia no se restringía únicamente a zonas intermedias entre depósitos con diferente número de capas, sino que se encontraron áreas grandes con este ordenamiento (fig. 3.3.2.5).

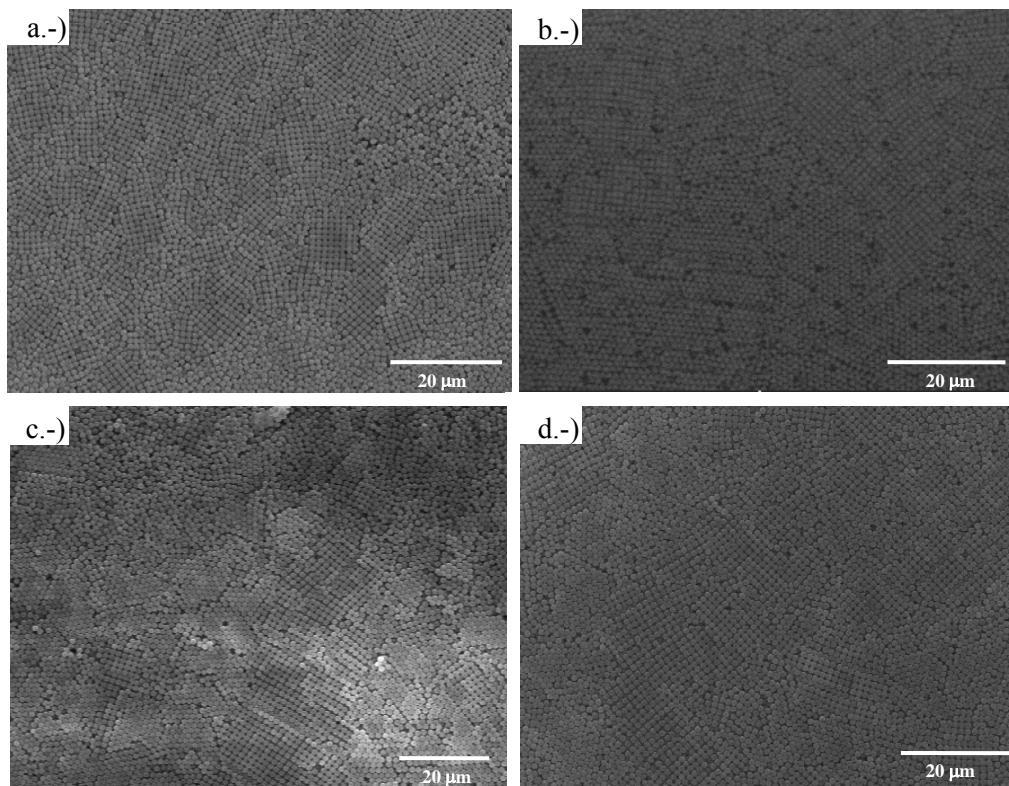


Fig. 3.3.2.5 Micrografías de los dominios cuadrados, muestras preparadas con partículas no recubiertas y voltajes de: a.-) 0.50 V, b.-) 0.00 V, c.-) -0.50 V y d.-) -1.00 V.

Algunos autores relacionan la presencia de dominios cuadrados con bajas tasas de cristalización (C. D. Dushkin y col. 1999). En nuestro caso es poco probable que se deba a esta causa, ya que los ordenamientos cuadrados se distribuyen entre dominios hexagonales, incluso a la misma altura de la línea de contacto. Lo que quiere decir que, en principio, se han formado al mismo ritmo de evaporación, al mismo tiempo y a la misma tasa de cristalización.

Otros autores relacionan la coexistencia de planos (111) y (001) de una red *f.c.c.* con la temperatura y la tensión superficial (H. Cong y col. 2003) así como con un descenso en la movilidad de las partículas (C. A. Fustin y col. 2004).

En nuestros experimentos la temperatura ha sido la misma en todos los ensayos y se han observado ordenamientos cuadrados en todas las muestras preparadas. No obstante, se trata de áreas pequeñas respecto al área total del sustrato. En nuestro caso, podría tratarse de una deformación puntual de la línea de contacto.

Tampoco los resultados obtenidos con esferas no recubiertas o hidrófilas muestran diferencias respecto al orden en la zona de *multicapa* al aplicar diferentes voltajes. Entre

las muestras preparadas a diferentes voltajes, lo que refuerza la idea de que el proceso más importante es la evaporación y el efecto del voltaje es menos relevante.

Además, los resultados ponen de manifiesto que la interacción entre las partículas hidrófobas y entre las partículas hidrófilas influye en el grado de orden del ópalo, resultando más adecuada la interacción hidrófoba para la formación de cristales coloidales en nuestras condiciones experimentales.

3.3.3.-Estructuras monocapa

En la zona inferior del sustrato se encontraron áreas de monocapa. Para determinar si el voltaje tenía un efecto “ordenador” en la formación de estas estructuras se realizó un estudio de las muestras por microscopía óptica. Se tomaron imágenes cada 0.5 mm a lo largo de una línea vertical situada en el centro.

En las muestras preparadas con partículas recubiertas se observó que estas regiones podían estar constituidas por monocapas compactas (fig. 3.3.3.1a), con un porcentaje de ocupación en torno al 100% y un grado de orden variable. También fue posible encontrar regiones con un porcentaje de ocupación menor formando monocapas incompletas (fig.3.3.3.1b) o pequeños grupos de partículas aislados (fig. 3.3.3.1c)

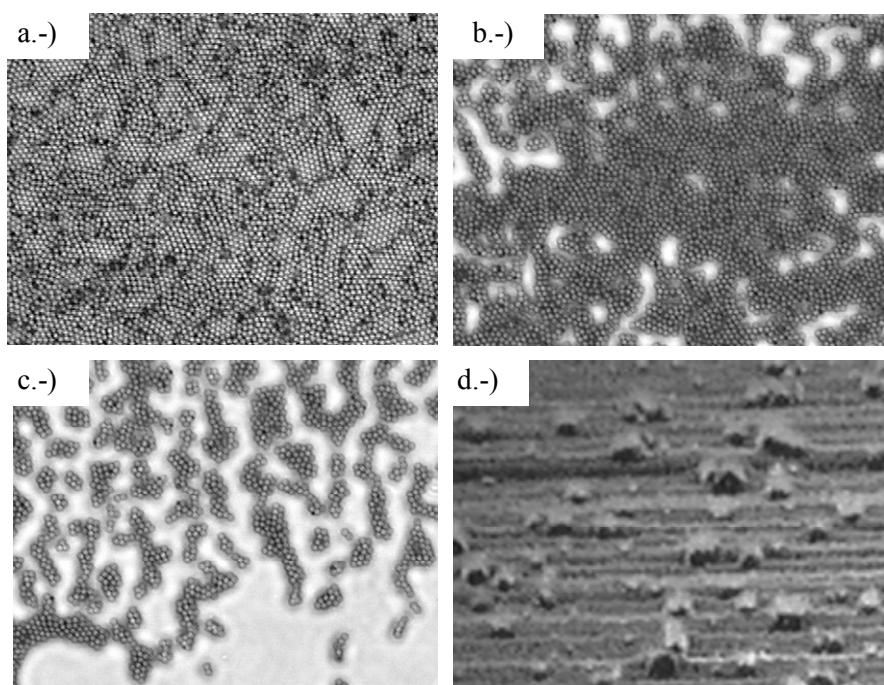


Fig. 3.3.3.1 Micrografías de las zonas de monocapa y zonas no compactas de muestras preparadas con partículas recubiertas, a.-), b.-) y c.-) a 400 aumentos, y d.-) a 20 aumentos).

Este tipo de estructura incompleta o “*submonocapa*” también ha sido observado por otros autores en experimentos de evaporación (A.S. Dimitrov y col. 1995, B. G. Prevo y col. 2004).

De modo general, se puede decir que las zonas que presentan monocapa compacta no tienen un alto grado de orden y los dominios cuentan con un número pequeño de partículas. Además, hay un alto porcentaje del sustrato que no contiene una monocapa compacta, sino que en su lugar se pueden observar partículas formando grupos pequeños y separados.

Las regiones en las que las partículas se encuentran formando una monocapa compacta presentan pequeños dominios con un ordenamiento hexagonal compacto.

En general, se puede decir que el grado de orden no es muy alto en las estructuras encontradas entre 3.5 mm y 6 mm desde la línea de contacto inicial. Los mayores dominios encontrados tienen un número promedio de 50 partículas y se sitúan entre grupos de esferas muy desordenadas.

La muestra en la que aparecen los dominios más grandes es la preparada a mayor voltaje, 1.50 V, en el resto de las muestras la influencia del voltaje en el orden de los agrupamientos no es muy clara (fig. 3.3.3.2 y fig. 3.3.3.3).

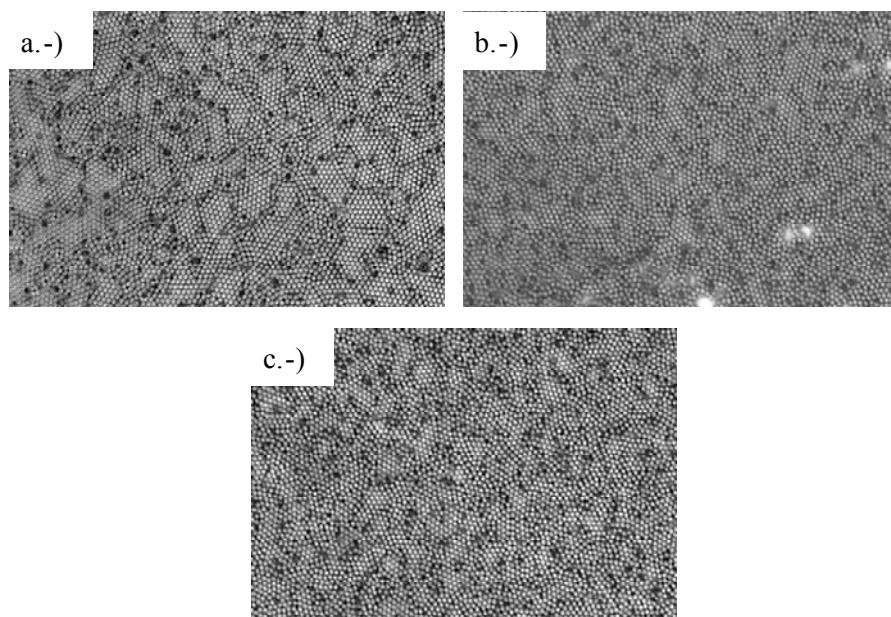


Fig. 3.3.3.2 Micrografías de zonas de monocapa de las muestras preparadas con partículas recubiertas y voltajes de: a.-) 1.5 V a 4 mm, b.-) 1.0 V, a 3.5 mm, c-) 0.0 V, a 3 mm. 400 aumentos.

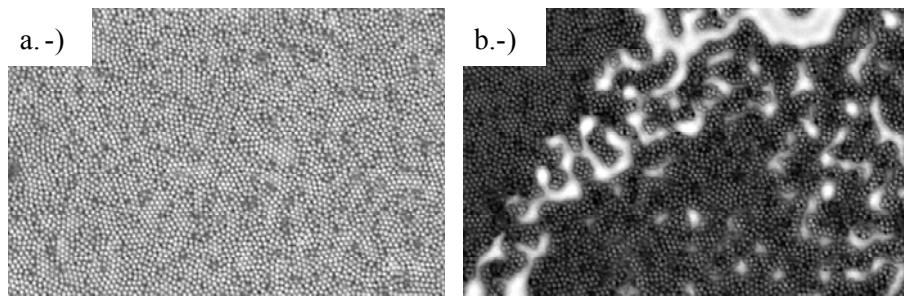


Fig. 3.3.3.3 Micrografías de zonas de monocapa de muestras preparadas con partículas recubiertas y voltajes de: a.-) -0.5 V a 3.5 mm, b.-) -1.0 V a 3.5 mm. 400 aumentos.

Cabe mencionar que se encontraron regiones con dominios mayores situados a unos 6-7 mm de la línea de contacto inicial (fig. 3.3.3.4) en los ensayos con esferas recubiertas con un voltaje aplicado comprendido entre 1.5 V y -0,25 V.

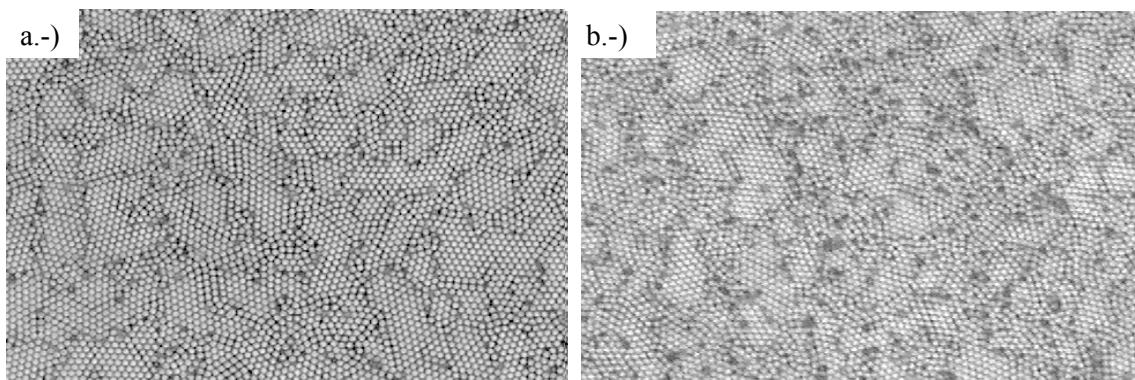


Fig. 3.3.3.4 Micrografías de los dominios mayores en muestras preparadas con partículas recubiertas y voltajes de: a.-) 1.5 V y b.-) 0.0 V. 400 aumentos.

A esa distancia, casi al final del depósito, la concentración de la suspensión es muy elevada, ya que casi todo el medio de dispersión se ha evaporado. Si se desprecia la porción de partículas que se han depositado en los electrodos o en las paredes de la celda de electroforesis el cambio en la concentración es de un 0.5% inicial a un 2.8% en ese punto. Este aumento de concentración podría ser la causa de la formación de mejores ordenamientos y también de la aparición de algunos depósitos *multicapa* con dominios de mayor tamaño en la parte inferior del sustrato (fig. 3.3.3.5).

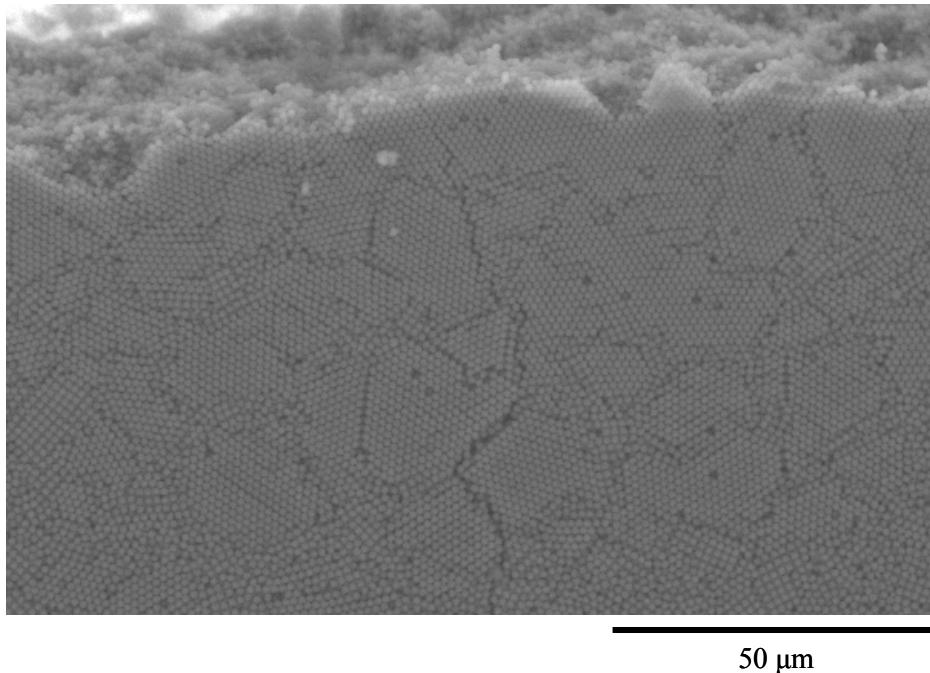


Fig. 3.3.3.5 Depósito de *multicapa* al final del sustrato. Muestra a 0.05 V. Partículas recubiertas.

Respecto a los ordenamientos bidimensionales formados por partículas no recubiertas, se ha observado un área ocupada por una estructura tipo monocapa compacta menor. Sin embargo, cuando se ha encontrado esta estructura los dominios o granos son mayores que en el caso de partículas recubiertas (fig. 3.3.3.6.a).

Por otra parte, en las muestras preparadas con partículas hidrófobas se ha observado un mayor número de regiones poco compactas. La interacción entre las partículas y/o entre las partículas y el sustrato es menor que en el caso de las partículas hidrófilas y se deposita un menor número de esferas.

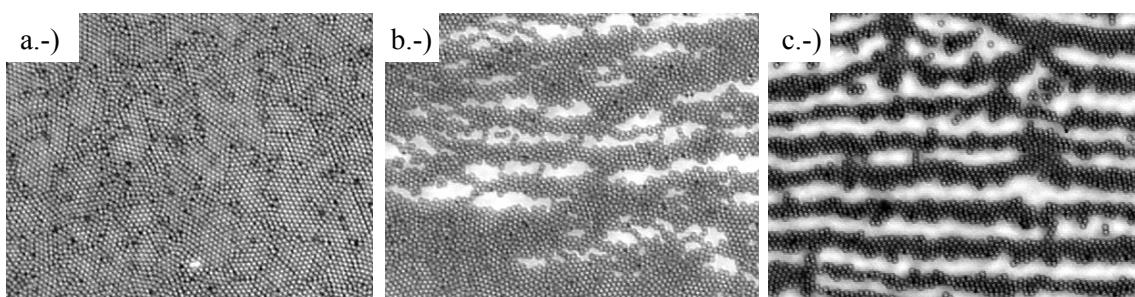


Fig. 3.3.3.6 Micrografías de zonas de monocapa de muestras preparadas con partículas no recubiertas. a.-) 1.0 V, a 4 mm, b.-) 0.0 V, a 4 mm, c-) -1.0 V, a 4.5 mm. 400 aumentos.

Además, en el caso de las partículas no recubiertas, la aplicación de un voltaje negativo ha tenido un efecto repulsivo mayor entre el sustrato y las mismas. Este efecto podría deberse por un lado a la densidad de carga, que en este caso es ligeramente superior y por otro lado, a la ausencia de la capa hidrófila que podría hacer “más disponible” esta carga superficial. Como consecuencia, las muestras preparadas con partículas no recubiertas presentan menos depósito y son muy frecuentes las regiones en las que la estructura no es compacta y el porcentaje de ocupación es pequeño.

Otro hecho que se ha analizado en las muestras con ambos tipos de esferas es el efecto que tienen las paredes laterales de Delrin® de la celda en el ángulo de contacto y, por tanto, en la formación de las estructuras. La existencia de las paredes hace que la línea de contacto se curve cerca de éstas. El ángulo formado por la línea de contacto en el centro de la muestra y en la región equivalente en un lateral está en torno a los 9°. En estas zonas laterales del sustrato cercanas a las paredes de la celda se han encontrado áreas de monocapa más ordenada que en el centro (fig. 3.3.3.7).

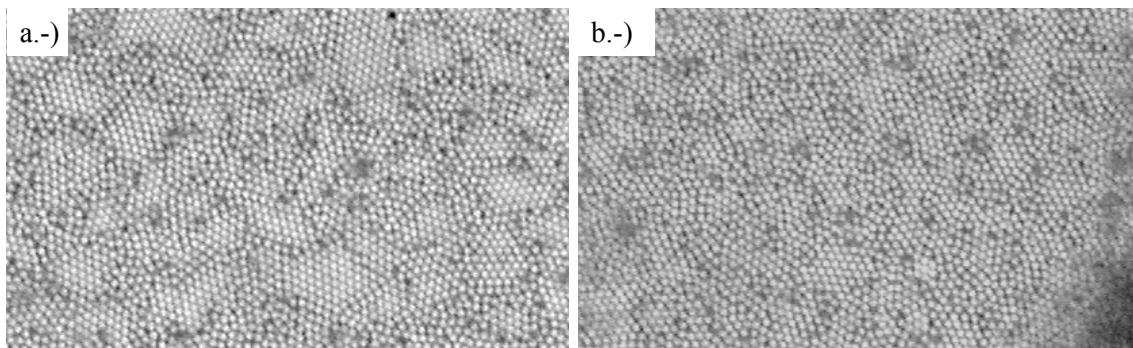


Fig. 3.3.3.7 Micrografía de dos regiones de monocapa a 400 aumentos, a.-) cerca de las paredes, b.-) zona central a la altura correspondiente.

La existencia de la pared modifica el ángulo de contacto entre la suspensión coloidal y el sustrato y lo hace más apropiado para la formación de monocapas con ambos tipos de partículas en estas condiciones experimentales.

3.3.4.-Difracción de luz visible

Para completar el estudio de la calidad de los depósitos se registraron los patrones de difracción de luz visible (632.8 nm) de las muestras preparadas con partículas hidrófilas. Estos patrones coinciden con una corona circular y confirman, por un lado, que en la

mayor parte del sustrato el depósito formado por las partículas coloidales no presenta un alto grado de orden; y por otro, que los numerosos dominios cuentan con un pequeño número de esferas y poseen modos orientados en todas las direcciones.

Sólo en algunos puntos alejados de la línea de contacto inicial se han encontrado estructuras parcialmente ordenadas, como se pone de manifiesto con la aparición de unos picos de baja intensidad en el patrón difracción (fig. 3.3.4.1).

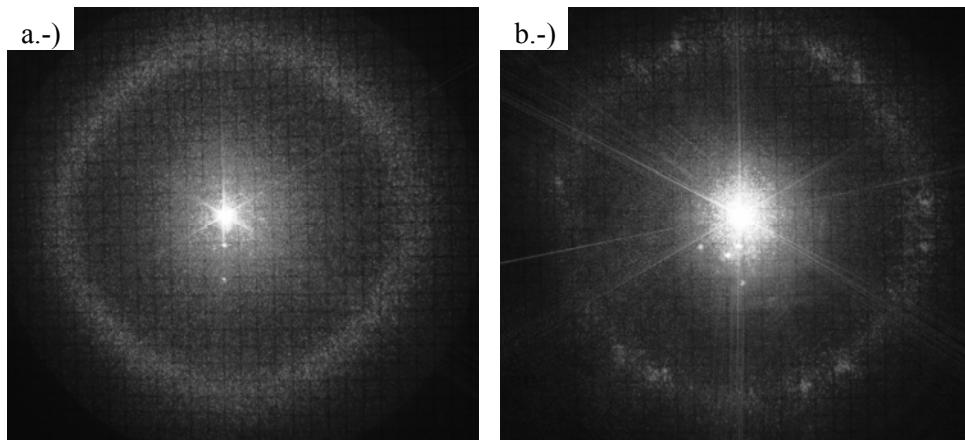


Fig. 3.3.4.1 Patrones de difracción de luz visible, a.-) en una región desordenada, b.-) en una región parcialmente ordenada.

En vista de los resultados obtenidos y de los publicados en la bibliografía puede decirse que la cristalización coloidal por evaporación sobre un sustrato con *ITO* es diferente a la cristalización sobre vidrio. Las propiedades del sustrato de óxido de indio y estaño no son las más adecuadas para la formación de estructuras por deposición vertical, especialmente en el caso de partículas hidrófilas. Para las partículas hidrófobas se han encontrado regiones de *multicapa* ordenadas con algunos defectos, en cambio las regiones ordenadas de monocapa ocupan un área menor. El rango de voltajes aplicados apenas tiene una influencia apreciable en la calidad de los depósitos formados. Por tanto, la evaporación combinada con la electroforesis aplicando un campo eléctrico continuo y horizontal no ha tenido un efecto ordenador de la magnitud esperada.

3.4.-Bibliografía

- Y. Bertholet 2006. Measurement, optimization and multiscale modeling of silicon wafer bonding interface fracture resistance. Tesis Doctoral. Universidad de Lovaina.
- Y. W. Chung, I. C. Leu, J. H. Lee, M. H. Hon 2006. Influence of humidity on the fabrication of high-quality colloidal crystals via capillary-enhanced process. *Langmuir* 22, 6454-6460.
- H. Cong, W. Cao 2003. Colloidal crystallization induced by capillary force. *Langmuir* 19, 8177-8181.
- E. L. Decker, B. Frank, Y. Suo, S. Garoff 1999. Physics of contact angle measurement. *Colloids and Surfaces A* 156, 177-189.
- S. Dimitrov, K. Nagayama 1995. Steady-state unidirectional convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays. *Chemical Physics Letters* 243, 462-468.
- S. Dimitrov, K. Nagayama 1996. Continuous convective assembling of fine particles into 2 dimensional arrays on solid surfaces. *Langmuir* 12, 1303-1311.
- C. Donley, D. Dunphy, D. Paine, C. Carter, K. Nebesny, P. Lee, D. Alloway, N.R. Armstrong 2002. Characterization of indium-tin oxide interfaces using X-ray photoelectron spectroscopy and redox processes of a chemisorbed probe molecule: effect of surface pre-treatment conditions. *Langmuir* 18, 450-457.
- C. D. Dushkin, G. S. Lazarov, S. N. Kotsev, H. Yoshimura, K. Nagayama 1999. Effect of growth conditions on the structure of two dimensional latex crystals: experiment. *Colloid and Polymer Science* 277, 914-930.
- C. A. Fustin, G. Glasser, H. W. Spiess, U. Jonas 2004. Parameters influencing the templated growth of colloidal crystals on chemically patterned surfaces. *Langmuir* 20, 9114-9123.
- H. Ge, Y. Song, L. Jiang, D. Zhu 2006. One-step preparation of polystyrene colloidal crystal films with structural colors and high hydrophobicity. *Thin Solid Films* 515, 1539-1543.
- L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B. R. Paulke, E. Görnitz 2002. Ordered arrays of large latex particles organized by vertical deposition. *Langmuir* 18, 3319-3323.

- L. M. Goldenberg, B. Jung, J. Wagner, J. Stumpe, B. R. Paulke, E. Görnitz 2003. Preparation of ordered arrays of layer-by-layer modified latex particles. *Langmuir* 19, 205-207.
- S. H. Im, M. H. Kim, O. O. Park 2003. Thickness control of colloidal crystals with a substrate dipped at a tilted angle into a colloidal suspension. *Chemistry of Materials* 15, 1797-1802.
- P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin 1999. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chemistry of Materials* 11, 2132-2140.
- W. Kern, D. A. Puotinen 1970. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Review* 187-206.
- J. S. Kim, F. Cacialli, M. Granström, R.H. Friend, N. Johansson, W.J. Salaneck, R. Daik, W.J. Feast 1999. Characterisation of the properties of surface-treated indium-tin oxide thin films. *Synthetic Metals* 101, 111-112.
- J. S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli 2000. Surface wetting properties of indium-tin oxide anodes for polymer light-emitting diodes. *Synthetic Metals* 111, 369-372.
- P. A. Kralchevsky, K. Nagayama 1994. Capillary forces between particles. *Langmuir* 10, 23-36.
- P. A. Kralchevsky, N. Denkov 2001. Capillary forces and structuring in layers of colloid particles. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 6, 383-401.
- S. L. Kuai, X. Fang, A. Haché, V. V. Troung 2004. High-quality colloidal photonic crystals obtained by optimizing growth parameters in a vertical deposition technique. *Journal of Crystal Growth* 267, 317-324.
- G. Lessard 2003. Apertureless near-field optical microscopy for fluorescence imaging. Tesis doctoral, California Institute of Technology.
- J. Li, Y. Han 2006. Optical intensity gradient by colloidal photonic crystals with a graded thickness distribution. *Langmuir* 22, 1885-1890.
- S. Neser, C. Bechinger, P. Leiderer, T. Palberg 1997. Finite-size effects on the closest packing of hard spheres. *Physical Review Letters* 79, 2348-2351.
- P. Nozar, C. Dionigi, A. Migliori, G. Calestani, L. Cademartiri 2003. The early stages of the self assembly process of polystyrene beads for photonic applications. *Synthetic Metals* 139, 667-670.

- V. N. Paunov, P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, L. B. Ivanova, K. Nagayama 1992. Capillary meniscus interaction between a microparticle and a wall. *Colloids and Surfaces* 67, 119-138.
- V. Petukhov, I. P. Dolbnya, D. G. L. Aarts, G. J. Vroege 2004. Destruction of long-range order recorded with *in situ* small-angle X-ray diffraction in drying colloidal crystals. *Physical Review E* 69, 031405.
- B. G. Prevo, O. Velev 2004. Controlled, rapid deposition of structured coatings from micro and nanoparticle suspensions. *Langmuir* 20, 2099-2107.
- S.K. So, W.K. Choi, C. H. Cheng, L. M. Leung, C. F. Kwong 1999. Surface preparation and characterization of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent. *Applied Physics A* 68, 447-450.
- S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin 2003. Colloidal crystal films: advances in universality and perfection. *Journal of the American Chemical Society* 125, 15589-15598.
- Y. H. Ye, S. Badilescu, V. V Truong, P. Rochon, A. Natansohn 2001 (1). Self-assembly of colloidal spheres on patterned substrates. *Applied Physics Letters* 79, 872-874.
- Y. H. Ye, F. LeBlanc, A. Hache, V. V. Truong 2001 (2). Self-assembling three-dimensional colloidal photonic crystal structure with high crystalline quality. *Applied Physics Letters* 78, 52-54.
- M. Yoldi, C. Arcos, B. R. Paulke, R. Sirera, W. González-Viñas, E. Görnitz 2007. On the parameters influencing the deposition of polystyrene colloidal crystals. *Materials Science and Engineering C*, in press.
- Z. Zhong, X. Zhong, C. Liu, S. Yin, W. Zhang, D. Shi 2003. Study on the surface wetting properties of treated indium-tin-oxide anodes for polymer electroluminescent devices. *Physics Status Solid (a)* 198, 197-203.
- Z. Zhou, X. S. Zhao 2004. Flow-controlled vertical deposition method for the fabrication of photonic crystals. *Langmuir* 20, 1524-1526.
- Z. Zhou, X. S. Zhao 2005. Opal and inverse opal fabricated with a flow-controlled vertical deposition method. *Langmuir* 2005, 4717-4723.
- T. Zyung, J. J. Kim, I. N. Kang, D. H. Hwang, H. K. Shim 1996. Electroluminiscence behavior in polymer blend of two luminiscent polymers. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 413, 103-107.

Capítulo 4



Ordenación por *spin-coating*

4.1.-Introducción

Por último, para completar el estudio de la cristalización coloidal en este capítulo se va a estudiar la ordenación con el método de *spin-coating*. Se trata de una técnica totalmente diferente a las descritas en capítulos anteriores y presenta varias ventajas frente a otras vías de ordenación ya que es un método muy rápido (suele durar entre segundos y minutos), económico y reproducible. Por ello se consideró conveniente estudiar este procedimiento para preparar cristales coloidales. La parte experimental preparativa de este trabajo se realizó durante una estancia en el grupo de *soft-matter* del Dr. Anand Yethiraj, en la Memorial University of Newfoundland, Canadá.

En el método de *spin-coating* la ordenación tiene lugar en un disco que se hace rotar (fig. 4.1.1) a una determinada velocidad angular, ω , sobre el que se deposita un fluido, que en nuestro caso fue una dispersión coloidal.

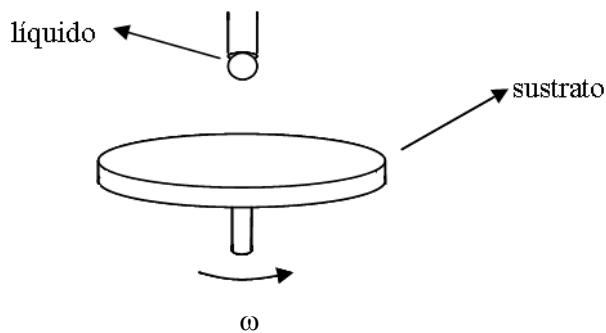


Fig. 4.1.1 Esquema del dispositivo de *spin-coating*.

El primer trabajo publicado sobre el uso de un disco rotatorio y sus implicaciones teóricas se debe a Emslie (A. G. Emslie y col. 1958). Tradicionalmente el método de

spin-coating se divide en cuatro etapas (D. E. Bornside y col. 1987, T. G. Stange y col. 1992, L. Cui y col. 2006):

- 1^a Etapa: el fluido se deja caer y moja el sustrato. Puede depositarse en una sola ocasión o bien de modo continuo. En ambos casos puede dejarse caer sobre el centro o sobre varios puntos siguiendo la dirección radial.
- 2^a Etapa: desplazamiento del fluido por todo el sustrato debido a la fuerza centrífuga.
- 3^a Etapa: expulsión del exceso de fluido y disminución del espesor de la película por el movimiento del fluido hacia fuera debido a la fuerza centrífuga.
- 4^a Etapa: secado por evaporación cuando se trata de un medio de dispersión volátil. Durante esta etapa la concentración aumenta hasta que se forma un depósito seco. No obstante, la evaporación también ocurre en las etapas anteriores.

En general, las películas depositadas con este método poseen un elevado grado de uniformidad y homogeneidad. Sin embargo, algunos autores han observado la presencia de estrías y lo han relacionado con el solvente utilizado (P. Müller-Buschbaum y col. 2001). El espesor de las láminas disminuye al aumentar el tiempo de rotación siendo posible prepararlas con un espesor de varias micras.

Las implicaciones teóricas del método de *spin-coating* son complejas ya que a menudo las etapas por las que transcurre se solapan. Todavía no hay un modelo completo que las explique totalmente, ya que es necesario tener en cuenta la velocidad de giro y las propiedades del fluido: la viscosidad, la concentración o el comportamiento reológico. También hay que considerar la volatilidad del líquido, ya que en el caso de existir evaporación, las variables del experimento son diferentes y cambian durante el proceso.

Los primeros trabajos publicados sobre el uso fluidos newtonianos (A. G. Emslie y col. 1958), relacionan el espesor de las muestras con la velocidad angular y con el tiempo de rotación y también se han publicado modelos para fluidos no newtonianos (A. Acrivos y col. 1960). Estudios más recientes han incluido el efecto de otros parámetros como la concentración (D. E. Bornside y col. 1987 y 1989), la evaporación (D. Meyerhofer 1978), el movimiento de la capa de aire contigua al fluido (S. Middleman 1987) o la

volatilidad (P. C. Sukanek 1985, J. Gu y col. 1996). Se ha establecido una relación entre el espesor de la película, H , y la velocidad angular, ω :

$$H \propto \omega^{-b} \quad [4.1.1]$$

Siendo b un parámetro que se denomina parámetro de *spin*. Tiene un valor teórico de 0.5 (T. Ohara y col. 1989) para fluidos simples newtonianos aunque experimentalmente, se han medido parámetros de *spin* comprendidos entre 0.45 y 1.4 (P. Sukanek 1991, K. Vorotilov y col. 1995).

Inicialmente el uso del método de *spin-coating* estaba dirigido a la obtención de láminas delgadas ($0.2 \mu\text{m}$ - $2 \mu\text{m}$) de polímeros (A. Weill y col. 1988) como el poliestireno (P. Müller-Buschbaum y col. 2001, T. G. Stange y col. 2002, L. Cui y col. 2006) o el polimetilmetacrilato de metilo (S. Walheim y col. 1999).

Las películas delgadas poseen numerosas aplicaciones en la industria, por ejemplo, en la fabricación de capas aislantes en microcircuitos (C. W. Frank y col. 1996) o en la obtención de recubrimientos porosos anti-reflejantes para lentes (S. Walheim y col. 1999). Esta técnica también se ha empleado para depositar films de sílice (Y. Y. Huang y col. 2003), de compuestos con buena resistencia térmica (D. J. Taylor y col. 2002), compuestos con aplicación en catálisis (E. W. Kuipers y col. 1993) o en microelectrónica (R. Sirera y col. 1995). Asimismo, el método de *spin-coating* se ha utilizado en los campos biológico y biomédico, ya que se han obtenido películas de colesterol (E. Grotenhuis y col. 1996) y de otros lípidos (U. Mennicke y col. 2002) para estudiar su interacción con sistemas biológicos.

En los últimos años se ha puesto de manifiesto la capacidad de este procedimiento para preparar cristales coloidales a partir de dispersiones monodispersas. El primer trabajo que aborda este campo emplea una dispersión de partículas coloidales de poliestireno (H. W. Deckmann y col. 1982). Dicha publicación pone de manifiesto la necesidad de ajustar varios parámetros (concentración, viscosidad y velocidad, entre otros) para conseguir estructuras ordenadas.

También se ha estudiado el efecto de la velocidad de rotación en el espesor de los cristales coloidales preparados con esta técnica (T. J. Rehg y col. 1992) y se ha

calculado un parámetro de *spin* muy próximo a 0.5. Por otra parte, en cuanto a los componentes de las suspensiones, hay autores que han empleado dispersiones de oro (F. K. Liu y col. 2003) aunque mayoritariamente se emplean dispersiones de sílice (P. Jiang y col. 2004, A. Mihi y col. 2006, T. Ogi y col. 2007) o de polímeros orgánicos (A. Pelah y col. 2007). En el trabajo de Jiang se describe la preparación cristales coloidales de sílice dispersada en un monómero viscoso que se polimerizaba con luz ultravioleta para obtener un material rígido. En éste, las partículas quedaban ordenadas e inmóviles. Se analizaron tanto las propiedades del compuesto formado por las partículas y el polímero como las del cristal coloidal tras la eliminación del polímero y las de la estructura porosa tras la eliminación de las esferas de sílice. Se mostró que era posible obtener cristales coloidales de grandes dimensiones y con un número controlable de capas.

En lo que respecta al tamaño de las partículas, en general se trata de partículas con un tamaño comprendido entre 200 nm y 800 nm, aunque también se han llevado a cabo algunos experimentos con nanopartículas (Y. K. Hong y col. 2002).

Por otro lado, con el método de *spin-coating* también se han preparado cristales coloidales formados por dos tipos de partículas (D. Wang y col. 2004). Otros trabajos publicados en este campo versan sobre la posibilidad de obtener estructuras macroporosas en una sola etapa utilizando esta técnica (M. S. Park y col. 2004, M. S. Park y col. 2006).

En lo que respecta a los sustratos utilizados, los más frecuentes son el silicio y el vidrio, aunque también se ha utilizado zafiro (T. Ogi y col. 2007) y mica (L. Cui y col. 2006). Mayoritariamente, los sustratos son sometidos a un proceso de limpieza con solución “piranha ácida”*, o “piranha básica”†, o con algún solvente orgánico en ultrasonidos seguido de un aclarado con agua ultrapura y un secado. Como resultado se obtiene un sustrato hidrófilo. Sin embargo, también se ha estudiado la influencia del carácter hidrófobo del sustrato en la morfología de algunas películas (S. Franzka y col. 2005).

* La solución “piranha ácida” consta de una mezcla de ácido sulfúrico y agua oxigenada (30 %) generalmente con una relación de volúmenes de 1:3, aunque puede variar.

† La solución “piranha básica” es una mezcla de agua oxigenada (30%), amoníaco (25%) y agua ultrapura en una relación de volúmenes de 1:1:5.

En este trabajo se pretende estudiar el método de *spin-coating* para la formación de cristales coloidales con un número pequeño de capas desde un punto de vista experimental.

4.2.-Material y método

Las partículas coloidales empleadas en los experimentos fueron de sílice (Fiber Optic Center). Se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido midiendo el diámetro de las esferas aisladas y se estimó un valor de 0.50 μm y una desviación estándar de 0.02 μm , se trata por tanto de esferas monodispersas. Si bien, se observó, que cuando se rodean de otras partículas, se deforman ligeramente y su diámetro disminuye hasta 0.46 μm . Esta diferencia en el tamaño de las partículas coloidales también ha sido observada por otros autores (V. Shklover y col. 2006).

Como medio de dispersión se utilizaron varios líquidos: acetona (Fisher RG), 2-butanona (Sigma-Aldrich, 99%), 3-pantanona (Sigma-Aldrich, 98%), etanol absoluto (Comercial Alcohols Inc.), terc-butanol (Sigma-Aldrich, 99%) y 1-propanol (Sigma-Aldrich, 99.5 %). Se prepararon dispersiones al 20%, 15% y 10 % (v/v)^{*} en acetona y al 20% en el resto de los solventes. Las características principales de estos líquidos se muestran en la tabla 4.2.1.

Tabla 4.2.1. Propiedades físicas de los medios de dispersión.

Medio de dispersión	Temperatura de ebullición [°C]	Viscosidad dinámica [cP] a 20 °C	Densidad [g/mL] a 20 °C	Tensión superficial [dina/cm] a 20 °C	P _v [mm Hg]
acetona	56.3	0.32	0.78	23.7	186
2-butanona	80	0.42	0.80	24.6	27
3-pantanona	101	0.47	0.81	20.7	28
etanol	78.4	1.21	0.78	23.7	46
terc-butanol	82.4	3.3	0.80	20.7	38
1-propanol	97.1	2.26	0.80	16.8	15

* En los siguientes párrafos, todas las concentraciones se expresarán en (v/v) a menos que se especifique lo contrario.

Respecto a los sustratos empleados en los experimentos se trató principalmente de vidrio, tanto portamuestras cortados (VWR International) como *cubres* (VWR International, 22 mm x 30 mm). Los *cubres* se fijaron a los portamuestras con un pegamento (Norland NOA 68) para evitar la deformación debida a la succión del equipo de *spin-coating*. También se realizaron experimentos sobre cromo y óxido de indio y estaño, *ITO*, (Visiontek, 17 mm x 18 mm).

Asimismo, se utilizaron sustratos de oro de dos tipos. El primer tipo se preparó sobre *cubres* de microscopía óptica por evaporación (Edwards Coater). La capa de oro (Erie Sci.) poseía un espesor de 27 nm que fue determinado por medidas de microscopía de fuerza atómica, *AFM*. El segundo tipo se adquirió comercialmente (Erie Sci.) y el oro estaba depositado sobre una capa de cromo, para mejorar la adherencia.

Por otro lado, se realizaron experimentos sobre sustratos de polidimetilsiloxano, PDMS, rayados. Se trata de un material sobre el que se puede llevar a cabo litografía *soft* y crear canales con diferentes anchuras. En nuestro caso, los canales tenían una anchura de 50-70 μm y un espaciado entre ellos de 500 μm . Es un sustrato muy diferente a los ya citados y además incluye la presencia de canales. Estos sustratos fueron facilitados por la Dra. Erika Meschrod, del Departamento de Química de la Memorial University of Newfoundland.

Todos los sustratos (a excepción de los sustratos de PDMS) se limpiaron siguiendo dos procedimientos, unos de ellos muy suave y que consistía en un lavado con agua ultrapura (Barnstead Nanopure, 18.2 M Ω ·cm) seguido de un lavado con etanol y un secado. Con los sustratos de vidrio y oro se utilizó un segundo procedimiento que consistía en un lavado con ácido sulfúrico concentrado, un aclarado intenso con agua ultrapura, un lavado con etanol y un finalmente un secado.

En lo concerniente a la preparación de las dispersiones de sílice en los diferentes medios se recurrió al empleo de ultrasonidos durante varias horas (3 con la acetona y 6 con el etanol) ya que las concentraciones empleadas eran elevadas (20%). Durante el tiempo de aplicación de ultrasonidos se realizaron cambios del agua del baño de ultrasonidos para evitar el calentamiento y evaporación de los líquidos. Una vez preparadas las dispersiones se llevaron a cabo los experimentos de *spin-coating* en un equipo Laurel Tech. Corp. (fig. 4.2.1).

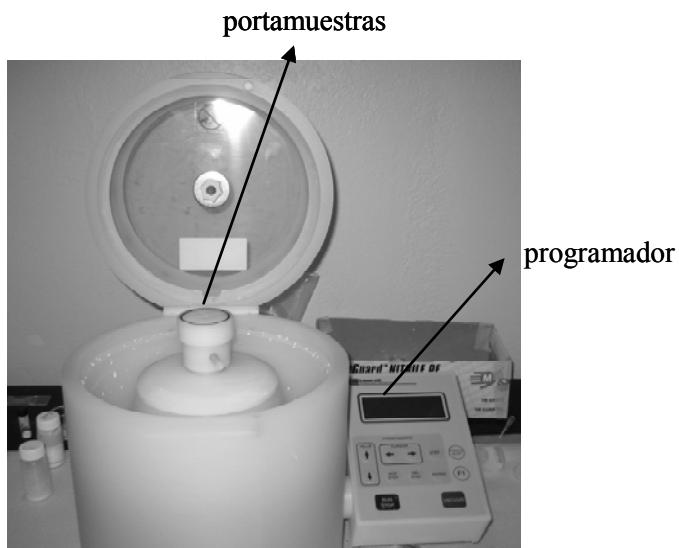


Fig. 4.2.1. Fotografía del equipo de spin-coating.

Se utilizaron dos procedimientos para depositar las dispersiones. El primero de ellos, que llamaremos modo 1, consistía en dejar caer una alícuota de la dispersión y empezar la rotación, al cabo de unos segundos se cesaba la rotación y se retiraba la muestra. Este modo es el utilizado en la mayoría de los trabajos publicados. El segundo de ellos, llamado modo 2, consistía en poner a girar el sustrato a la velocidad deseada y verter después la alícuota de dispersión.

En los inicios de esta parte del trabajo se tomó como referencia el artículo de Jiang (P. Jiang y col. 2004). A partir de las condiciones empleadas en dicho trabajo se estimó un volumen de dispersión de 37 μL para este estudio. Es conocido que el espesor de las muestras es independiente del volumen de dispersión depositado (para una misma velocidad de rotación) (P. Müller-Buschaum y col. 2001) y se comprobó realizando un experimento con 18 μL de suspensión coloidal.

En los primeros ensayos realizados por *spin-coating* se utilizó acetona como medio de dispersión.

En primer lugar, se realizaron algunos experimentos para determinar si existía una velocidad umbral a partir de la cual el proceso fuera reproducible. Se realizaron ensayos con una dispersión de sílice al 20% en este líquido aplicando diferentes velocidades de rotación: 0 rpm, 25 rpm, 250 rpm, 500 rpm, 2500 rpm, 3400 rpm y 6000 rpm.

En segundo lugar, se realizó otra serie de experimentos a dos velocidades de rotación, 2500 rpm y 8000 rpm, y varias concentraciones de sílice, 10%, 15% y 20%, y se estudió el efecto de la concentración en la homogeneidad de las muestras y en el número de capas. Una vez definida la concentración más adecuada a nuestros propósitos se prepararon muestras a diferentes velocidades de rotación: 500 rpm (en algunos solventes), 1000 rpm, 3000 rpm, 6000 rpm y 8000 rpm.

Para analizar las muestras se observaron las reflexiones que se producían durante el proceso de *spin-coating*. Estas reflexiones opalinas se podían distinguir a simple vista y se registraron con una cámara digital estándar (fig. 4.3.1.1).

Las muestras también se visualizaron por microscopía óptica con un equipo Nikon Elipse 80i a 20, 100, 400 y 1000 aumentos. A este microscopio se le acoplaron las lentes de Bertrand, con las que se visualizó el patrón de difracción de las estructuras con luz blanca.

Además, mediante microscopía electrónica de barrido (Hitachi S570) se observó el aspecto general de las muestras así como algunos perfiles laterales y la última capa de los cristales coloidales. Previamente, se depositó una capa de un compuesto conductor.

Algunas de las micrografías se analizaron con una rutina informática para calcular la amplitud de transformada de Fourier bidimensional y la función de autocorrelación y así estudiar las estructuras, los empaquetamientos y el grado de orden.

Para completar este estudio se registraron los patrones de difracción de los cristales coloidales con un láser violeta (405 nm) y se realizó un estudio de la autocorrelación y de las correlaciones cruzadas de la intensidad en diferentes puntos de las muestras.

Asimismo, se determinó el espesor de los cristales coloidales por microscopía de fuerza atómica, *AFM*, con un equipo Asylum Research MFP-3. Esta técnica se basa, de modo resumido, en la interacción de una punta con una superficie. Dicha interacción es registrada y analizada a lo largo de un barrido y así es posible construir una imagen con la topografía de dicha superficie. Existen varios modos de medida. Con el modo “contacto” la punta es sometida a una fuerza durante todo el barrido de la superficie. En cambio, con el modo *tapping* se aplica una oscilación a la punta y en función de la

interacción con la superficie varían los parámetros de la oscilación como por ejemplo la fase. En nuestro caso, la determinación del espesor de los cristales coloidales se realizó con el modo contacto con una punta de silicio recubierto de aluminio MikroMasch (constante de fuerza ~0.3 N/m). Las medidas se tomaron a lo largo de una dirección radial, rayada previamente con una cuchilla.

También se estudiaron las propiedades de los sustratos de vidrio (*portas* y *cubres*), como la rugosidad, con esta técnica y el modo *tapping*.

Para completar el trabajo también se registraron los espectros de transmisión de algunas muestras con un espectrofotómetro Cary 5E UV-Vis-NIR y se determinó la estructura cristalina y el espaciado entre planos.

4.3.-Resultados y discusión

4.3.1.-Experimentos previos

Estos experimentos previos se llevaron a cabo con el modo 1 de depósito. Se prepararon 5 mL de suspensión de sílice al 20% en acetona y se realizaron ensayos a diferentes velocidades de rotación: 0 rpm, 25 rpm, 250 rpm, 500 rpm, 2500 rpm, 3400 rpm y 6000 rpm. Se observó que existía una velocidad umbral, que resultó ser 300 rpm, por debajo de la cual, la rotación del disco no era uniforme y por tanto, las muestras no eran reproducibles. También se constató que la evaporación de la acetona era muy rápida y en sólo unos segundos la suspensión quedaba seca. En las muestras obtenidas a una velocidad mayor a 250 rpm se observaron reflexiones coloreadas. Estas reflexiones estaban formadas por dos líneas cruzadas perpendicularmente y aparecían desde los primeros segundos del proceso (fig. 4.3.1.1). Posteriormente, en los ensayos con etanol también se observaron reflexiones opalinas formadas, en este caso, por tres líneas cruzadas.

En estos ensayos se utilizaron dos tipos de sustratos de vidrio: portamuestras de microscopio y *cubres* pegados a los portamuestras. Con ambos sustratos se observaron las reflexiones opalinas. No obstante las reflexiones de las muestras sobre *cubres* eran más intensas, lo que nos hizo pensar *a priori* que los cristales coloidales poseían un mayor grado de orden.

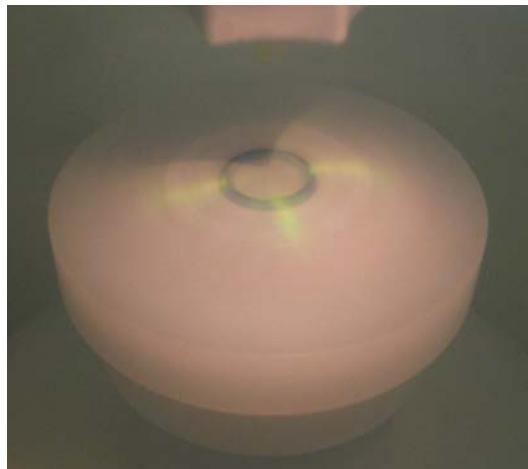


Fig. 4.3.1.1 Reflexiones durante el proceso de *spin-coating*. Muestra preparada con partículas de sílice al 20%, dispersadas en acetona.

Aunque ambos sustratos eran de vidrio, probablemente siguen un procesado diferente en su fabricación que les confiere unas propiedades distintas por lo que se optó por utilizar los *cubres* como sustratos. Se realizaron algunas medidas por microscopía de fuerza atómica, *AFM* y se observaron ciertas diferencias (sección 4.3.6) entre los dos tipos de sustratos.

4.3.2.-Efecto de la concentración y la velocidad en la homogeneidad

Preparar suspensiones tan concentradas de sílice (20%) consume una gran cantidad de partículas monodispersas y es un proceso laborioso, que requiere un tiempo ultrasonidos de 3 horas para la acetona y 6 horas para el etanol. Además, una vez preparadas los ensayos deben llevarse a cabo a continuación, para evitar cambios en la concentración por la evaporación del medio de dispersión. Por estos motivos, se creyó oportuno preparar suspensiones de menor concentración, 15% y 10% y obtener muestras a dos velocidades de giro: 2500 rpm y 8000 rpm y estudiar la influencia de estos parámetros en la homogeneidad de los cristales coloidales. En todos los casos se observaron las reflexiones opalinas con 4 o 6 brazos dependiendo del medio de dispersión. Las muestras se visualizaron por microscopía óptica a 20 aumentos.

En la muestra preparada a 8000 rpm y con una concentración del 20% se observó homogeneidad respecto al número de capas, ya que toda la muestra presentaba del mismo color al ser visualizado por microscopía óptica. No obstante, a partir de la zona central homogénea de unos 10 mm de diámetro, aparecieron algunas estrías debidas al movimiento del fluido hacia fuera por la fuerza centrífuga. En cambio, la muestra

preparada a esta misma velocidad pero con una concentración del 15% presentaba una región homogénea más reducida, apareciendo las estrías a unos 3 mm del centro (fig. 4.3.2.1).



Fig. 4.3.2.1 Micrografía de las estrías en una muestra preparada con una dispersión de sílice al 15% en acetona a 8000 rpm. 20 aumentos.

La muestra preparada con una dispersión al 10% no era tan homogénea como las anteriores. Debido a la relativamente baja concentración ni siquiera la zona central era homogénea y a medida que aumentaba la distancia al centro se incrementaba la heterogeneidad.

Respecto a las muestras obtenidas a 2500 rpm, la preparada con una suspensión al 20% tenía un aspecto parecido a la de 8000 rpm a esa misma concentración. Si bien, de modo cualitativo, se observó que la primera contenía un número mayor de capas ya que era un poco más opaca. Esta muestra era homogénea prácticamente hasta el borde del depósito. En cambio, la muestra preparada con una dispersión al 15% presentaba algunas estrías a partir de un radio de 4 mm, si bien la región situada entre las estrías sí resultó ser homogénea. En el cristal coloidal preparado a partir de la suspensión al 10% aparecían zonas claras y oscuras por toda la muestra, en forma de estrías lejos del centro y con forma circular en el centro.

En vista de estos resultados se eligió como concentración más adecuada para trabajar a velocidades cercanas a 8000 rpm la de 20%, en cambio si los experimentos se llevaban a cabo a velocidades del orden de 2000 rpm era posible trabajar a concentraciones del 15% y obtener muestras homogéneas y uniformes.

Con objeto de determinar el número de capas se visualizaron los perfiles transversales por microscopía electrónica. Se prepararon muestras a dos concentraciones: 20% y 10% y a varias velocidades: 3000 rpm, 6000 rpm y 8000 rpm. Sin embargo no pudo obtenerse un número elevado de perfiles adecuados.

La muestra preparada a una velocidad de rotación de 3000 rpm y con una concentración de dispersión del 20% contaba con 11 capas, mientras que si la concentración era del 10% el número de capas estaba en torno a 8.

Asimismo, en las muestras preparadas a una velocidad de 6000 rpm el número de capas en el caso de la suspensión al 20% fue de 10 capas y de 5 capas para la del 10%.

No pudo obtenerse un corte adecuado de las muestras preparadas a 8000 rpm pero los perfiles observados mostraban un número de capas muy similar al de las preparadas a 6000 rpm. Otro fenómeno que pudo comprobarse es que las muestras obtenidas con una dispersión al 10% presentaban cierta variación en cuanto el número de capas a lo largo de la sección.

El hecho de no poseer un número elevado de perfiles nos hizo comprobar las medidas por microscopía de fuerza atómica. Además de la rapidez, esta técnica presenta algunas ventajas respecto al *SEM*, entre ellas no es necesario seccionar transversalmente las muestras para obtener un perfil adecuado (no todos los perfiles se pueden utilizar para determinar el número de capas) ni tampoco se requiere que la muestra sea conductora.

Por otro lado, también pudo constatarse que las muestras presentaban una superficie plana, hecho que ya habían puesto de manifiesto otros autores en el caso de películas de polímeros (D. E. Bornside y col. 1989, Y. Y. Huang y col. 2003, S. Franzka y col. 2005). En la figura 4.3.2.2 puede observarse un perfil obtenido por microscopía electrónica de barrido en el que las esferas aparecen desordenadas como consecuencia de la rotura de la muestra. La *terrazza* corresponde a la última capa de la muestra.

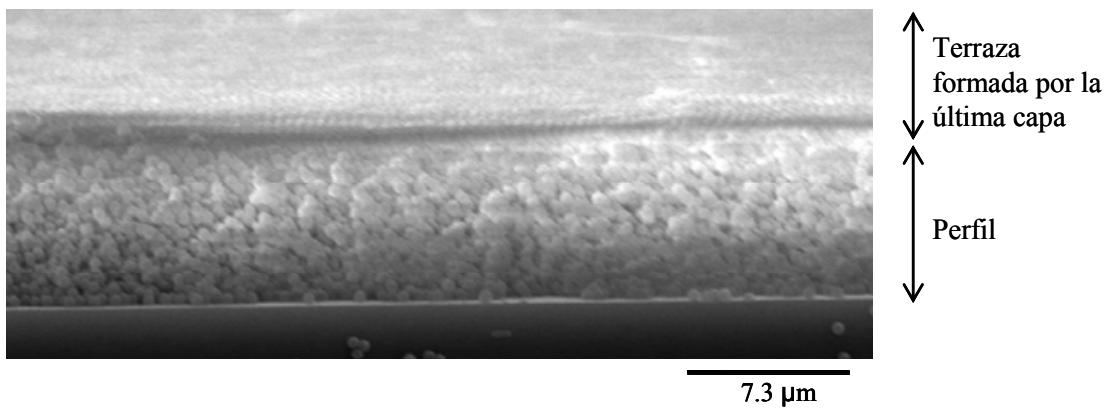


Fig. 4.3.2.2 Micrografía de la última capa de una muestra.

Tras determinar la influencia de la concentración y la velocidad en el número de capas, los ensayos se dirigieron a la preparación de cristales coloidales con un espesor reducido. Se realizaron ensayos modificando la velocidad de rotación, el modo de depósito de *spin-coating* y el medio de dispersión.

4.3.3.-Efecto del medio de dispersión y del modo de depósito

En los primeros ensayos solamente se utilizaron dos líquidos como medios de dispersión: acetona y etanol. Tras la caracterización de las muestras preparadas con estos líquidos se experimentó con cetonas y alcoholes con menor presión de vapor, por tanto menos volátiles. Se pensó que su uso prolongaría la etapa 3 del proceso de *spin-coating*, en la que tiene lugar una disminución del espesor de los depósitos y por tanto se obtendrían muestras con un menor número de capas.

En la mayoría de los casos se observaron reflexiones de 4 y/o 6 brazos (tablas 4.3.3.1 y 4.3.3.2).

Tabla 4.3.3.1. Tipos de reflexiones observadas con las cetonas como medios de dispersión.

Acetona			2-butanona			3-pentanona	
Velocidad [rpm]	Modo 1	Modo 2	Velocidad [rpm]	Modo 1	Modo 2	Velocidad [rpm]	Modo 1
8000	4 brazos	4-6 brazos	8000	4 brazos	4 brazos	8000	no reflex.
6000	4 brazos	4 brazos	6000	4 brazos	4 brazos	6000	no reflex.
3000	4 brazos	4 brazos	3000	4 brazos	4 brazos	3000	no reflex.
1000	4 brazos	4 brazos	1000	4 brazos	4 brazos	1000	no reflex.

Tabla 4.3.3.2 Tipos de reflexiones observadas con los alcoholes como medios de dispersión.

Etanol			1-propanol o terc-butanol	
Velocidad [rpm]	Modo 1	Modo 2	Velocidad [rpm]	Modo 1
8000	6 brazos	6 brazos	8000	no reflex.
6000	6 brazos	6 brazos	6000	no reflex.
3000	6 brazos	6 brazos	3000	no reflex.
1000	6 brazos	6 brazos	1000	no reflex.

La presencia de reflexiones sugería la existencia de cierto grado de orden. En el caso de las muestras preparadas con cetonas como medio de dispersión las reflexiones sólo se observaron para la acetona y la 2-butanona, las cetonas de menor peso molecular y menor viscosidad. Para la 3-pentanona, no se observaron reflexiones a ninguna velocidad de giro. En el caso de los alcoholes, sólo se observaron reflexiones para el etanol y fueron menos intensas que en el caso de la acetona.

En el caso del modo 1, las reflexiones con 4 brazos observadas en las muestras preparadas con acetona pusieron de manifiesto la existencia de un ordenamiento cuadrado, que se constató por microscopía electrónica, siendo el plano (001)^{*} de la red *f.c.c.* el paralelo al sustrato.

Por otro lado, en el caso del etanol, las reflexiones con 6 brazos sugerían un ordenamiento hexagonal. Se visualizaron algunas muestras por microscopía electrónica y se comprobó que la última capa presentaba un ordenamiento hexagonal compacto en dos dimensiones. (fig. 4.3.3.1). También se encontraron algunas zonas desordenadas. Su presencia indica un menor grado de orden general lo que podría explicar que las reflexiones opalinas sean menos intensas que con la acetona. En cuanto al empaquetamiento de las partículas en estos cristales coloidales no se puede concluir que el ordenamiento tridimensional sea hexagonal compacto. También podría tratarse del plano (111) de una red cúbica centrada en las caras. Como ya se ha comentado (sección

* A lo largo del texto se va a emplear la notación cúbica de los planos, a no ser que se especifique otra cosa.

2.1) ambas estructuras se pueden identificar siguiendo la secuencia de apilamiento de los planos y entre ellas la diferencia energética es pequeña.

Respecto a las propiedades de estos líquidos, acetona y etanol, la diferencia más importante radica en la viscosidad. El etanol presenta una viscosidad cuatro veces superior a la acetona y así las partículas que se encuentran en su seno se moverán más despacio por tanto recorrerán una distancia menor antes de quedar “inmóviles” tras la evaporación total del líquido, es decir, no pueden acercarse tanto unas a otras debido a la viscosidad del medio. En consecuencia, las capas de partículas se apilarían con un espaciado entre planos mayor que en el caso de la acetona. Justamente, los planos (111) tanto de una red *f.c.c.* como de una red *h.c.p.*, que son los que se observan, poseen una distancia entre planos mayor que la distancia entre planos (002), observados en las muestras preparadas con acetona.

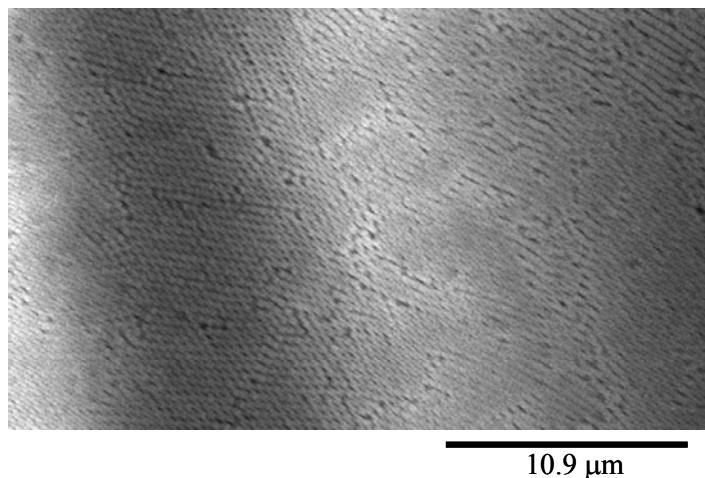


Fig. 4.3.3.1 Muestra preparada con sílice al 20 % en etanol, 8000 rpm preparada con el modo 1.

Esta explicación también es consistente con el ordenamiento cuadrado observado en las muestras preparadas con 2-butanona como medio de dispersión, ya que su viscosidad es similar a la de la acetona.

En el resto de los alcoholes, la viscosidad es diez veces superior a la de la acetona, y el movimiento de las esferas hacia posiciones ordenadas estaría tan impedido que la estructura presenta un alto grado de desorden y por ello no se observan reflexiones.

La presencia de un espaciado mayor entre planos en el caso del etanol, también podría relacionarse con la expulsión del exceso de dispersión que tiene lugar durante la etapa 3, durante la cual, se produce el movimiento del fluido a lo largo de la dirección radial. Al

aumentar la viscosidad se formarán “canales” de salida de mayores para facilitar ese movimiento. En la sección 4.3.8 se profundizará en esta cuestión.

Si se consideran los resultados obtenidos con el modo 2 en el caso de la acetona se observa que las reflexiones presentan diferente intensidad y geometría en función de la velocidad de rotación. Así, en la muestra preparada a la menor velocidad (500 rpm) no se observan reflexiones marcadas y en el resto constan de 4 brazos (excepto a 8000 rpm), al igual que con el modo 1. Resulta llamativa la mezcla de reflexiones con 4 brazos en el centro y con 6 brazos en el resto del sustrato que se observa en la muestra preparada a 8000 rpm (fig. 4.3.3.2).

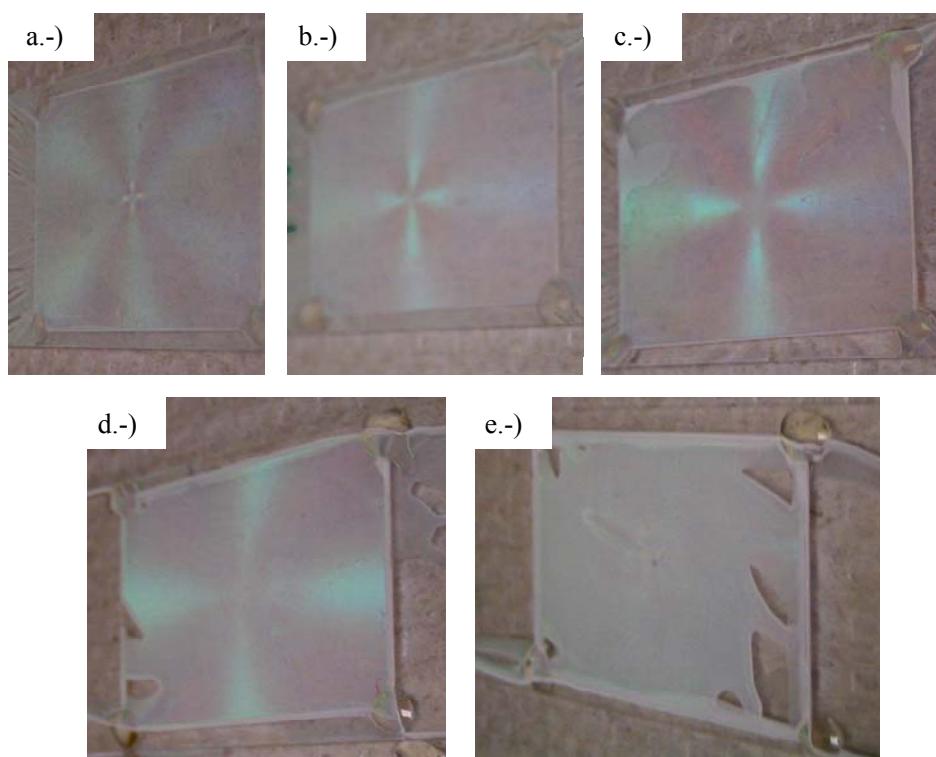


Fig. 4.3.3.2 Imágenes de las muestras preparadas siguiendo el modo 2 con sílice al 20 % en acetona: a.-) 8000 rpm, b.-) 6000 rpm, c.-) 3000 rpm, d.-) 1000 rpm y e.-) 500 rpm.

La presencia de ambas reflexiones está relacionada con la estructura que presenta el cristal coloidal. En el primer caso, se trata de una estructura cuadrada y en el segundo de una estructura hexagonal. Esta transición fue confirmada por microscopía electrónica de barrido. Al visualizar dicha muestra únicamente se observaron dominios con estructura cuadrada en la región central, por el contrario, en el resto de la muestra la última capa de partículas presentaba un ordenamiento hexagonal (fig. 4.3.3.3).

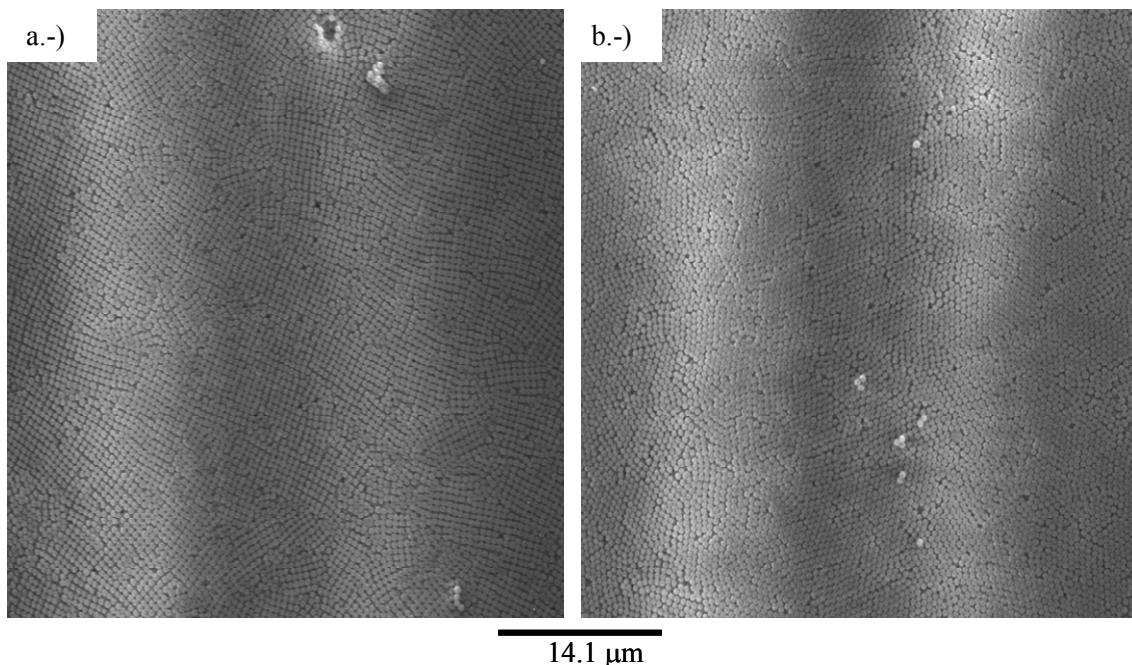


Fig. 4.3.3.3 Micrografía de la muestra preparada con sílice al 20% en acetona con el modo 2 a 8000 rpm. a.-) Zona central y b.-) a 8 mm del centro.

Como ya se ha comentado, los planos con ordenamiento hexagonal podrían corresponder con el plano (111) tanto de una estructura *f.c.c.* como de una estructura *h.c.p.* En cualquier caso el espaciado entre estos planos es mayor al espaciado entre los planos (002) de una red *f.c.c.* y la transición que se observa podría relacionarse con la tasa de evaporación, que es máxima a la mayor velocidad de giro, 8000 rpm. Como consecuencia, las partículas no podrían ocupar las posiciones ordenadas más cercanas y por ello se sitúan en planos con un espaciado mayor. También podría estar relacionada con la diferencia energética existente entre regiones situadas a distintas distancias del centro. Así, una mayor velocidad lineal (zona no central) implicaría un estado energético mayor, que podría ser suficiente para salvar la pequeña diferencia de energía existente entre ambas estructuras. Esta explicación es cualitativa ya que no ha sido posible hacer un estudio en más profundidad.

Otros colaboradores también han observado transiciones de este tipo en ensayos realizados en otras condiciones experimentales.

4.3.4.- Estructura cristalina. Influencia del radio de giro.

La aparición de las reflexiones opalinas (observadas en las muestras preparadas con ambos modos, sección 4.3.3) sugería un alto grado de orden.

En el caso de la acetona y la 2-butanona aparecían dos líneas cruzadas formando 90º ó

4 brazos, lo que parecía indicar un ordenamiento cuadrado de las partículas coloidales, mientras que en el caso del etanol aparecían tres líneas cruzadas formando 60° o 6 brazos (fig. 4.3.4.1).

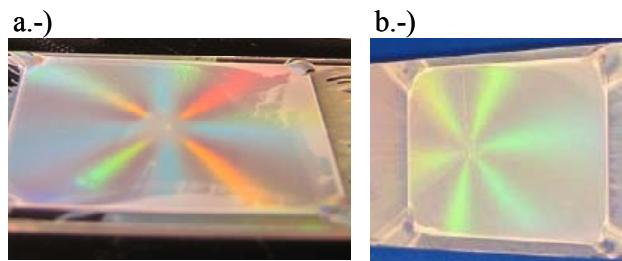


Fig. 4.3.4.1 Reflexiones opalinas, a.-) muestra con acetona como medio de dispersión, b.-) muestra con etanol como medio de dispersión. En ambos casos se ha empleado el modo 2.

Para confirmar que en el caso de la acetona como medio, la estructura se dispone siguiendo un ordenamiento cuadrado, algunas de las muestras se visualizaron por microscopía electrónica. Así, en la última capa se observaron dominios con este ordenamiento girados entre sí. (fig. 4.3.4.2).

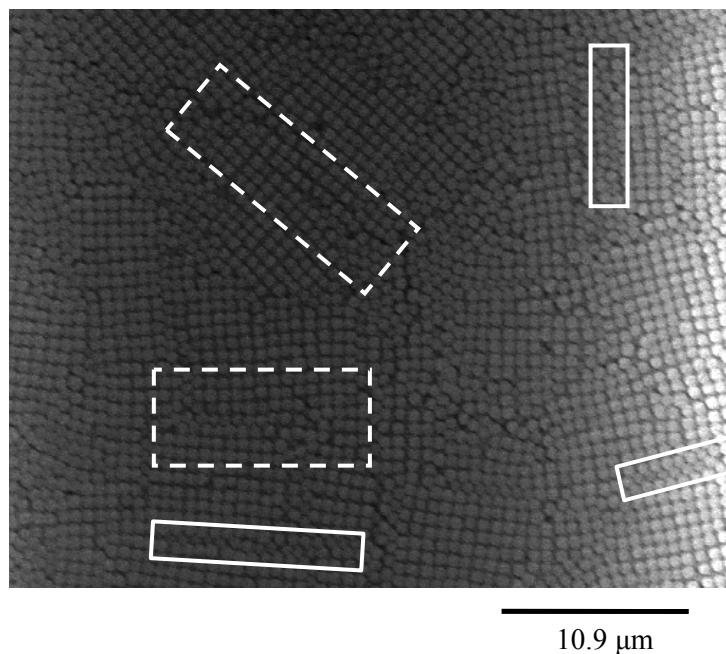


Fig. 4.3.4.2 Micrografía de una muestra preparada con sílice al 20 % en acetona, a 6000 rpm, modo1.

Es difícil establecer las fronteras de los dominios (fig. 4.3.4.2). En numerosas ocasiones aparecen defectos en la estructura cuadrada, en algunos casos son dislocaciones (líneas blancas discontinuas) y en otros casos se trata de otro tipo de defectos (líneas blancas continuas).

En todo caso, la estructura cuadrada de la última capa coincide con el plano (001) de un ordenamiento cúbico centrado en las caras, *f.c.c.* Este hecho resulta llamativo ya que en la mayoría de los trabajos publicados, aunque se obtienen cristales coloidales con empaquetamiento *f.c.c.*, el plano paralelo al sustrato suele ser el plano (111) (I. I. Tarhan y col. 1996, S. H. Park y col. 1998, O. D. Velev y col. 1998, Y. Lu y col. 2001, Y. H. Ye y col. 2001, G. R. Yi y col. 2001, S. H. Im y col. 2002, F. Meseguer y col. 2002, L. K. Teh y col. 2005, A. Mihi y col. 2006). Se trata del plano de mayor densidad, en el que las esferas se ordenan siguiendo un ordenamiento hexagonal y que en la estructura *f.c.c.* forma un ángulo de 55 ° con el sustrato (fig. 4.3.4.3).

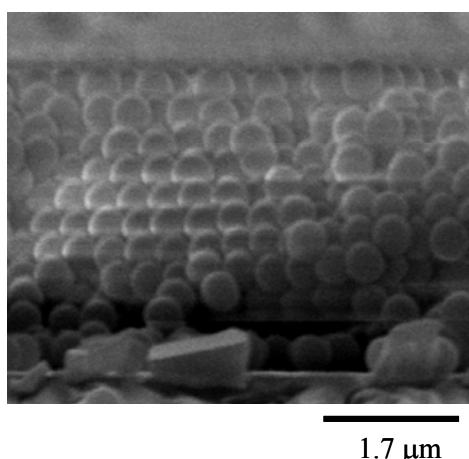


Fig. 4.3.4.3 Perfil de una muestra preparada con una dispersión de sílice en acetona al 20 % a 3000 rpm. Plano (111) de una red *f.c.c.*

Las muestras se dividieron en porciones más pequeñas para obtener una imagen del perfil de los cristales coloidales, se observó una parte del plano (010) (fig. 4.3.4.4). Sin embargo, no se sometieron a un proceso de sinterización, por lo que las muestras se deterioraron en algunas regiones.

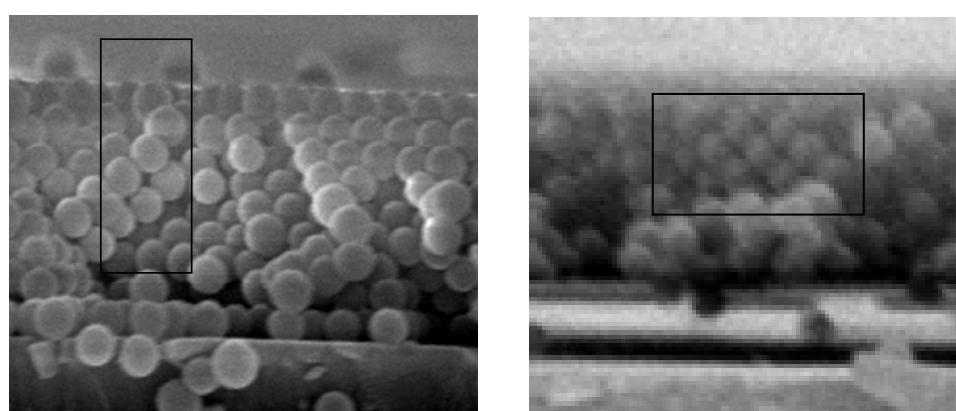


Fig. 4.3.4.4 Vista lateral de los ordenamientos *f.c.c.*

Para completar la caracterización, algunas de las muestras se visualizaron con lentes de Bertrand (acopladas a un microscopio óptico y a 1000 aumentos). La imagen obtenida con este dispositivo corresponde con el patrón de difracción de la luz visible. En consecuencia se puede relacionar con el grado de orden de la muestra y con el tipo de empaquetamiento.

En nuestro caso, para las muestras preparadas con acetona se observaron 4 máximos girados 90°, que corresponden a un ordenamiento cuadrado (sección 2.1). Estos picos estaban más definidos y eran más intensos al aumentar la distancia al centro (fig. 4.3.4.5), lo que sugiere que las zonas alejadas del mismo están más ordenadas.

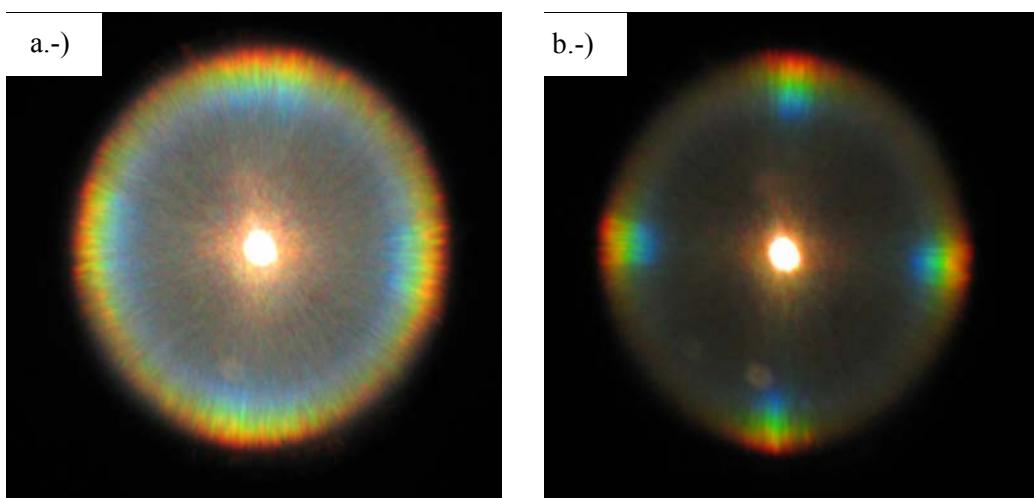


Fig. 4.3.4.5 Imágenes obtenidas con las lentes de Bertrand. Muestra preparada con una dispersión de sílice al 20% en acetona a 6000 rpm. a) Zona centro. b) Zona alejada del centro.

Del mismo modo, la visualización de la última capa de las muestras por microscopía electrónica de barrido permitió confirmar que el tamaño de los dominios se incrementaba al aumentar la distancia al centro de rotación (fig. 4.3.4.6).

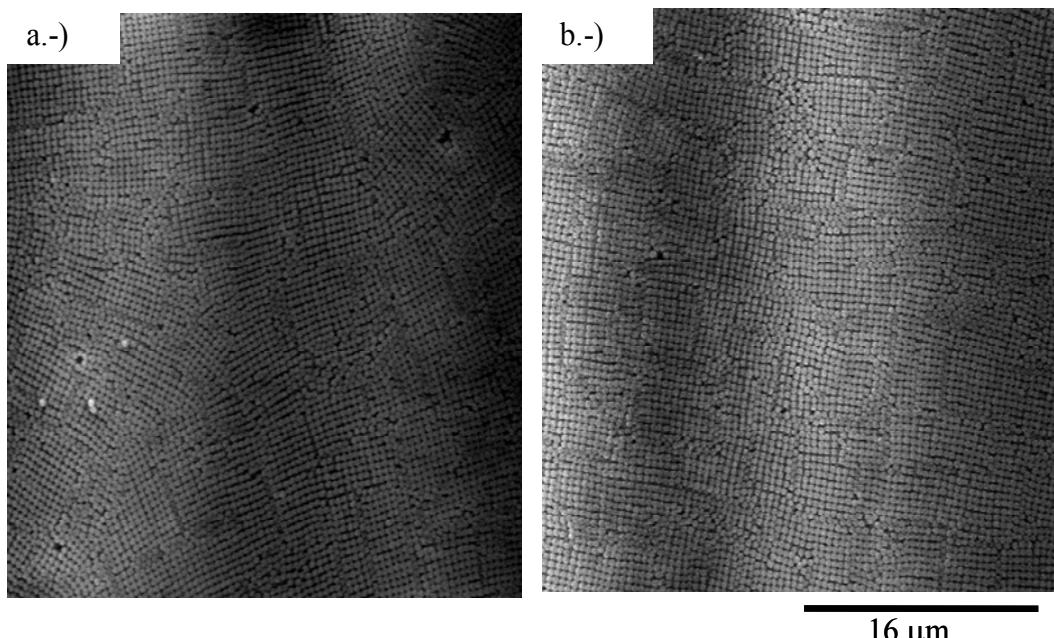


Fig. 4.3.4.6 Micrografías de una muestra preparada con una dispersión de sílice al 20% en acetona a 8000 rpm. a.-) zona centro y b.-) a 7 mm del centro.

Para completar el estudio de la influencia del radio de giro, se calculó la amplitud de la transformada de Fourier y la función de autocorrelación, por medio de un programa informático. Como en capítulos anteriores, la rutina informática se realizó sobre micrografías de la última capa de los cristales coloidales. En la figura 4.3.4.7 se muestra una representación de la amplitud de la transformada de Fourier.

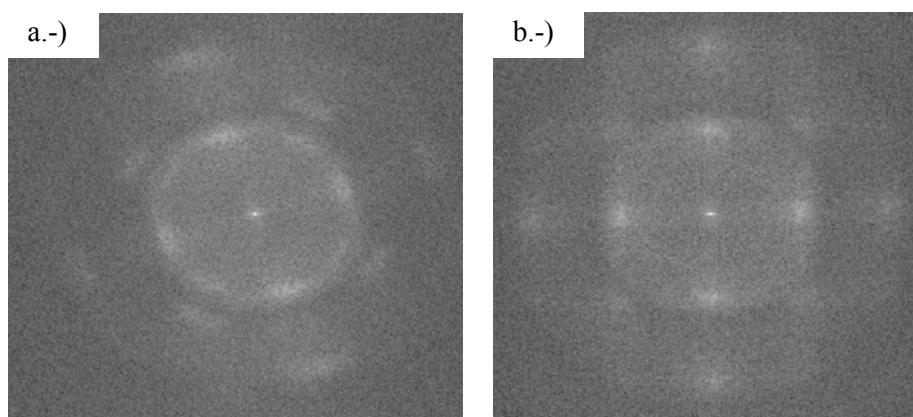


Fig. 4.3.4.7 Representación de la amplitud de la transformada de Fourier para una imagen tomada: a.-) en el centro y b.-) lejos del centro. Muestra preparada con una dispersión de sílice al 20% en acetona a 8000 rpm.

Los valores de la amplitud así como de la función de autocorrelación de las imágenes se representan en la figura 4.3.4.8.

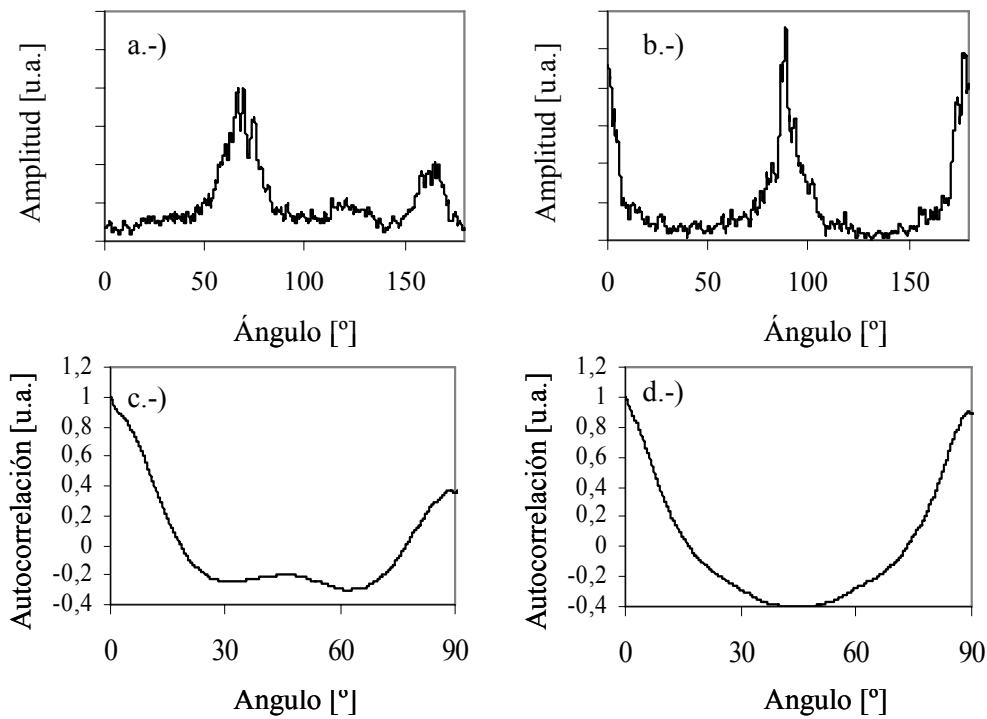


Fig. 4.3.4.8 Amplitud de la transformada de Fourier de una imagen tomada en: a.-) zona central y b.-) zona alejada del centro. Funciones de autocorrelación normalizadas con el valor a ángulo 0° en: c.-) zona central y d.-) zona alejada del centro. Muestra preparada con una dispersión de sílice al 20% en acetona a 8000 rpm, modo 1.

La existencia de una estructura cuadrada se refleja en la aparición de cuatro máximos en la representación de la amplitud de la transformada de Fourier. Así como en la existencia de un máximo de la función de autocorrelación a un ángulo de 90° , que es el presente entre los dos modos de Fourier. También se comprueba que existe un mayor grado de orden en las estructuras de las regiones alejadas del centro de rotación. Este hecho se manifiesta en la aparición de picos más estrechos y más definidos en la representación de la amplitud de la transformada de Fourier. En consecuencia, también los valores de la función de autocorrelación de la amplitud a 90° son mayores en las estructuras situadas lejos del centro de giro.

La explicación de este fenómeno podría ser que durante la rotación, en el centro no hay una dirección privilegiada y los dominios están orientados al azar y tienen un tamaño pequeño al encontrar otro dominio cercano en crecimiento. En cambio, al aumentar la distancia al centro, la longitud del arco se incrementa y los dominios pueden adquirir un área mayor (fig. 4.3.4.9).

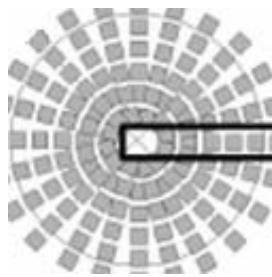


Fig. 4.3.4.9. Esquema de la orientación de los dominios sobre el sustrato (figura cedida por el Dr. Yethiraj).

En todo caso, la visualización por *SEM* permitió determinar que los dominios mayores tenían un tamaño típico de 10 μm (aprox.). Estas observaciones muestran que se trata de muestras policristalinas, aunque las reflexiones que presentaban sugerían la existencia de orden translacional de largo alcance.

Para completar el estudio se obtuvieron los patrones de difracción de luz con un láser violeta (con una longitud de onda de 405 nm y una anchura de haz de 1.2 mm) en distintos puntos de las muestras. En la figura 4.3.4.10 se representa un esquema de la distribución de los puntos estudiados. Se analizaron los máximos de difracción y se obtuvo la función de la intensidad de los picos, la función de autocorrelación de la intensidad en cada punto y la función de correlación de la intensidad entre distintos puntos, que se denominará correlación cruzada.

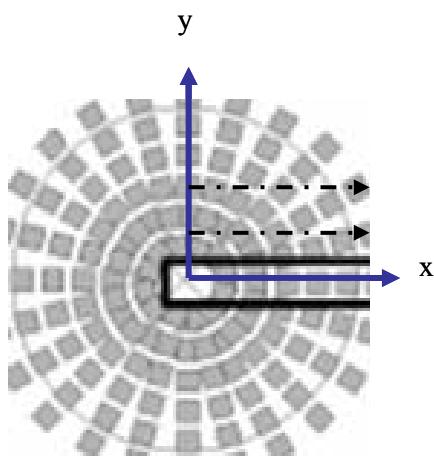


Fig. 4.3.4.10. Esquema de la situación de los puntos de registro de los patrones de difracción para el estudio de la intensidad y de la correlación (adaptado de la figura cedida por el Dr. Yethiraj).

Se registraron los patrones de la radiación difractada en varios puntos de la dirección y ($y=0 \text{ mm}$, $y=4 \text{ mm}$, $y=5 \text{ mm}$, $y=7 \text{ mm}$) a intervalos de 1 mm en la dirección x (desde 0 mm hasta 11 mm) y se analizaron las funciones de la intensidad de los picos. Se observó

que en la región central aparecía una corona circular, consecuencia de la existencia de dominios girados, pero aparecían cuatro picos diferenciados al desplazar el haz a 2 mm del centro siguiendo la dirección radial. Pudo observarse que la disposición de estos picos era constante al desplazar el haz siguiendo dicha dirección. Es decir, los dominios presentan la misma orientación a lo largo de una dirección radial. En cambio, al realizar una traslación fuera de una trayectoria radial los picos de difracción rotaban (fig. 4.3.4.11).

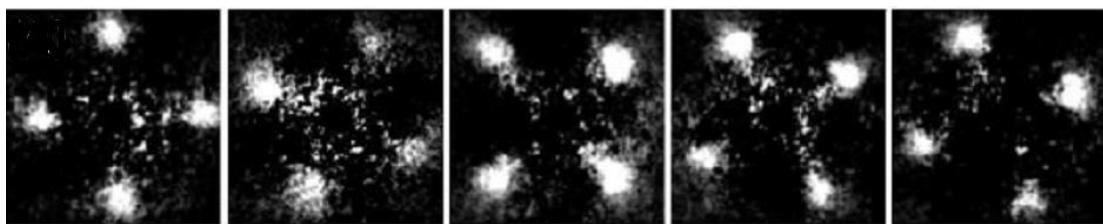


Fig. 4.3.4.11. Patrones de difracción ($\lambda=405$ nm) en diferentes puntos a lo largo de una dirección no radial. Muestra preparada con una dispersión de sílice al 20% en acetona a 3000 rpm con el modo 2. No se muestra el máximo central para mayor claridad.

La aparición de picos tan definidos indica la existencia de una estructura con un grado elevado de orden. Por otro lado, la existencia de cuatro máximos constata que se trata de un ordenamiento cuadrado.

Por otro lado, las funciones de autocorrelación presentaban un máximo en 90° , lo que es coherente, una vez más, con una estructura cuadrada y su valor es una medida de la calidad de esta estructura. Para establecer una comparación entre los distintos puntos de muestreo se calcularon los valores de la autocorrelación relativa. Para ello, los valores de correlación a 90° se dividieron entre el valor de correlación máxima (a 0°) y se representaron respecto a la distancia al centro (fig. 4.3.4.12).

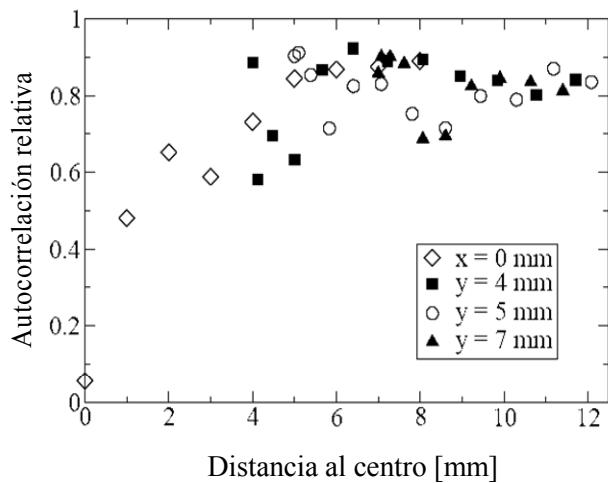


Fig. 4.3.4.12. Autocorrelación relativa a 90 ° respecto a la distancia al centro. Muestra preparada con sílice al 20 % en acetona a 3000 rpm, modo 2.

Se observa que la autocorrelación relativa se incrementa al aumentar la distancia hasta un máximo en torno a los 6-7 mm del centro. En la zona central de la muestra la autocorrelación relativa a 90° es menor ya que hay más defectos que afectan a los dos modos de forma distinta y provocan cierta desviación de la estructura cuadrada perfecta. La ligera disminución en el porcentaje de correlación a 90° que se observa a distancias mayores podría estar relacionada con un efecto de los bordes del sustrato.

Por otro lado, mediante el cálculo de las funciones de correlación cruzada se pretendía conocer si las orientaciones de los dominios en una dirección no radial (flechas discontinuas (fig. 4.3.4.10) estaban relacionadas. Estas funciones presentaban un máximo a cierto ángulo, que se denomina ángulo de correlación cruzada. Se calcularon para cada punto situado a lo largo del eje y para diferentes posiciones en el eje x y se relacionaron con una posición de referencia en $x=0$. Los valores del ángulo de correlación cruzada se representaron respecto al formado por las componentes x e y en cada punto (fig. 4.3.4.13).

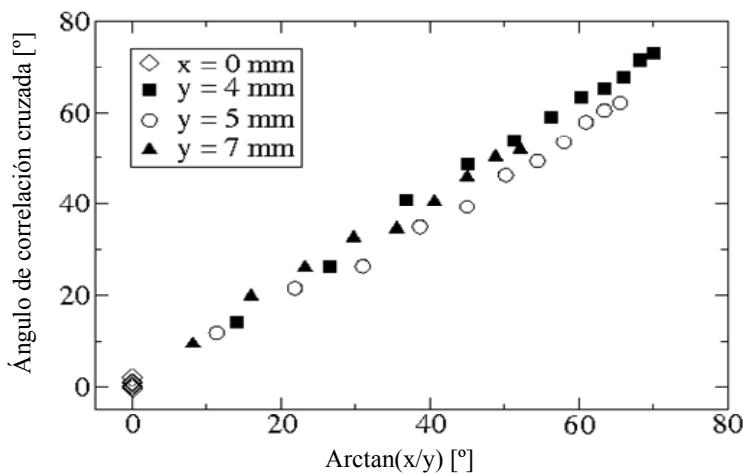


Fig. 4.3.4.13. Representación del ángulo de correlación-cruzada máxima y el ángulo respecto a una posición de referencia (figura adaptada de C. Arcos y col. 2008). Muestra preparada con sílice al 20% en acetona a 3000 rpm, modo 2.

Se observa que el ángulo de correlación cruzada máxima entre las orientaciones de los dominios en dos puntos situados fuera de una dirección radial coincide con el ángulo formado entre los radios que pasan por dichos puntos. Por tanto, se comprueba que existe correlación entre la orientación de los dominios, no se trata de una orientación aleatoria sino que uno de los modos de la estructura cuadrada sigue la dirección radial.

También se determinó la anchura del pico a 90° , $\Delta\theta$, de la función de correlación en un punto que expresa en cierta medida, la dispersión respecto a la orientación de los dominios en esa posición. Estos valores se representaron frente a la distancia al centro de los puntos (fig. 4.3.4.14).

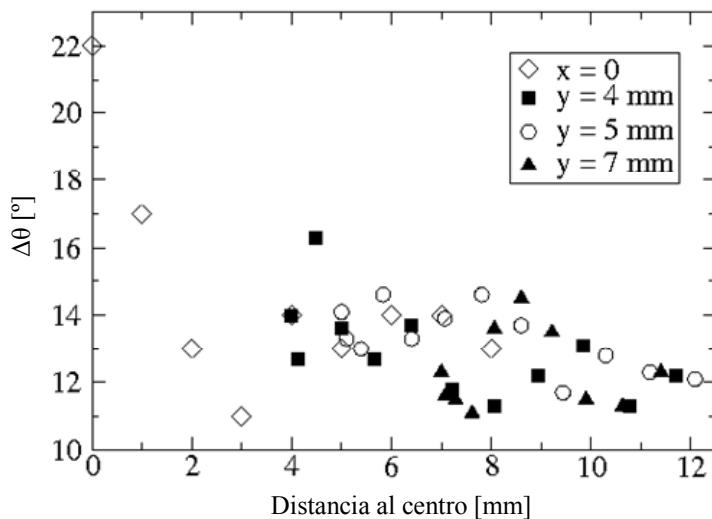


Fig. 4.3.4.14. Anchura del pico más intenso de la función de correlación frente a la distancia al centro de la muestra (figura adaptada de C. Arcos y col. 2008). Muestra preparada con sílice al 20% en acetona a 3000 rpm, modo 2.

Se observa que la anchura del pico en el ángulo de correlación máxima está en torno a 12°-14°. El valor de este parámetro disminuye a medida que aumenta la distancia al centro de rotación, obteniéndose picos más estrechos en los patrones de difracción tomados en zonas alejadas del mismo. Esto demuestra, una vez más, que el orden se incrementa al aumentar el radio.

En vista de estos resultados, se puede decir que los cristales coloidales preparados por *spin-coating* presentan orden orientacional de largo alcance (~1 cm) sin poseer orden translacional de corto alcance. Por ello, podríamos denominarlos policristales coloidales correlacionados orientacionalmente (*orientationally correlated polycrystals, OCP*). Estos resultados son de gran relevancia ya que la existencia de esta relación entre las estructuras no había sido descrita con anterioridad y supone una novedad en el campo de la cristalización coloidal (C. Arcos y col. 2008).

Por otro lado, resulta interesante la ausencia de *cracks* en las muestras preparadas por el método de *spin-coating*. Cabe destacar que las grietas son muy frecuentes en los cristales coloidales preparados con otras técnicas.

4.3.5.-Efecto del método de limpieza

Se estudió el efecto del método de limpieza de los sustratos en el ordenamiento de los cristales coloidales. Se realizaron ensayos con dispersiones de sílice al 20% en acetona, 2-butanona y etanol. Se emplearon varios métodos de limpieza. En el caso de los sustratos de vidrio, *ITO* y cromo se llevó a cabo, en primer lugar, un lavado con agua destilada y un aclarado con agua ultrapura y en segundo lugar, se realizó un lavado con agua ultrapura y con etanol. También se aplicó un tercer método de limpieza a sustratos de vidrio y oro que consistía en un lavado con ácido sulfúrico, agua ultrapura y etanol. En todos los casos se observaron reflexiones con 4 y 6 brazos. Esto pone de manifiesto que los sustratos utilizados eran suministrados con un nivel de limpieza suficiente, ya que en los dos primeros casos se trataba de lavados muy suaves.

Además, las muestras preparadas sobre sustratos sometidos a los diferentes métodos se visualizaron por *SEM* y no se observaron diferencias respecto al orden de las estructuras.

Para asegurar la reproducibilidad de los ensayos se optó por un lavado con ácido sulfúrico ya que se trata de un método más enérgico.

4.3.6.-Efecto del sustrato

Se observaron diferencias en la intensidad de las reflexiones entre los cristales coloidales preparados sobre los portamuestras y los cristales preparados sobre los *cubres*, presentando los últimos una intensidad mayor, consecuencia de una mejor estructura. Ambos sustratos se visualizaron por microscopía de fuerza atómica en modo *tapping* tras ser lavados con ácido sulfúrico. Este método de caracterización se basa en someter a la punta a una oscilación. En función de la interacción con el material que se esté estudiando dicha oscilación se verá modificada, apareciendo, entre otros aspectos, una diferencia de fase entre la oscilación aplicada y el movimiento de la punta. En las mismas condiciones de medida dos superficies de características diferentes interactuarán con la punta de manera distinta. Dicha interacción se puede representar de varios modos. En la figura 4.3.6.1 se representan las diferencias de fase en ambos sustratos.

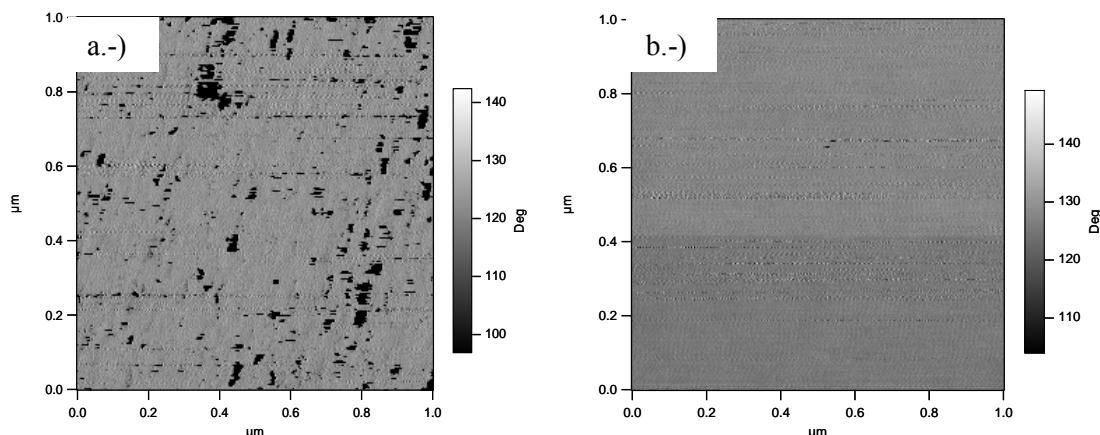


Fig. 4.3.6.1 Representación de la diferencia de fase de la punta de *AFM*, a.-) para un vidrio portamuestras y b.-) para un vidrio “cobre”

La representación de la diferencia de fase refleja una interacción desigual de los sustratos con la punta. En el caso del *cobre* es mucho más homogénea que en el caso del portamuestras, lo que parece favorecer la ordenación del cristal coloidal, que presenta reflexiones más intensas cuando es depositado sobre un *cobre*. Esta diferencia de comportamiento se observó a lo largo de toda la superficie de los sustratos y no parece

relacionada con la rugosidad, ya que en ambos casos se estimó una rugosidad del orden de 1 nm.

Ya se comentó en la sección 2.1, que entre las aplicaciones más interesantes de los ópalos se incluye su uso como plantilla para la preparación de materiales macroporosos. Para ello es necesario, entre otros aspectos, infiltrar un compuesto en los huecos del cristal coloidal. Uno de los métodos empleados para este fin es el de reacción electroquímica. Para llevar a cabo este proceso es necesario que el sustrato sobre el que se deposita el cristal coloidal sea conductor, ya que va a actuar como electrodo durante el proceso de electrodeposición. Por este motivo, se realizaron experimentos sobre sustratos de vidrio recubierto con una capa fina de oro depositada por evaporación (27 nm de espesor) y sobre *ITO* con dispersiones de sílice al 20% en acetona y en 2-butanona. Se emplearon velocidades de rotación de 1000 rpm, 3000 rpm, 6000 rpm y 8000 rpm con los dos modos de depósito de *spin-coating* y se observaron las mismas reflexiones (4 brazos) que sobre los sustratos de vidrio. Excepto para las muestras preparadas con acetona a 8000 rpm con el modo 2, en las que se observaron al mismo tiempo 4 y 6 brazos (fig. 4.3.6.2).

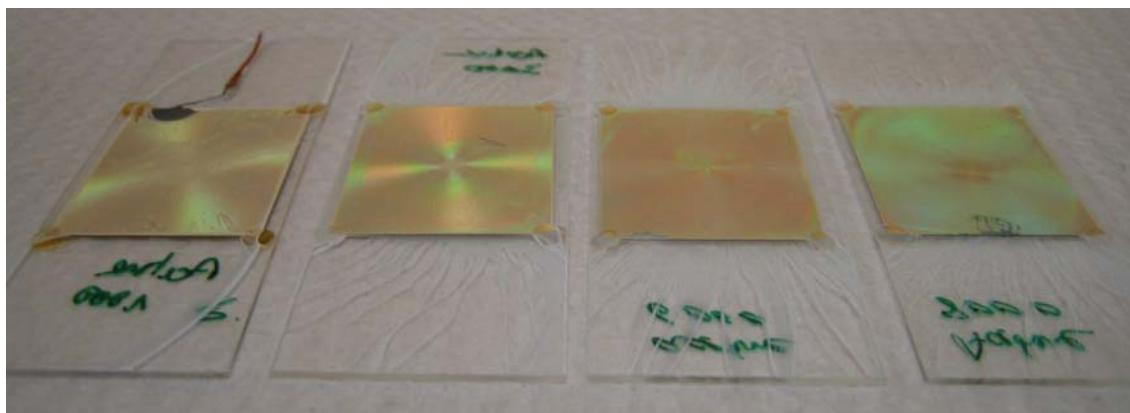


Fig. 4.3.6.2 Muestras preparadas sobre sustratos de vidrio recubierto de oro con una dispersión de sílice al 20% en acetona a 1000, 3000, 6000 y 8000 rpm (de izquierda a derecha).

Los sustratos de oro se visualizaron por microscopía de fuerza atómica y se estimó la rugosidad, resultando un valor del orden de 1.5 nm, lo que indica que se trata de sustratos muy poco rugosos, al igual que el vidrio. Para determinar el efecto del sustrato se realizaron algunos experimentos en las mismas condiciones sobre *ITO* y se obtuvieron los mismos resultados respecto a reflexiones. En este caso también se trataba de un sustrato poco rugoso.

Llegado este punto, se creyó conveniente utilizar un sustrato con canales para tratar de obtener dominios mayores. Para ello se realizaron algunos experimentos sobre sustratos de polidimetilsiloxano, PDMS, que presentaban una serie de canales con una anchura de 50-70 μm y un espaciado entre ellos de 500 μm . Se trata de un sustrato muy diferente los anteriores que incluye además la presencia de dichos canales. Se emplearon sin ser lavados, para evitar su deterioro. Se utilizó una dispersión de sílice al 20% en acetona y se realizaron algunos ensayos a 3000 rpm y 6000 rpm con el segundo modo de depósito. En la muestra preparada a 3000 rpm se observaron reflexiones con 4 brazos, en cambio aparecieron 6 brazos en la muestra obtenida a 6000 rpm. A simple vista su aspecto era similar a las anteriores, sin embargo, al visualizar los cristales coloidales por microscopía electrónica se observaron notables diferencias en sus microestructuras (fig. 4.3.6.3). Con ambas velocidades, los cristales coloidales presentaban grietas o *cracks*, que no habían aparecido en los depositados sobre otros sustratos.

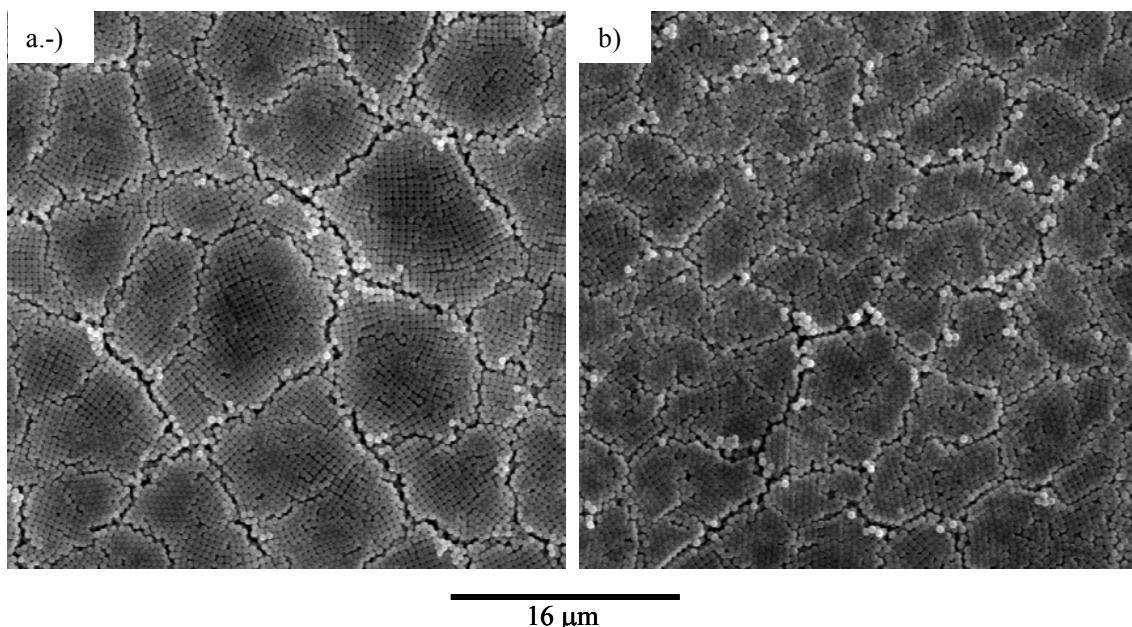


Fig. 4.3.6.3. Micrografías de las muestras preparadas sobre PDMS, a.-) 3000 rpm y b.-) 6000 rpm. En ambos casos se trata de la zona central.

Por otra parte, puede comprobarse nuevamente la correspondencia que existe entre las reflexiones que aparecen y el empaquetamiento que adquieren las partículas coloidales. Así cuando se observan 4 brazos la estructura es cuadrada (3000 rpm) y en el caso de 6 brazos la estructura es hexagonal (6000 rpm).

También se marcaron diferencias en ambos ordenamientos en función de la distancia al centro de la muestra (fig. 4.3.6.3 y fig. 4.3.6.4).

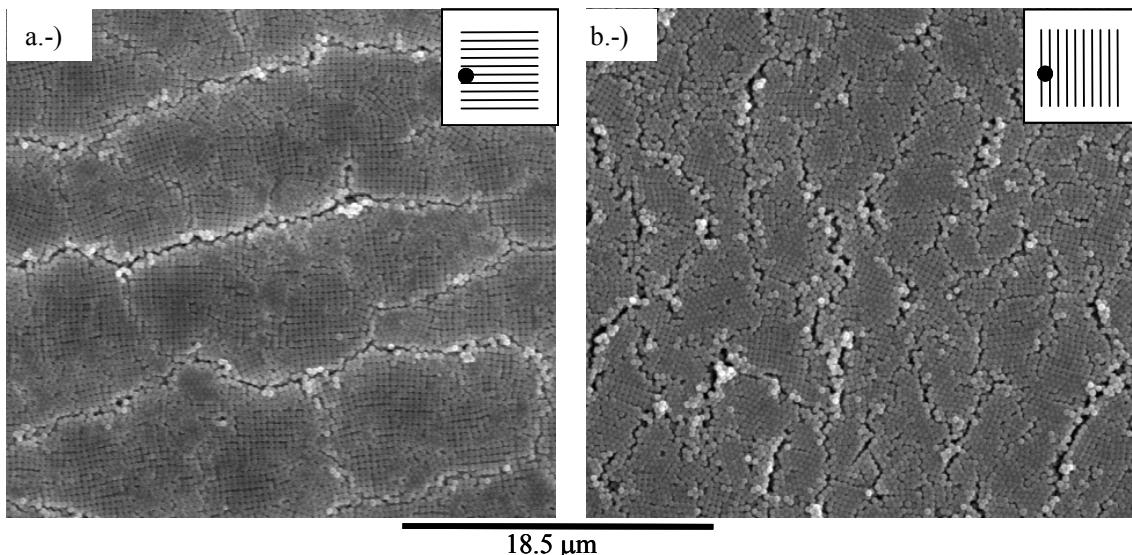


Fig. 4.3.6.4. Micrografías de las muestras preparadas sobre PDMS a 4 mm del centro, a.-) muestra preparada a 3000 rpm y b.-) muestra preparada a 6000 rpm.

En la figura 4.3.6.4 también se ha incluido un esquema de la situación de los canales presentes en los sustratos y del lugar en el que se tomó la micrografía (la escala no es real). Se observa que los dominios tienen una morfología muy diferente respecto a los observados en el centro de la muestra (fig. 4.3.6.3) y poseen un mayor número de esferas que los dominios de la región central.

Esta influencia de la distancia al centro también se había puesto de manifiesto en los cristales coloidales preparados sobre vidrio. El uso de un sustrato con canales no aumentó el tamaño de los dominios, hecho que podría deberse a que la anchura de los canales o el espaciado entre ellos no era el más apropiado.

Por otro lado, pudo observarse que en un punto alejado del centro los dominios tenían forma rectangular y seguían la dirección de los canales.

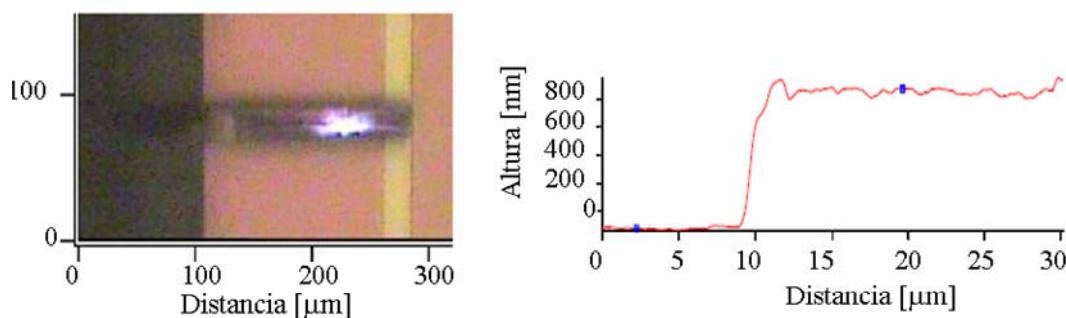
La aparición de grietas podría estar relacionada con la elasticidad del sustrato y la rigidez del cristal coloidal. El polidimetilsiloxano es un elastómero y por tanto, al ser expuesto a una rotación a velocidad elevada está sometido a continuas tensiones y compresiones que podrían causar estas grietas en los cristales coloidales. Aunque este efecto no se ha cuantificado, parece proporcional a la velocidad de rotación, y así es posible observar que en la muestra a 6000 rpm apareció un número mayor de grietas que en la muestra preparada a 3000 rpm. Por este motivo, se descartó el uso de este tipo de sustratos para la preparación de cristales con un número pequeño de capas, ya que

para este fin es necesario utilizar velocidades de rotación elevadas y en ese caso aparecería un número elevado de grietas.

Se llevaron a cabo algunos experimentos de *spin-coating* sobre otro metal como el cromo y se observaron las mismas reflexiones que con sustratos de vidrio, oro e *ITO*.

4.3.7.-Espesores de las muestras

Los espesores de las muestras se determinaron por microscopía de fuerza atómica. Para ello, los cristales coloidales preparados sobre los diferentes sustratos se rayaron con una cuchilla siguiendo la dirección radial. Se realizaron medidas a lo largo de esta dirección cada 1 mm o 0.5 mm. En primer lugar, se probó con el modo *tapping* pero no se consiguió una interacción adecuada entre la punta y la muestra, que sí se obtuvo con el modo contacto y fue posible determinar el espesor de los perfiles. En algunos momentos, se observó que la punta arrastraba esferas del cristal coloidal, hecho que se minimizó poniendo las muestras en una estufa a 150 °C durante unas 8 horas. En la figura 4.3.7.1 se muestra un ejemplo de los perfiles obtenidos en una muestra.



4.3.7.1. Imagen de la punta del AFM y de la hendidura creada con la cuchilla, perfil asociado.

Espesores de las muestras preparadas con el modo 1

Los espesores determinados por microscopía de fuerza atómica ponen de manifiesto que las muestras son homogéneas y bastante planas, como ya había sido observado por otros investigadores (J. Gu y col. 1996). En la figura 4.3.7.2 se representan los valores obtenidos con los distintos solventes y velocidades.

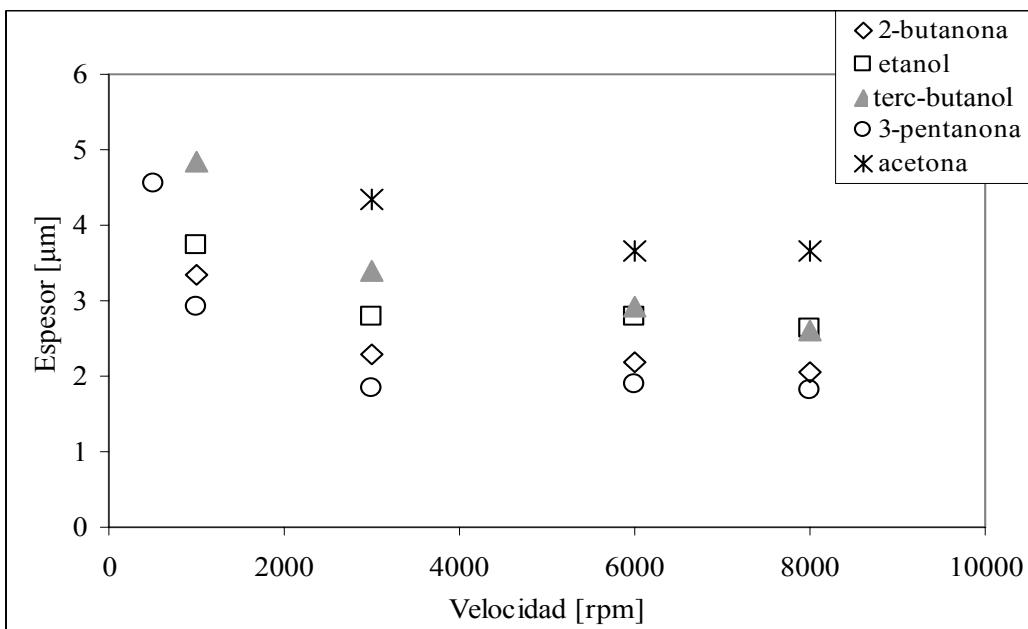


Fig. 4.3.7.2 Espesores frente a velocidades. Muestras preparadas con sílice al 20% en cada medio de dispersión con el modo 1.

En vista de los resultados obtenidos, se observa que los espesores obtenidos a 6000 rpm y 8000 rpm son muy similares, tanto en los solventes en los que se observaron reflexiones como en los que no se observaron. La explicación de este hecho reside en que la evaporación del solvente es tan rápida que tiene lugar antes de que el equipo alcance velocidades tan altas. Este trabajo estaba dirigido a preparar cristales coloidales con un número reducido de capas, por tanto, los más interesantes son los preparados a la máxima velocidad, 8000 rpm.

En el caso de la acetona, los cristales preparados a esa velocidad presentan un espesor de 3.7 μm, que correspondería con 10 capas con estructura *f.c.c*, cuyo plano (001) sería paralelo al sustrato.

En el caso de la 2-butanona, el espesor se reduce hasta 2.0 μm a 8000 rpm, y se trataría de un cristal con 5 capas de partículas coloidales. Puede observarse que con la 3-pentanona, el espesor de la estructura formada se reduce debido a su menor presión de vapor. Sin embargo, con este líquido se originaron estructuras no ordenadas, como indicó la ausencia de reflexiones, por lo que no resulta interesante para este trabajo.

En el caso del etanol, se ha conseguido un espesor intermedio entre la acetona y la 2-butanona, y la presencia de reflexiones, en este caso de 6 brazos, lo hace interesante para este trabajo. No se han conseguido preparar muestras con este tipo de reflexiones con otros medios de dispersión. Se han incluido los espesores de las muestras

preparadas con terc-butanol como solvente, que resultaron muy similares a los obtenidos con etanol, pero que no presentaron reflexiones. Igualmente, se realizaron algunos ensayos con 1-propanol, pero sin conseguir estructuras ordenadas. La ausencia de orden en las muestras preparadas con estos dos últimos líquidos parece relacionada con la viscosidad de los medios de dispersión. Y así, en estos dos últimos, la elevada viscosidad limita el movimiento de las partículas e impide que ocupen posiciones ordenadas.

Hay dos factores relacionados que determinan el espesor de las muestras: la tasa de evaporación y la viscosidad de los líquidos y, por tanto, de las dispersiones. Si la tasa de evaporación es muy alta, la etapa de expulsión de la dispersión hacia fuera del sustrato es muy breve y no tiene lugar una disminución del espesor. Por tanto, el tiempo resulta insuficiente para lograr un número pequeño de capas, en consecuencia, con acetona (más volátil) se preparan muestras con un espesor mayor que en el caso de la 2-butanona. Por otro lado, si la viscosidad es mayor es más difícil retirar fluido y se obtienen películas con un espesor mayor, aunque la tasa de evaporación sea baja y la etapa 3 sea más larga, como en el caso del terc-butanol. Este efecto se manifiesta en mayor medida al disminuir la velocidad de rotación.

Para preparar muestras con un espesor todavía menor se planteó el uso del modo 2, ya que el efecto de la velocidad de rotación sobre el espesor de los cristales coloidales es mucho mayor que con el modo 1.

Espesores de las muestras preparadas con el modo 2

En estas muestras, los espesores también fueron determinados por microscopía de fuerza atómica a lo largo de una dirección radial en puntos situados cada milímetro. Al igual que en las muestras preparadas con el modo 1, no se observó una variación importante en el espesor a lo largo de dicha dirección radial, si bien en el centro se observó un espesor ligeramente superior debido al efecto de la gota. Al disminuir la velocidad de giro este efecto se incrementaba (fig. 4.3.7.3).

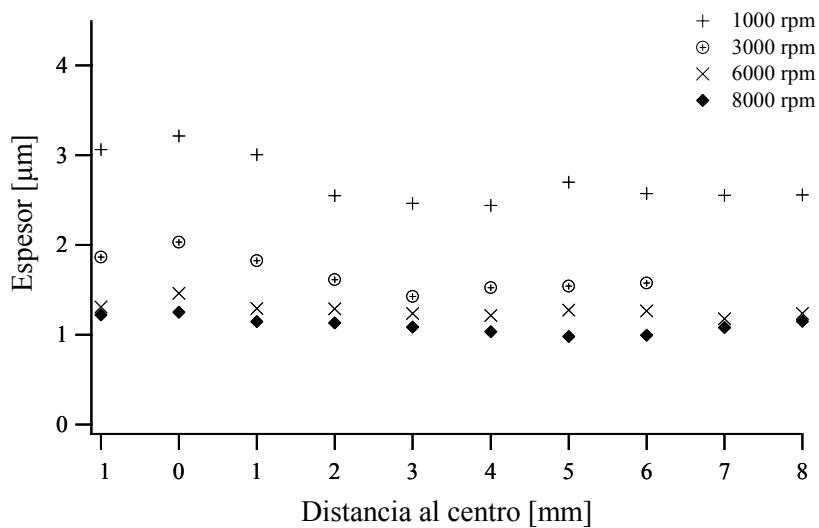


Fig. 4.3.7.3 Representación del espesor de los cristales coloidales y la distancia al centro. Muestras preparadas con sílice al 20% en acetona sobre un sustrato de oro con el modo 2.

Se observa que en las muestras más interesantes para este trabajo, las que poseen un menor espesor, el efecto de la gota no es importante.

Como ya se ha mencionado, en las muestras preparadas con acetona se utilizaron tres tipos de sustratos: *cubres* de vidrio, *ITO* y oro. Se midieron los espesores de estas muestras y los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.3.7.1.

Tabla 4.3.7.1. Espesor de las muestras preparadas con sílice al 20% en acetona.

Velocidad de giro [rpm]	Espesor medio [μm] (desv. std.)		
	Vidrio	Oro	ITO
8000	1.24 (0.13)	1.11 (0.10)	1.29 (0.06)
6000	1.26 (0.10)	1.26 (0.09)	1.39 (0.18)
3000	1.95 (0.40)	1.67 (0.18)	1.91 (0.20)
1000	3.57 (0.31)	2.61 (0.33)	-

Se observa una gran similitud entre los espesores determinados en los distintos sustratos, especialmente en las muestras preparadas a mayor velocidad, lo que indica que las propiedades del sustrato importantes en el proceso de *spin-coating*, por ejemplo la rugosidad, son iguales entre sustratos de vidrio, oro e *ITO* empleados.

Para completar este estudio, se consideró la relación entre el espesor y la velocidad de rotación propuesta por varios autores. Como ya se ha comentado en la sección 4.1, se ha propuesto una relación potencial entre el espesor de las películas y la velocidad angular en la ecuación [4.1.1].

En nuestros experimentos tiene lugar el cumplimiento de la expresión potencial (fig. 4.3.7.4) para las muestras preparadas con acetona.

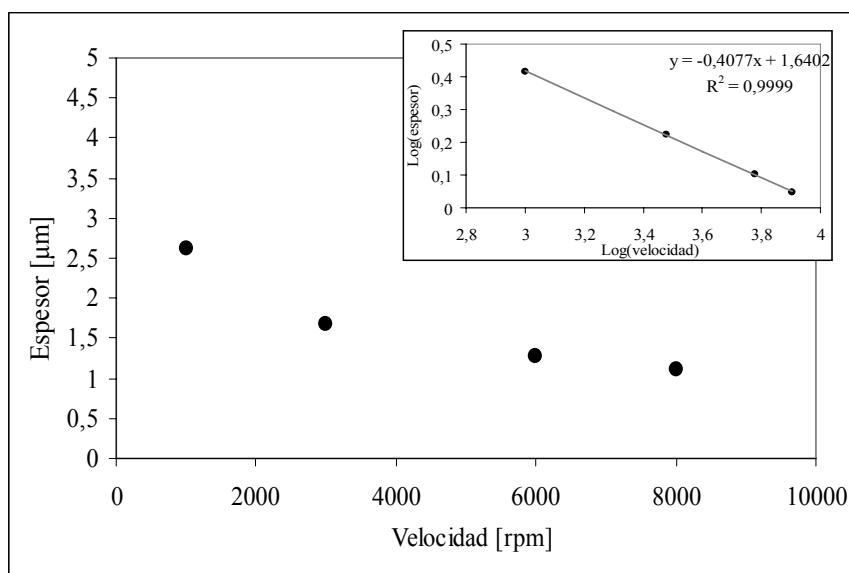


Fig. 4.3.7.4 Espesores de los cristales coloidales preparados con una dispersión de sílice al 20% en acetona sobre sustratos de vidrio recubierto de oro con el modo 2. Se incluye el ajuste logarítmico.

Se realizó un ajuste logarítmico y se calculó un parámetro de *spin* para este sistema de 0.4. Este valor es del orden de los parámetros de *spin* calculados por otros investigadores (P. Sukanek 1991, K. Vorotilov y col. 1995, A. Mihi y col. 2006).

Para el caso de las muestras preparadas con etanol, los espesores medidos se muestran en la figura 4.3.7.5.

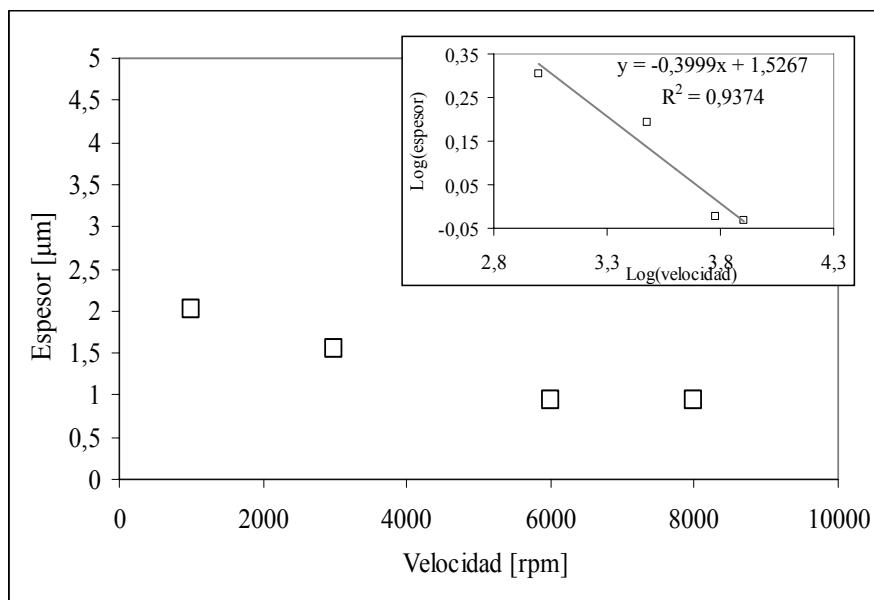


Fig. 4.3.7.5 Espesos de los cristales coloidales preparados con una dispersión de sílice al 20% en etanol sobre sustratos de vidrio con el modo 2. Se incluye el ajuste logarítmico.

El parámetro de *spin* asociado es prácticamente igual al de la acetona, 0.39, en cambio el seguimiento de la ley potencial no es tan bueno. En el caso del terc-butanol se ha observado una relación potencial entre ambas magnitudes pero se calculó un parámetro de *spin* de 0.29, que difiere de lo publicado. Por otro lado, para la 3-pentanona la relación entre el espesor de las muestras y la velocidad de rotación se desviaba ligeramente de la relación potencial.

Al comparar los resultados de los espesores entre ambos modos de depósito se observa que con el modo 2 los valores presentan una diferencia mayor entre las muestras preparadas a 1000 rpm, 3000 rpm, 6000 rpm y 8000 rpm, lo que es coherente, ya que la velocidad de rotación se alcanza antes de que la dispersión entre en contacto con el sustrato (fig. 4.3.7.6).

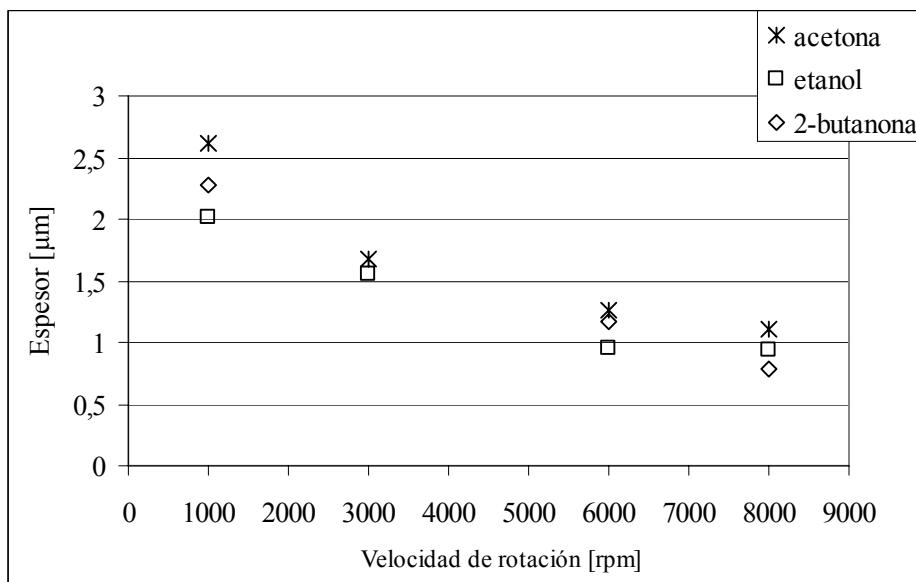


Fig. 4.3.7.6 Espesores frente a velocidades de las muestras preparadas con sílice al 20% en cada medio con el modo 2 sobre sustratos de vidrio, excepto en el caso de la acetona en el que se trata de un sustrato de oro.

Se observa una disminución considerable del espesor respecto a las muestras preparadas con el modo 1.

Por ejemplo, en el caso de la acetona se ha pasado de 10 capas (modo 1) a 3 capas (modo 2) a 8000 rpm.

En el caso del etanol, también ha tenido lugar una disminución del espesor, sin embargo, a 6000 rpm se observaron algunas irregularidades en la superficie de las muestras, que también se observaron en el caso de la 2-butanona. Con este líquido como medio de dispersión se ha disminuido el número de capas de 5 capas (modo 1) hasta 2 capas (modo 2) a 8000 rpm o desde 8 capas (modo 1) hasta 6 capas (modo 2) a 1000 rpm.

Se comprueba, por tanto, que el modo 2 es más eficaz a la hora de preparar cristales coloidales con un número reducido de capas con cualquiera de estos líquidos. Con este modo, el medio más adecuado para este fin sería la acetona debido a la ausencia de irregularidades.

4.3.8.-Espectros de transmisión

Como ya se ha comentado en el segundo capítulo, las técnicas espectroscópicas son muy empleadas para caracterizar los cristales coloidales (V. N. Astratov y col. 1996, J.

F. Bertone y col. 1999, S. G. Romanov y col. 20001, M. Allard y col. 2002, L. M. Goldenberg y col. 2002 (1 y 2)).

En nuestro caso, se registraron los espectros de transmisión de las muestras preparadas con sílice al 20% en acetona y en etanol, con el modo 1. El espectro registrado fue el siguiente (fig. 4.3.8.1).

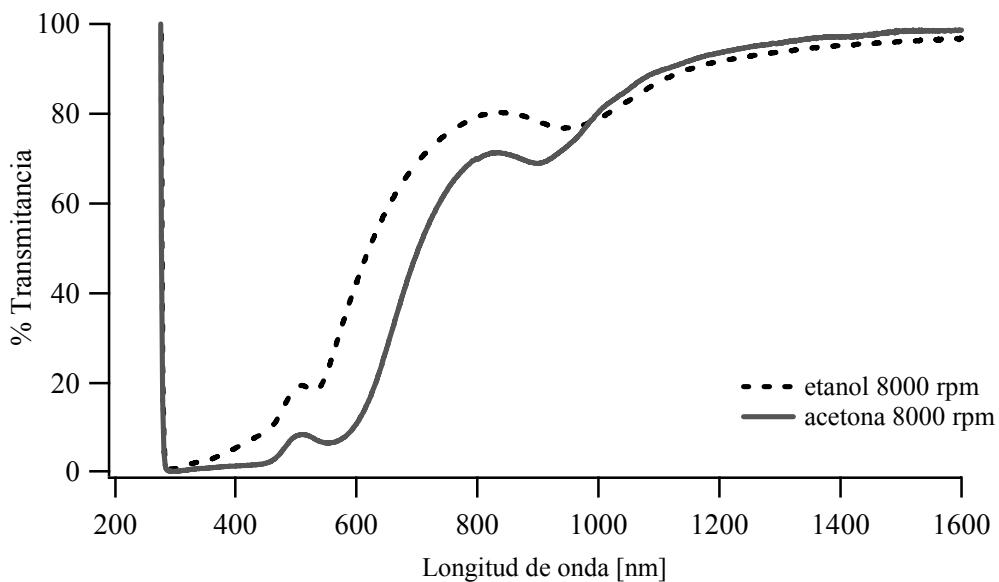


Fig. 4.3.8.1. Espectros de transmisión de las muestras preparadas con sílice al 20% en acetona y etanol, a 8000 rpm.

En la figura 4.3.8.1, se observa una pequeña banda en torno a los 900 nm. Esta atenuación en la transmisión tiene origen en la difracción de Bragg que se produce en la estructura al poseer cierto grado de orden. A partir de la longitud de onda de la banda puede calcularse la distancia entre los planos perpendiculares a la dirección de incidencia del haz por medio de la siguiente expresión (A. L. Rogach y col. 2000, M. Allard y col. 2002, L. M. Goldenberg y col. 2002 (1 y 2)):

$$2 \cdot d \cdot \sqrt{n_{efec.}^2 - \sin^2 \theta} = m \cdot \lambda \quad [4.3.8.1]$$

Siendo λ la longitud de onda a la que aparece la banda, d la distancia entre planos, θ el ángulo entre la radiación incidente y la transmitida y $n_{efec.}$ el índice de refracción efectivo, que tiene en cuenta el porcentaje de volumen ocupado por las esferas, su índice de refracción y el índice de refracción de los huecos según la siguiente expresión:

$$n_{\text{efec.}} = n_{\text{esferas}} \cdot f + n_{\text{huecos}} \cdot (1-f) \quad [4.3.8.2]$$

En el caso de las muestras preparadas con acetona como medio de dispersión, el empaquetamiento que adquieren las esferas es cúbico centrado en las caras, *f.c.c.*, con el plano (001) paralelo al sustrato (fig. 4.3.8.2).

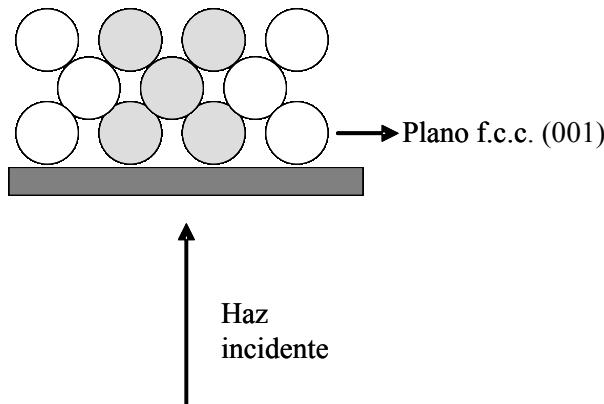


Fig. 4.3.8.2. Esquema del empaquetamiento *f.c.c.* sobre el sustrato.

Es posible calcular un espaciado teórico de 325 nm entre planos contiguos (002) para este tipo de empaquetamiento (fig. 4.3.8.3).

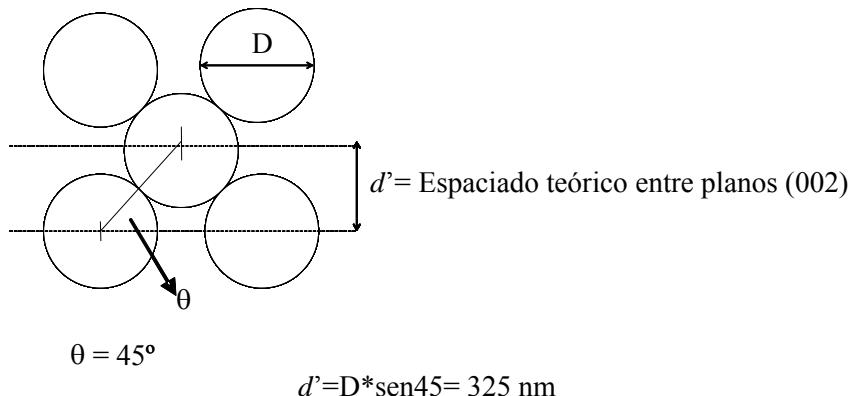


Fig. 4.3.8.3. Espaciado teórico entre planos (002) de una red *f.c.c.*

El índice de refracción de las partículas de sílice es 1.45, y el porcentaje de volumen ocupado por esferas del mismo tamaño para un empaquetamiento *f.c.c.* o *h.c.p.* es de 0.74.

A partir de los espectros de transmisión puede determinarse la longitud de onda de la banda. Para la muestra preparada con acetona tiene lugar a 898 nm. Con estos datos y las expresiones [4.3.8.1] y [4.3.8.2] se calculó un espaciado experimental entre planos

(002) de 336 nm. Hay por tanto, una buena coincidencia entre el valor teórico y el calculado, lo que indica que efectivamente se trata del ordenamiento propuesto.

En el caso de las muestras preparadas con etanol como medio de dispersión, el ordenamiento de las esferas podría ser de dos tipos. Por un lado, un empaquetamiento *f.c.c.* con el plano (111) paralelo al sustrato y por otro lado, un empaquetamiento hexagonal compacto *h.c.p.* con el plano (111) o el plano (0001) (con la notación de Miller-Bravais) paralelo al sustrato. Como ya se ha comentado en la sección 2.1, la diferencia energética entre ambas redes es pequeña resultando la *f.c.c.* más estable (L. V. Woodcock 1997). El espaciado entre estos planos es el mismo para las dos estructuras (Y. H. Ye y col. 2001, L.M. Goldenberg y col. 2002 (1 y 2)) e igual a $(2/3)^{1/2} \cdot D$, siendo D el diámetro de las partículas coloidales, por tanto en nuestro caso el espaciado teórico es de 375 nm.

A partir de la longitud de onda de la banda que aparece en el espectro de transmisión a 944 nm y de las expresiones [4.3.8.1] y [4.3.8.2] el espaciado experimental entre los planos es de 354 nm. Por tanto, no se produce una concordancia tan buena como en el caso de la acetona. La explicación de este hecho podría deberse a que, en los cristales coloidales preparados con etanol, tenga lugar una mezcla de secuencias en los apilamientos y la estructura real sea una hexagonal compacta aleatoria, *r.h.c.p.* (*random hexagonal close packing*) con un espaciado promedio menor.

Para completar este estudio, se registró también el patrón de difracción de una muestra preparada con etanol obtenido con un láser violeta (405 nm) (fig. 4.3.8.4).

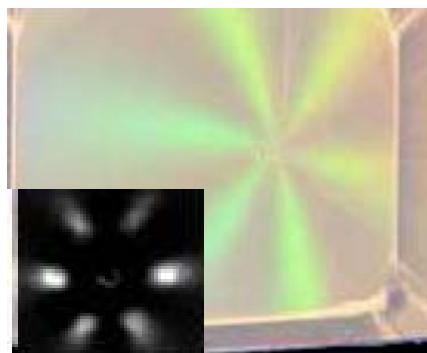


Fig. 4.3.8.4. Fotografía de una muestra preparada con sílice al 20% en etanol y su patrón de difracción, obtenido con un láser (405 nm). No se muestra el máximo central para mayor claridad.

Existe cierta controversia en cuanto a los patrones de difracción de las estructuras tridimensionales asociadas a una red *f.c.c.* y *h.c.p.*. Para algunos autores la aparición de 6

máximos de primer orden está relacionada con una estructura *r.h.c.p.* (Z. Cheng y col. 1999, R. M. Amos y col. 2000). En cambio, para otros autores, cuando aparecen 6 picos y 3 de ellos poseen una intensidad mayor, la estructura asociada es una red *f.c.c.* (R. M. Amos 1999, M. Campbell y col. 2000). La aparición de los 6 picos se relacionaría con el efecto combinado de los modos hexagonales superficiales presentes en el plano (111) de la red *f.c.c.* y los modos internos de la estructura *entre planos* (M. Campbell y col. 2000). En nuestro caso, la relación señal/ruido no nos permitió analizar en profundidad la intensidad de los picos. En todo caso, la aparición de 6 máximos junto con los cálculos realizados a partir del espectro de transmisión indicaría la existencia de una red *r.h.c.p.* en los cristales coloidales obtenidos con etanol como medio de dispersión.

4.4.-Llenado de los intersticios

4.4.1.-Introducción

Como ya se ha comentado en la sección 2.1, en las últimas décadas ha cobrado una gran importancia la capacidad de los cristales coloidales para actuar de plantillas en la preparación de otros materiales macroporosos. Dicha preparación incluye una etapa de llenado de los intersticios y otra de eliminación de las partículas coloidales. Las composiciones de relleno son variadas: sílice, óxido de titanio, metales, sulfuro de cadmio y seleniuro de cadmio, entre otros (A. Stein 2001). Hay diferentes métodos para el llenado de los intersticios (A. Stein 2001), siendo uno de las más utilizados el de deposición electroquímica también denominado electrodeposición (P.V. Braun y col. 2002).

Esta sección describe una serie de experimentos preliminares sobre el proceso de llenado de los intersticios. Se trata de unos ensayos iniciales, pero se han observado algunos hechos interesantes para ese campo y por ello se han incluido en esta memoria. No se ha podido hacer un estudio en profundidad debido al reducido número de cristales coloidales disponibles.

Los materiales con porosidad controlada pueden tener diferentes propiedades en función del compuesto que los constituya. Así, recientemente se ha iniciado el estudio de estas estructuras cuando presentan un comportamiento magnético (W. Liu y col 2006). Se ha observado que las propiedades magnéticas de dicho material difieren de las que presenta

sin poros. En nuestro caso, se realizaron ensayos de llenado de intersticios con cobalto, un elemento ferromagnético. Estos experimentos se llevaron a cabo en la Memorial University of Newfoundland, Canadá.

Por otro lado, también resultan de plena actualidad materiales macroporosos que presenten periodicidad respecto al índice de refracción (P. V. Braun y col. 1999) dadas sus prometedoras aplicaciones en óptica (sección 2.1). Por ello se planteó la posibilidad de estudiar el llenado de intersticios con un semiconductor como el sulfuro de cadmio, que posee un índice de refracción de 2.5 (a una longitud de onda de 600 nm). Estos últimos ensayos se realizaron en la Universidad de Navarra.

4.4.2.-Material y método

El llenado de los intersticios se llevó a cabo por un procedimiento de electrodeposición tanto para el cobalto, como para el sulfuro de cadmio.

Electrodeposición de cobalto

La electrodeposición de cobalto se realizó a partir de una disolución de sulfato de cobalto (II) (EMD, RG) con una concentración de 0.1 M y un pH aproximado de 4.5. Los sustratos empleados fueron de vidrio recubierto de oro de dos tipos: sustratos de Au/Cr evaporado sobre vidrio (Erie Scientific, 22 mm x 30 mm) y de oro evaporado directamente sobre el vidrio. Sobre ellos se depositó previamente un cristal coloidal formado por partículas de sílice con un tamaño de 470 nm, con una estructura *f.c.c.* Estos cristales poseían un espesor comprendido entre 1.4 μm y 3 μm y fueron preparados con el método de *spin-coating*. Estos sustratos se emplearon como electrodo de trabajo.

En el dispositivo experimental se empleó un alambre de oro como contra-electrodo y un electrodo de referencia tipo Ag|AgCl (fig. 4.4.2.1).

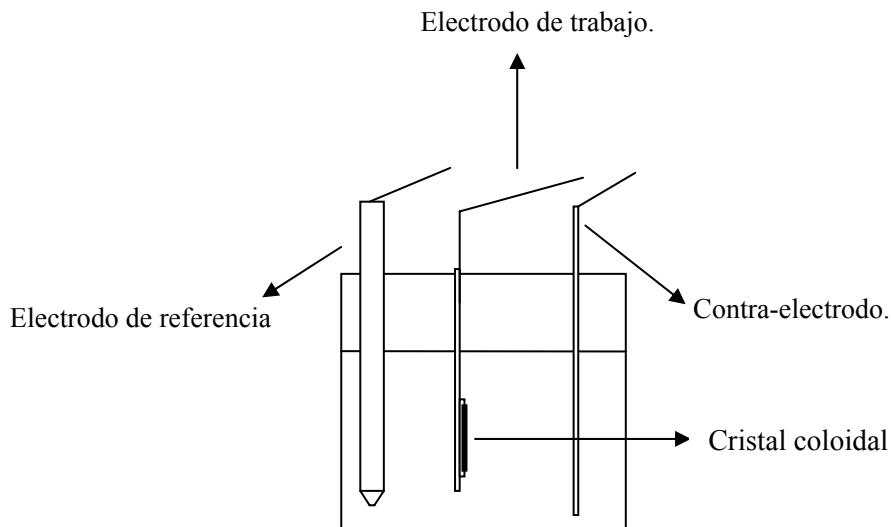
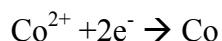


Fig.4.4.2.1 Esquema de la celda de electrodeposición de cobalto.

Antes de cada experimento los sustratos junto con los cristales coloidales se lavaron en ácido sulfúrico (EMD), se aclararon con agua ultrapura y se secaron con una corriente de nitrógeno.

En los ensayos se empleó un potenciómetro (Hokuto Denko HA 501) y se aplicó un potencial constante de -1.1V. La duración de los experimentos estuvo comprendida entre 1 y 55 minutos.

También se realizaron algunos ensayos con un potencial de -0.9 V durante 8 minutos. La semi-reacción que tuvo lugar se expone a continuación



Así el cobalto metálico quedaría depositado sobre el electrodo de oro en los huecos presentes entre las esferas. Al tratarse de experimentos preliminares unos de los objetivos era comprobar que con este procedimiento el cobalto era capaz de penetrar en el cristal coloidal y llegar al electrodo para reducirse. También era importante determinar el tamaño de los cristales y los problemas experimentales que pudieran tener lugar.

Una vez finalizado el proceso de electrodeposición, las muestras fueron caracterizadas por microscopía óptica (Nikon Elipse 80i) a 20 y a 1000 aumentos y mediante microscopía electrónica de barrido (Hitachi S570). Además, se hicieron análisis utilizando un detector EDX (Tracor Northern TN-550) y mediante difracción de rayos X

para confirmar que se trataba de cobalto. Algunas muestras se visualizaron por microscopía de fuerza atómica, *AFM*.

Electrodeposición de sulfuro de cadmio

En el caso de la preparación de sulfuro de cadmio los reactivos empleados fueron: sulfato de cadmio (Sigma-Aldrich 99%), sulfato de amonio (Sigma-Aldrich 99%), glicerol (Sigma-Aldrich 99%), tiosulfato de sodio (Sigma-Aldrich 99%) y cloruro de sodio (Sigma-Aldrich 99%). En el proceso de electrodeposición se emplearon como electrodo de trabajo sustratos de vidrio recubiertos con una capa *ITO* (Visiontek, 17 mm x 18 mm). También en este caso, sobre ellos se hallaba un cristal coloidal formado por partículas de sílice de 470 nm de diámetro, que poseía una estructura *f.c.c.* Estos cristales tenían un espesor comprendido entre 1.4 μm y 2.2 μm y fueron preparados por el método de *spin-coating*.

Antes de realizar la electrodeposición de sulfuro de cadmio, los electrodos de trabajo se sometieron a un calentamiento a 220 °C para mejorar la estabilidad del cristal coloidal.

El dispositivo experimental constaba de un potenciómetro (Autolab PGSTAT 12 EchoChemie), acoplado a una celda (663VA de Metrohm). Como electrodo de referencia se utilizó uno tipo Ag|AgCl| 3 M NaCl y como contra-electrodo una lámina de platino. En la figura 4.4.2.2 se puede ver un esquema del dispositivo experimental, muy similar al empleado en la electrodeposición de cobalto.

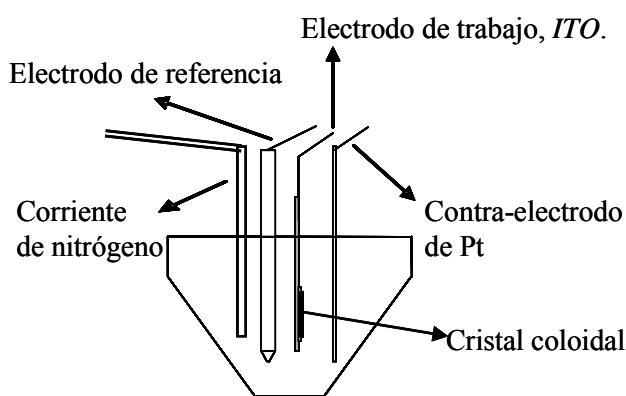
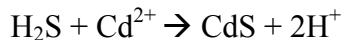
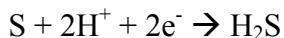


Fig. 4.4.2.2 Esquema del dispositivo experimental para la electrodeposición de CdS.

Se siguió el procedimiento planteado por Nishimo (J. Nishimo y col. 1999). La reacción se basa en la generación de azufre a partir de tiosulfato de sodio en medio ácido:



Posteriormente tiene lugar la reducción y la formación de sulfuro de cadmio, CdS:



También puede ocurrir la reducción de Cd^{2+} a Cd pero en una pequeña proporción.

Siguiendo dicho procedimiento se prepararon dos disoluciones A y B y se mezclaron en una relación de volúmenes A:B=1:3 para formar la disolución de partida denominada disolución de concentración R . Las disoluciones A y B poseían las siguientes composiciones:

- disolución A: CdSO_4 0.01 M, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.17 M y glicerol 0.01 M.
- disolución B: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.35 M y NaCl 0.75 M.

Se realizaron ensayos utilizando disoluciones de distinta concentración: R y $R/4$ y se ajustó el pH de cada disolución en torno a un valor de 3 con ácido sulfúrico diluido. El procedimiento consistía en la aplicación de una onda cuadrada de potencial aplicando 0 V durante 6 s y -1.0 V o -1.2 V durante otros 6 s, repitiendo este ciclo el tiempo deseado. Tras finalizar la electrodeposición se retiró la muestra del dispositivo experimental, se sumergió en agua ultrapura y se dejó secar. Durante cada experimento de electrodeposición se recogieron las intensidades catódicas y anódicas.

La caracterización de las muestras se llevó a cabo por microscopía óptica (Olympus BX50F4) y se tomaron imágenes a 20 y 400 aumentos para visualizar el aspecto general. También se observaron algunas muestras por microscopía electrónica de barrido (Zeiss DSM 940A).

4.4.3.-Resultados y discusión

Electrodeposición de cobalto

En la electrodeposición de cobalto se observó la formación de una capa gris cada vez más opaca a medida que aumentaba su espesor. Además, la capa de oro empezaba a despegarse por los bordes del sustrato (en ambos tipos de sustratos de oro) a partir de los 30 segundos de reacción. Una vez finalizado el proceso de electrodeposición el depósito presentaba un aspecto ligeramente heterogéneo.

En lo que respecta a la caracterización de las muestras, se llevó a cabo con varias técnicas. Mediante un análisis con un detector EDX se confirmó que el depósito preparado por la reacción electroquímica era de cobalto (fig. 4.4.3.1).

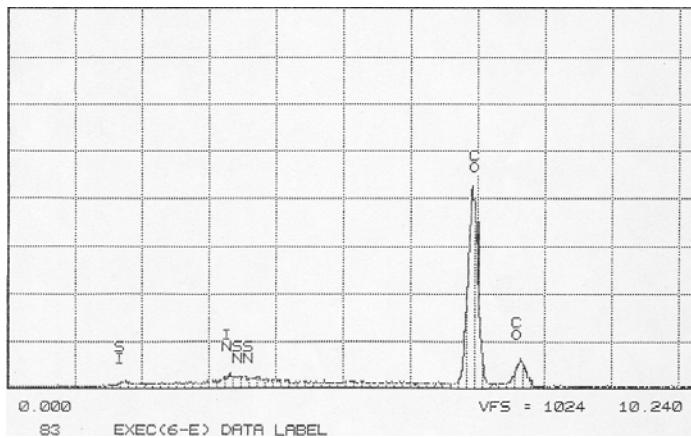


Fig. 4.4.3.1. Análisis EDX de una muestra electrodepositada con cobalto.

También se realizó un análisis por difracción de rayos X y se observaron las reflexiones correspondientes a los polimorfos *f.c.c.* y *h.c.p.* del cobalto[•] (fig. 4.4.3.2).

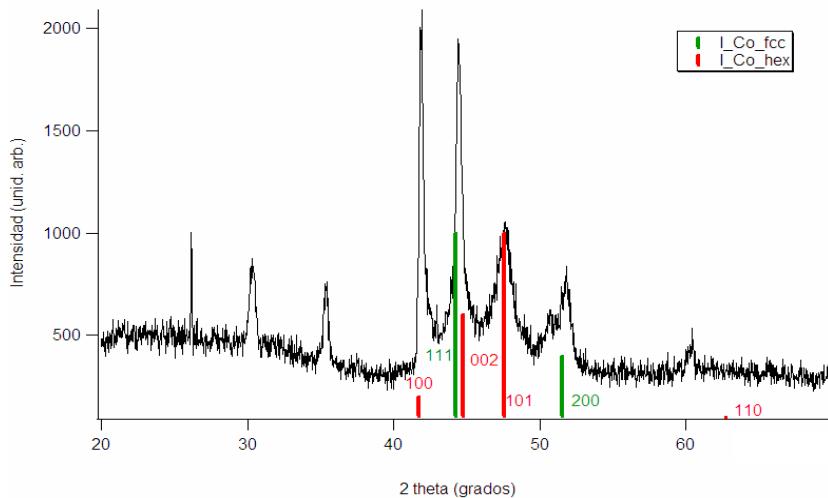


Fig. 4.4.3.2 Difractograma de rayos X. Muestra preparada con un potencial de -1.1 V, durante 72 s.

Asimismo, el comportamiento ferromagnético del material se puso de manifiesto al acercar un imán a una región electrodepositada con cobalto que se había despegado (fig. 4.4.3.3) y comprobar que provocaba el movimiento de dicha película.

- Joint Comission on Powder Diffraction Standards –International center for Diffraction Data, Powder Diffraction File, Newton Square, PA. U.S.A. (2003).

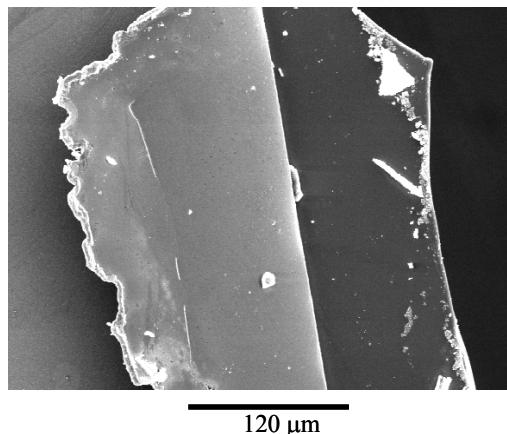


Fig. 4.4.3.3 Micrografía de una región del borde de un sustrato con la película de oro despegada.

Para incrementar la adherencia de la película de oro se podría cambiar el método de deposición sobre vidrio, empleando por ejemplo, técnicas de *sputtering* en lugar de evaporación.

Para completar la caracterización de las muestras se visualizaron mediante microscopía óptica, lo que permitió comprobar, una vez más, la existencia de cobalto (que aparece oscuro) entre las partículas (fig. 4.4.3.4).

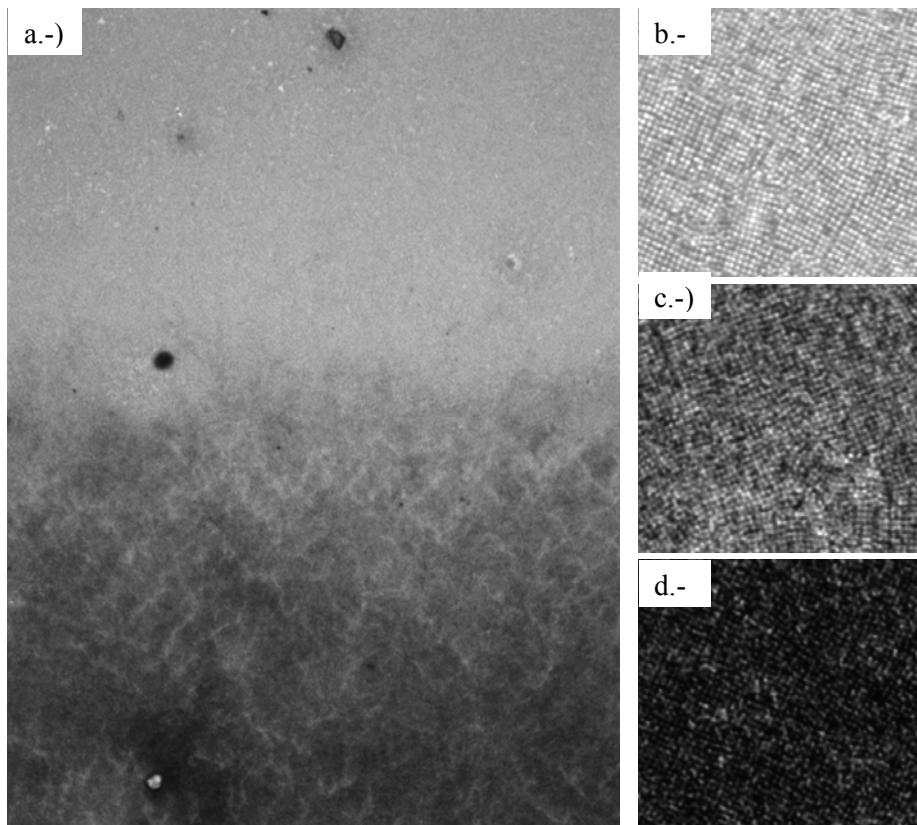


Fig. 4.4.3.4. Imagen de microscopía óptica de una muestra. a.-) aspecto general a 20 aumentos, imágenes a 1000 aumentos: b.-), c.-) y d-) partículas coloidales más cercanas al sustrato en una zona fuera de la disolución, en otra zona cercana a la línea de contacto y en una región con más depósito de cobalto, respectivamente.

Resulta evidente la diferencia entre una zona no sumergida en el medio de electrodeposición y una región sumergida. También es posible distinguir la zona de la línea de contacto de la disolución y se observó que a medida que se deposita cobalto el cristal coloidal se va oscureciendo, aunque no de forma totalmente homogénea. En las imágenes (fig. 4.4.3.4 b.-) c.-) y d.-) tomadas a un mayor número de aumentos puede comprobarse la presencia de cobalto en las capas de partículas más cercanas al electrodo de trabajo o al sustrato.

Además, por microscopía electrónica de barrido fue posible visualizar los depósitos de cobalto, que en algunas ocasiones tenían un tamaño de 8 μm (aprox.) (fig. 4.4.3.5). Su presencia sugiere que en estas condiciones, el cobalto, una vez que alcanza el sustrato de oro y se reduce tiene mayor preferencia por seguir el crecimiento sobre el propio cobalto, también conductor, que sobre otra región del electrodo, y así en ocasiones sobrepasa el espesor del cristal coloidal.

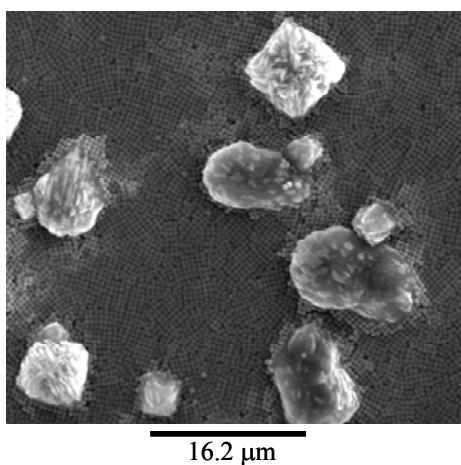


Fig. 4.4.3.5. Cristales de cobalto.

Con esta serie de experimentos se comprobó la capacidad del cobalto para alcanzar el electrodo y reducirse quedando en los intersticios del cristal coloidal, por lo menos en las capas más cercanas al sustrato.

Electrodeposición de sulfuro de cadmio.

En los experimentos de llenado con sulfuro de cadmio por electrodeposición se siguió el procedimiento de Nishino (J. Nishino y col 1999). Se realizaron ensayos con diferentes concentraciones y tiempos de reacción electroquímica.

En primer lugar se realizó la electrodeposición con una disolución de concentración $R/4$, aplicando una potencial de -1.2 V durante 6 segundos seguido de un potencial de 0.0 V durante el mismo tiempo repitiéndose esta secuencia durante 30 minutos. Desde el primer minuto se observó que el sustrato tomaba un color marrón, como resultado de la formación de sulfuro de cadmio. El dispositivo experimental permitía registrar los valores de la intensidad de corriente a lo largo de las reacciones y sirvieron para seguir, en cierta medida, el proceso electroquímico. Las lecturas de intensidad de corriente en el experimento descrito se muestran en la figura 4.4.3.6.

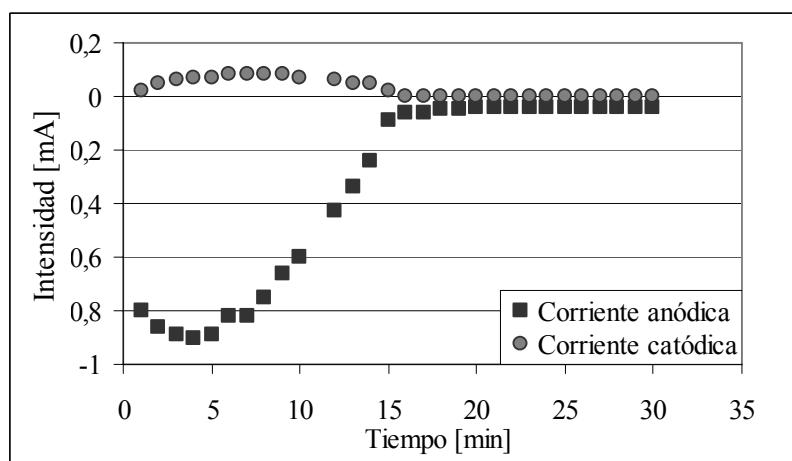


Fig. 4.4.3.6 Intensidad anódica y catódica a lo largo del tiempo. Muestra preparada con ciclos de -1.2 V/0 V.

Puede observarse que las intensidades anódica y catódica presentan un máximo (en valor absoluto) y a partir de ese máximo evolucionan hasta cero o un valor cercano. Este comportamiento sugiere que existe un tiempo a partir del cual el sustrato se recubre de sulfuro de cadmio y disminuye su conductividad. Además, también se reduce la superficie disponible del electrodo de trabajo hasta un punto en el que la reacción electroquímica es casi inexistente y no se deposita más compuesto.

Para caracterizar esta muestra se visualizó por microscopía electrónica de barrido, y se observó que el compuesto se había depositado en la superficie de las partículas pero no había llenado los intersticios entre ellas (fig. 4.4.3.7).

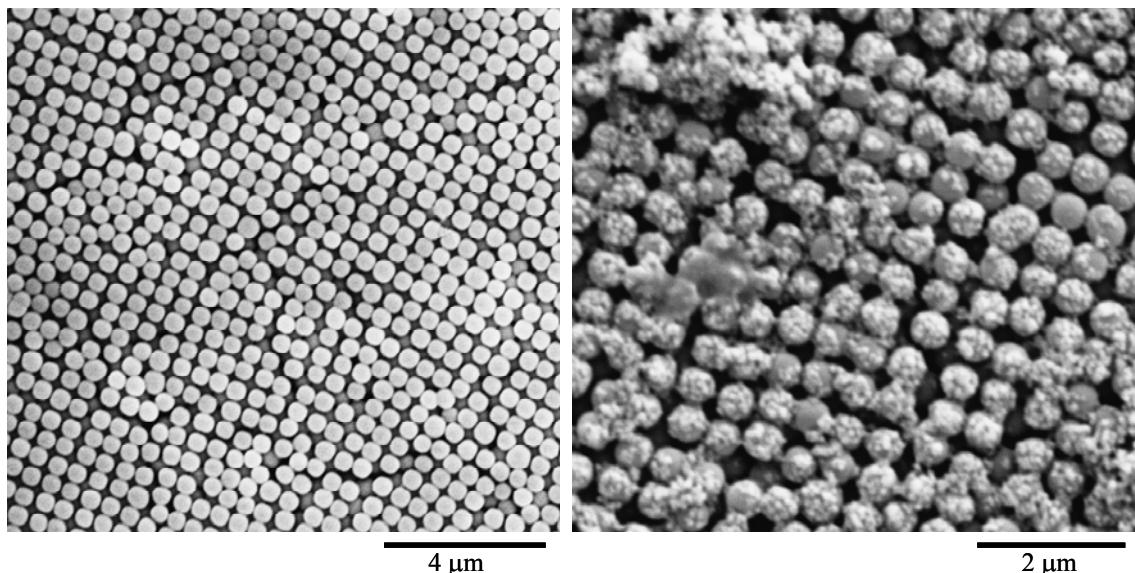


Fig. 4.4.3.7 Partículas situadas fuera (izquierda) de la solución de electrodeposición y partículas situadas dentro (derecha). Imágenes tomadas por el profesor Dr. R. Jordana.

Por otro lado, la caracterización por microscopía óptica puso de manifiesto que el depósito poseía cierta heterogeneidad, ya que se observaron regiones con mayor cantidad de CdS depositado, especialmente en los bordes y en la línea de contacto de la disolución y el sustrato.

Para estudiar la influencia del tiempo en los depósitos, se prepararon muestras en las mismas condiciones experimentales a las anteriores pero durante 4 minutos, tiempo a partir del cual la intensidad de corriente disminuía, según lo observado (fig. 4.4.3.6).

La caracterización de estas muestras se llevó a cabo por microscopía electrónica de barrido, poniéndose de manifiesto que la cantidad de producto depositado era menor que en las muestras anteriores (fig. 4.4.3.8).

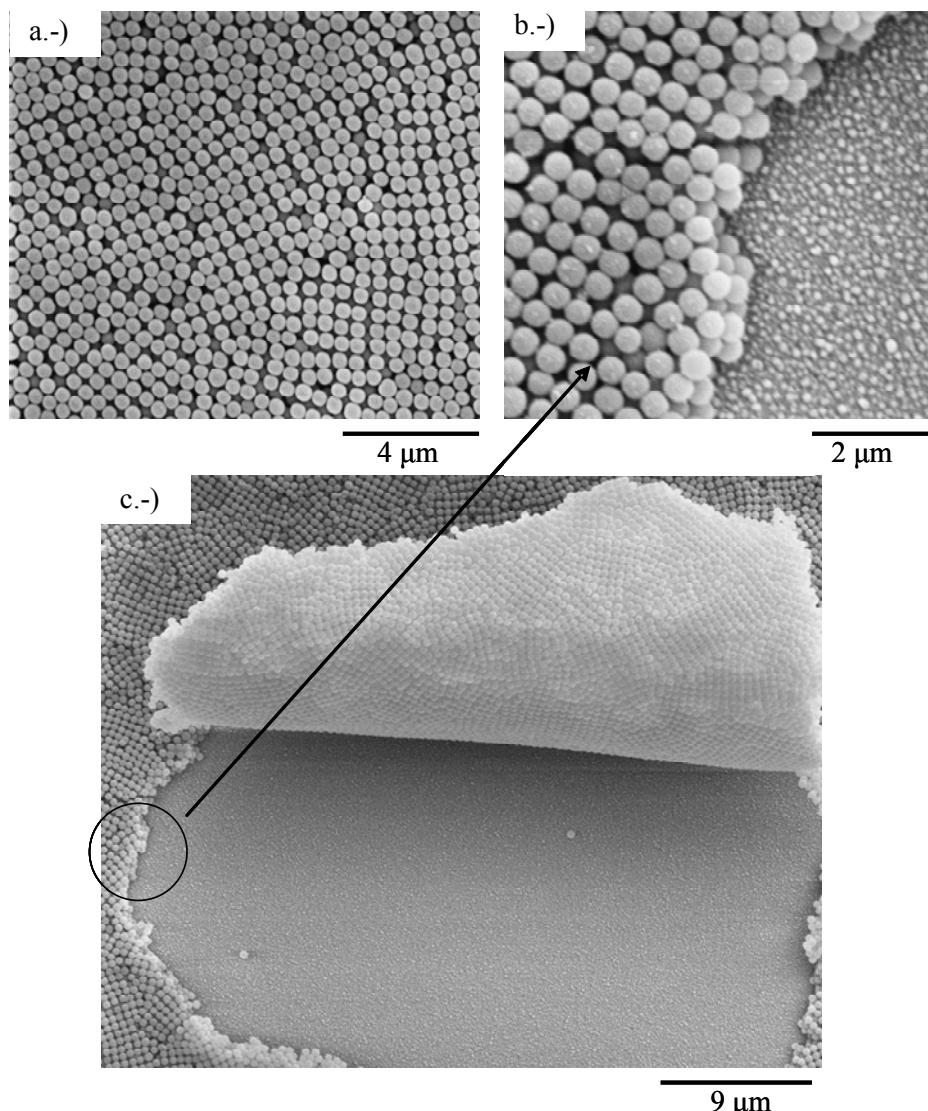


Fig. 4.4.3.8 Micrografías de la muestra preparada a -1.2 V, durante 4 minutos, a.-) zona fuera de la disolución, b.-) zona sumergida, en la parte derecha de la imagen pueden verse cristales de CdS, c.-) cristal coloidal “despegado” del sustrato. Imágenes tomadas por el profesor Dr. R. Jordana.

También en este caso queda patente la diferencia entre las partículas situadas fuera de la disolución y las partículas sobre las que se ha llevado a cabo la electrodeposición, ya que sobre su superficie se han empezado a depositar pequeñas cantidades de sulfuro de cadmio. Además, fue posible visualizar una región del sustrato sin cristal coloidal, en la que se encontraron pequeños cristales de CdS (fig. 4.4.3.8c).

Tras los resultados descritos, se planteó la posibilidad de modificar algunos parámetros experimentales, como por ejemplo aumentar la concentración de la disolución y el tiempo de electrodeposición, con el objetivo de incrementar la cantidad de compuesto depositado. Se realizaron algunos ensayos con una disolución de concentración R y un

potencial de -1.2 V durante 38 minutos. La intensidad anódica y catódica registrada a lo largo del experimento se muestra en la figura 4.4.3.9.

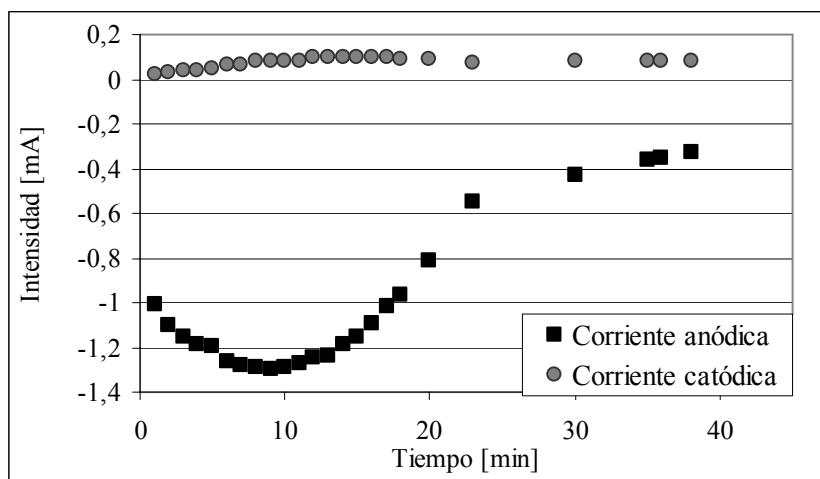


Fig. 4.4.3.9 Intensidad catódica y anódica, ensayo con una disolución de concentración R , a -1.2 V, durante 38 min.

Un análisis visual puso de manifiesto en este caso que el depósito de sulfuro de cadmio tenía un espesor mayor que en los ensayos anteriores, hasta producirse una pérdida parcial de transparencia en la muestra. La visualización por microscopía electrónica de barrido mostró que efectivamente se había depositado una cantidad mayor de compuesto, pero en algunas zonas el cristal coloidal se había despegado del sustrato durante la electrodeposición, especialmente en la región de la línea de contacto. También, se encontraron regiones en las que las partículas de las últimas capas habían pasado a la disolución dejando un hueco en el material electrodepositado (fig. 4.4.3.10).

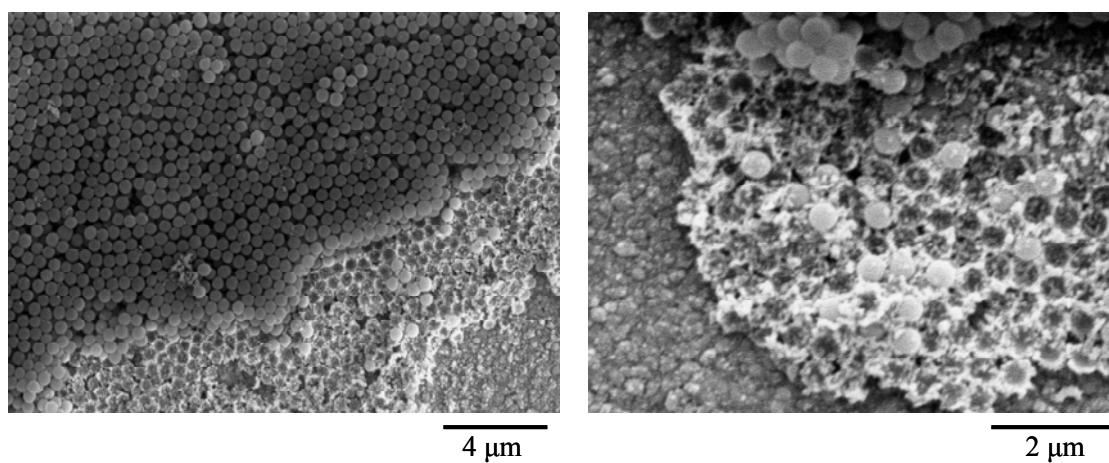


Fig. 4.4.3.10 Muestra preparada con una concentración de R , a -1.2 V durante 38 minutos.

El hecho de que las partículas del cristal coloidal no permanezcan sobre el sustrato durante la electrodeposición implica un aumento de área efectiva del mismo que podría explicar la disminución (en valor absoluto) más lenta con el tiempo de la intensidad anódica respecto al caso de la figura 4.4.3.6. En estas condiciones tendrían lugar dos procesos contrarios: por un lado, una disminución del área del electrodo a medida que el sulfuro de cadmio se deposita y por otro, un incremento del mismo debido al paso de las partículas a la disolución.

Se constató que la adherencia entre el cristal coloidal y el sustrato de *ITO* disminuye al aumentar el número de capas y también al incrementar el tiempo de electrodeposición. Este hecho se puso de manifiesto en los ensayos realizados sobre sustratos cuyos ópalos poseían un espesor de 2.2 μm . En este caso, la reacción de electrodeposición se llevó a cabo de una forma más lenta como refleja la representación de la intensidad de corriente registrada durante el experimento a -1.0 V durante 90 minutos (fig. 4.4.3.11).

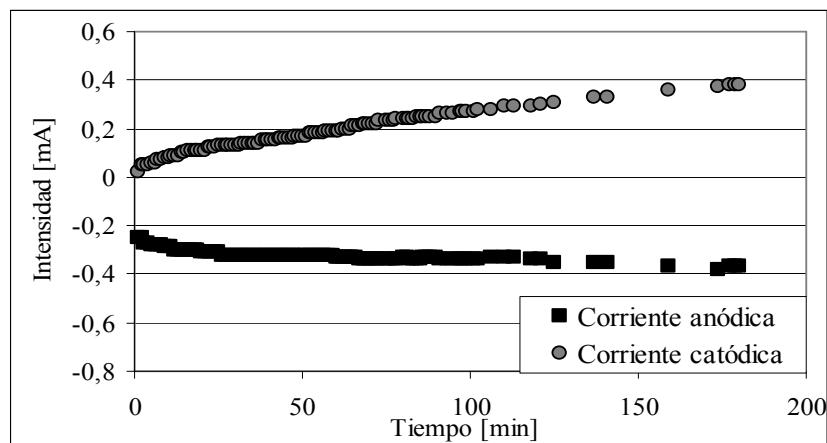


Fig. 4.4.3.11 Intensidad catódica y anódica registradas durante el ensayo con concentración de *R*, a -1.0 V, durante 90 minutos.

El comportamiento es muy diferente al acontecido en el resto de ensayos ya que no se observa un decaimiento de la intensidad de corriente con el tiempo. Podría deberse a la fragilidad de la estructura coloidal que implicaría una salida continua de partículas hacia la disolución, traduciéndose en un aumento del área del electrodo de trabajo, con el consecuente incremento de la intensidad. No obstante, la cantidad de compuesto depositado sobre el electrodo fue mayor que en los experimentos anteriores como se puso de manifiesto por microscopía electrónica de barrido. Se trataba de un depósito totalmente opaco debido a la mayor duración del ensayo.

En vista de los resultados obtenidos en los diferentes experimentos de electrodeposición de CdS, se puede concluir que una representación de las intensidades anódicas y catódicas registradas durante el proceso de electrodeposición da información importante de cómo está transcurriendo el mismo. Además, la adherencia de los cristales coloidales de sílice sobre *ITO* con un espesor mayor a 2.2 μm no es la óptima por tanto la electrodeposición no causaría el deterioro de los cristales coloidales si éstos presentasen con un número de capas inferior a 4 ó 5 para partículas de 0.5 μm .

Debido al reducido número de ópalos disponibles se trata únicamente de ensayos preliminares. Una vez establecidas estas primeras conclusiones se deberían realizar más experimentos de cara a llenar completamente los huecos existentes en el cristal coloidal, con un crecimiento lento que favorezca la formación de un gran número de núcleos de cristalización de la composición que se deseé infiltrar.

4.5.-Bibliografía

- A. Acrivos, M. J. Shah, E. E. Petersen 1960. On the flow of a non-newtonian liquid on a rotating disk. *Journal of Applied Physics* 31, 963-968.
- M. Allard, E. Sargent, E. Kumacheva, O. Kalinina 2002. Characterization of internal order of colloidal crystals by optical diffraction. *Optical and Quantum Electronics* 34, 27-36.
- R. M. Amos, J. G. Rarity, P. R. Tapser, T. J. Sheperd, S. C. Kitson 2000. Fabrication of large area face-centered cubic hard sphere colloidal crystals by shear alignment. *Physics Review E* 61, 3, 2929-2935.
- C. Arcos, K. Kumar, W. González-Viñas, R. Sirera, K. M. Poduska, A. Yethiraj 2008, *Physical Review E*, en revisión.
- V. N. Astratov, Y. A. Vlasov, O. Z. Karimov, A. A. Kaplyanskii, Y. G. Musikhin, N. A. Bert, V. N. Bogomolv, A. V. Prokofiev 1996. Photonic band gaps in 3D ordered fcc silica matrices. *Physical Letters A* 222, 349-353.
- J. F. Bertone, P. Jiang, K. S. Hwang, D.M. Mittlemann, V.L. Colvin 1999. Thickness dependence of the optical properties of ordered silica-air and air-polymer photonic crystals. *Physical Review Letters* 83, 300-303.

- D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven 1987. On the modeling of spin coating. *Journal of Imaging Technology* 13, 122-130.
- D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven 1989. Spin coating: One-dimensional model. *Journal of Applied Physics* 66, 5185-5193.
- P. V. Braun, P. Wiltzius 1999. Electrochemically grown photonic crystals. *Nature* 402, 603-604.
- P. V. Braun, P. Wiltzius 2002. Macroporous materials-electrochemically grown photonic crystals. *Current Opinion en Colloid and Interface Science* 7, 116-123.
- M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, A. J. Turberfield 2000. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography. *Nature* 404, 53-56.
- Z. Cheng, W. B. Russel, P. M. Chaikin 1999. Controlled growth of hard-sphere colloidal crystals. *Nature* 401, 893-895.
- L. Cui, X. Li, Y. Han 2006. Polymer concentration, shear and stretch field effects on the surface morphology evolution during the spin-coating. *Applied Surface Science* 252, 8156-8162.
- H. W. Deckman, J. H. Dunsmuir 1982. Natural lithography. *Applied Physics Letters* 41, 377-379.
- A. G. Emslie, F. T. Bonner, L. G. Peck 1958. Flow of a viscous liquid on a rotating disk. *Journal of Applied Physics* 29, 858-862.
- C. W. Frank, V. Rao, M. M. Despotopoulou, R. F. W. Pease, W. D. Hinsberg, R. D. Miller, J. F. Rabolt 1996. Structure in thin and ultrathin spin-cast polymer films. *Science* 273, 912.
- S. Franzka, D. Dahlhaus, N. Hartmann 2005. Preparation of stacked organosiloxane bilayers on hydrophilic and hydrophobic silicon substrates by spin coating. *Thin Solid Films* 488, 124-131.
- L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B. R. Paulke, E. Görnitz 2002 (1). Diffraction properties of ordered arrays of large latex particles. *Materials Science and Engineering C* 22, 233-237.
- L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B. R. Paulke, E. Görnitz 2002 (2). Ordered arrays of latex particles organised by vertical deposition. *Materials Science and Engineering C* 22, 405-408.

- E. Grotenhuis, W. J. M. van der Kemp, J. G. Blok, J. C. van Miltenburg, J. P. van der Eerden 1996. Scanning force microscopy of cholesterol multilayers prepared with the spin-coating technique. *Colloids and Surfaces B* 6, 209-218.
- J. Gu, M. D. Bullwinkel, G. A. Campbell 1996. Measurement and modelling of solvent removal for spin coating. *Polymer Engineering and Science* 36, 1019-1026.
- Y. K. Hong, H. Kim, G. Lee, W. Kim, J. Park, J. Cheon, J. Y. Kou 2002. Controlled 2-dimensional distribution of nanoparticles by spin-coating method. *Applied Physics Letters* 80, 844-846.
- Y. Y. Huang, K. S. Chou 2003. Studies on spin coating process of silica films. *Ceramics International* 29, 485-493.
- S. H. Im, Y. T. Lim, D. J. Suh, O. O. Park 2002. 3D self assembly of colloids at water-air-interface: a novel technique for the fabrication of photonic bandgap crystals. *Advanced Materials* 14, 1367-1369.
- P. Jiang, M. J. McFarland 2004. Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating. *Journal of the American Chemical Society* 126, 13778-13786.
- E. W. Kuipers, C. Laszlo, W. Wieldraaijer 1993. Deposition of nanocrystals on flat supports by spin-coating. *Catalysis Letters* 17, 71-79.
- F. K. Liu, Y. C. Chang, F. H. Ko, T. C. Chu, B. T. Dai 2003. Rapid fabrication of high quality self-assembled nanometer gold particles by spin-coating. *Microelectronic Engineering* 67-68, 702-709.
- W. Liu, W. Zhong, L. Qiu, L.Y. Lu, Y.W. Du 2006. Fabrication and magnetic behaviour of 2D ordered Fe/SiO₂ nanodots array. *Eur. Phys. J. B* 51, 501-506.
- Y. Lu, Y. Yin, B. Gates, Y. Xia 2001. Growth of large crystals of monodispersed spherical colloids in fluidic cells fabricated using non-photolithographic method. *Langmuir* 17, 6344-6350. Buscar ref en texto.
- U. Mennicke, T. Salditt 2002. Preparation of solid-supported lipid bilayers by spin-coating. *Langmuir* 18, 8172-8177.
- F. Meseguer, A. Blanco, H. Miguez, F. Garcia, Santamaria, M. Ibisate, C. Lopez 2002. Synthesis of inverse opal. *Colloids and Surfaces A* 202, 281-290.
- D. Meyerhofer 1978. Characteristics of resist films produced by spinning. *Journal of Applied Physics* 49, 3993-3997.

- A. Mihi, M. Ocaña, H. Míguez 2006. Oriented colloidal-crystal thin films by spin-coating microspheres dispersed in volatile media. *Advanced Materials* 18, 2244-2249.
- S. Middleman 1987. The effect of induced air-flow on the spin coating of viscous liquids. *Journal of Applied Physics* 62, 2530-2532.
- P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, M. Wolkenhauer, J. Krauss, M. Stamm, D. Smilgies, W. Petry 2001. Solvent-induced surface morphology of thin polymer films. *Macromolecules* 34, 1369-1375.
- J. Nishino, S. Chatani, Y. Uotani, Y. Nosaka 1999. Electrodeposition method for controlled formation of CdS films from aqueous solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 473, 217-222.
- T. Ogi, L. B. Modesto-López, F. Iskandar, K. Okuyama 2007. Fabrication of large area monolayer of silica particles on a sapphire substrate by spin-coating method. *Colloids and Surfaces A* 297, 71-78.
- T. Ohara, Y. Matsumoto, H. Ohashi 1989. The film formation dynamics in spin coating. *Physics of Fluids A* 1, 1949-1959.
- M.S. Park, J. K. Kim 2004. Breath figure patterns prepared by spin-coating in a dry environment. *Langmuir* 20, 5347-5352.
- M. S. Park, W. Joo, J. K. Kim 2006. Porous structures of polymer films prepared by spin-coating with mixed solvents under humid condition. *Langmuir* 22, 4594-4598.
- S. H. Park, D. Qin, Y. Xia 1998. Crystallization of mesoscale particles over large areas. *Advanced Material* 10, 1028-1032.
- A. Pelah, T. M. Jovin, I. Szleifer 2007. Diverse 2-D arrays of PNIPAM beads formed by spin-coating. *Colloids and Surfaces A* 299, 1-7.
- T. J. Rehg, B. G. Higgins 1992. Spin coating of colloidal suspensions. *AIChE Journal* 38, 489-501.
- A. L. Rogach, N. A. Kotov, D. S. Koktysh, J. W. Ostrander, G. A. Ragoisha 2000. Electrophoretic deposition of latex-based 3D colloidal photonic crystals: a technique for rapid production of high-quality opals. *Chemistry of Materials* 12, 2721-2726.

- S. G. Romanov, T. Maka, C. M. Sotomayor Torres, M. Müller, R. Zentel, D. Cassagne, J. Manzanares-Martinez, C. Jouanin 2001. Diffraction of light from thin-film PMMA opaline photonic crystals. *Physical Review E* 63, 056603.
- V. Shklover, L. Braginski, H. Hofmann 2006. Domain structure and optical properties of colloidal photonic crystal. *Materials Science Engineering* 26, 142-148.
- R. Sirera, L. Calzada 1995. Multicomponent solutions for the deposition of modified led titanate film. *Materials Research Bulletin* 30, 11-18.
- T. G. Stange, R. Mathew, D. F. Evans 1992. Scanning tunnelling microscopy and atomic force microscopy characterization of polystyrene spin-coated onto silicon surfaces. *Langmuir* 8, 920-926.
- A. Stein 2001. Sphere templating for periodic porous solids. *Microporous and Mesoporous Materials* 44-45, 227-239.
- P. C. Sukanek 1985. Spin Coating. *Journal of Imaging Technology* 11, 184-190.
- P. C. Sukanek 1991. Dependence of film thickness on speed in spin coating. *Journal of Electrochemical Society* 138, 1712-1719.
- I. I. Tarhan, G. H. Watson 1996. Photonic band structure of fcc colloidal crystals. *Physical Review Letters* 76, 315-318.
- D. J. Taylor, D. P. Birnie 2002. A case study in striation prevention by targeted formulation adjustment: aluminium titanate sol-gel coatings. *Chemistry of Materials* 14, 1488-1492.
- L. K. Teh, N. K. Tan, C. C. Wong, S. Li 2005. Growth imperfections in three-dimensional colloidal self-assembly. *Applied Physics A* 81, 1399-1404.
- O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff 1998. Microstructured porous silica obtained via colloidal crystal templates. *Chemistry of Materials* 10, 3597-3602.
- K. Vorotilov, V. Petrovsky, V. Vasiljev 1995. Spin coating process of sol-gel silicate films deposition: effect of spin-speed and processing temperature. *Journal of Sol-Gel Science Technology* 5, 173-183.
- S. Walheim, E. Schäffer, J. Mlynek, U. Steiner 1999. Nanophase-separated polymer films as high-performance antireflection coatings. *Science* 283, 520-522.

- D. Wang, H. Möhwald 2004. Rapid fabrication of binary colloidal crystals by stepwise spin-coating. *Advanced Materials* 16, 244-247.
- A. Weill, E. Dechenaux 1988. The spin-coating process mechanism related to polymer solution properties. *Polymer Engineering and Science* 28, 945-948.
- J. V. Woodcock 1997. Entropy difference between the face-centred cubic and the hexagonal close-packed crystal structures. *Nature* 385, 141-143.
- G. R. Yi, J. H. Moon, S. M. Yang 2001. Ordered macroporous particles by colloidal templating. *Chemistry of Materials* 13, 2613-2618.
- Y.H. Ye, F. LeBlanc, A. Haché, V. V. Truong 2001. Self-assembling three-dimensional colloidal photonic crystal structure with crystalline quality. *Applied Physics Letters* 78, 52-55.

Conclusiones y perspectivas de futuro



Conclusiones y perspectivas de futuro

A lo largo de esta tesis se han estudiado los procesos de cristalización coloidal a través de tres métodos: electroforesis, electroforesis combinada con evaporación y *spin-coating*. Complementan este tema central, la preparación de partículas coloidales para la formación de las estructuras coloidales así como el llenado de sus intersticios. A continuación se exponen las conclusiones más importantes a las que se ha llegado y algunas pautas que podrían seguirse en experimentos futuros.

- 1.- La síntesis de partículas coloidales mediante el método de polimerización en emulsión sin surfactante conduce a dispersiones que presentan una distribución de tamaños más estrecha que las preparadas por el método de emulsificación.
- 2.- La ordenación por electroforesis vertical con nuestro dispositivo experimental conduce a la formación de depósitos heterogéneos. No obstante, la aplicación de un campo eléctrico favorece la formación de estructuras *monocapa* ordenadas debido a los flujos que se generan cerca del electrodo. La calidad de dichas estructuras aumenta con el voltaje aplicado hasta un límite, a partir del cual el depósito más frecuente es de tipo *multicapa*. El tiempo de electroforesis también tiene un efecto ordenador, pero en menor medida que el voltaje.
- 3.- Los materiales mesoestructurados preparados mediante la combinación de electroforesis y evaporación también presentan regiones con diferentes tipos de estructuras: tridimensionales (*multicapa*) y bidimensionales (*monocapa* compacta y *monocapa* incompleta). El voltaje aumenta la anchura de la zona de *multicapa*. Sin embargo, su efecto en la calidad de los cristales coloidales ha resultado inapreciable en el rango de voltajes aplicados (entre -1.0 V y 2 V). Sería muy interesante encontrar un

sistema partículas-medio de dispersión que permitiera la aplicación de voltajes más elevados así como de campos eléctricos variables combinados con la evaporación.

4.- Los sustratos de *ITO* resultan menos adecuados que los de vidrio para ensayos de evaporación ya que las estructuras obtenidas sobre los primeros no presentan, en general, un alto grado de orden. Por tanto, podría ser interesante emplear otro tipo de sustratos en experimentos de electroforesis-evaporación también transparentes y conductores como los sustratos de óxido de estaño con flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$).

5.- Las estructuras formadas por las partículas hidrófilas y las partículas hidrófobas mediante electroforesis-evaporación se diferencian, entre otros aspectos, en el grado de orden, siendo las hidrófobas las que han formado mayores y mejores dominios en las zonas *multicapa*. Esto podría deberse a la mayor disponibilidad de la carga superficial.

6.- El empaquetamiento de las partículas en los depósitos ordenados de *multicapa* es *f.c.c.*, siendo predominantemente el plano (111) paralelo al sustrato. En las estructuras de *monocapa* compacta las partículas siguen un empaquetamiento bidimensional hexagonal compacto.

7.- De los métodos de cristalización coloidal abordados en este trabajo, el método de *spin-coating* con líquidos volátiles es el que ofrece mejores resultados en cuanto a la relación entre la rapidez de formación de las estructuras y su orden. Aunque las estructuras obtenidas son policristalinas, al aumentar la distancia al eje de giro tiene lugar un aumento del tamaño de los dominios hasta un valor máximo.

8.- Los ópalos preparados por *spin-coating* muestran un empaquetamiento cúbico centrado en las caras. La viscosidad del medio de dispersión y la velocidad de rotación parecen determinar la orientación del plano paralelo al sustrato y, así, se han encontrado tanto planos (001) como (111). Asimismo, con el fin de aumentar el tamaño de los dominios sería interesante realizar más experimentos con sustratos que presenten canales, modificando la geometría, las dimensiones y la rigidez del sustrato.

9.- Igualmente, el método de *spin-coating* es el más adecuado para preparar cristales coloidales con un número reducido de capas, pudiéndose controlar su espesor

modificando el medio de dispersión y la velocidad de rotación. Además, con este método es posible preparar ópalos que, en una misma muestra presenten el mismo empaquetamiento, pero diferente orientación de planos sobre el sustrato (por ejemplo (111) y (001)).

10.- Los cristales coloidales obtenidos por *spin-coating* presentan orden orientacional de largo alcance (~ 1 cm) sin presentar orden translacional de largo alcance (~ 10 μm). Esta nueva estrategia de empaquetamiento supone un importante avance en el estudio de los cristales coloidales.

