

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



PELÍCULAS DELGADAS DE TEFLÓN
Y NANOCOMPUESTOS METAL-DIELÉCTRICO
PRODUCIDOS POR TÉCNICAS
DC Y RF MAGNETRON SPUTTERING

TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN FÍSICA

PRESENTADA POR:
DIANA GABRIELA VÁSQUEZ MAZZOTTI

LIMA, PERÚ
2008

*A mi abuelita Mercedes
que me mira desde el cielo.*

Tabla de Contenidos

Tabla de Contenidos	III
Índice de Tablas	v
Índice de Figuras	vi
Resumen	x
Agradecimientos	xi
1. Introducción	1
1.1. Politetrafluoretileno o “teflón”	1
1.2. Alto Vacío	4
1.2.1. Bombas mecánicas	9
1.2.2. Bombas turbomoleculares	10
1.3. Películas Delgadas	13
2. Fundamento Teórico	15
2.1. Fundamentos de la técnica rf magnetron sputtering	15
2.2. Fundamentos de la Técnica XPS	19
2.3. Fundamentos de la Espectroscopía Infrarroja	22
2.4. Espectroscopía de Transmisión UV-visible	24
2.5. Ángulo de contacto y energía libre superficial	25
2.5.1. Tensión superficial y energía libre superficial	26
2.5.2. Trabajo de adhesión y trabajo de cohesión	27
2.5.3. Método de Zisman para determinar la energía libre superficial	28
2.6. Mojado Electrolítico	30
2.7. Nanocompuestos metal-dieléctrico	33
2.7.1. Plasmones y constante dieléctrica de metales	33
2.7.2. Resonancia de Plasmón Superficial	38

3. Parte Experimental	40
3.1. Producción de películas delgadas de teflón	40
3.2. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X	43
3.3. Espectroscopía FTIR	45
3.4. Espectroscopía UV-visible	46
3.5. Medida del ángulo de contacto	46
3.6. Mojado Electrolítico	48
3.7. Producción de nanocompuestos plata-teflón	49
3.8. Microscopía Electrónica de Transmisión	50
4. Resultados y Discusión	51
4.1. Espectroscopía XPS de películas de teflón	51
4.2. Espectroscopía FTIR de películas de teflón	57
4.3. Propiedades Ópticas de películas delgadas de teflón	61
4.4. Ángulo de contacto y energía libre de las películas delgadas de teflón	65
4.5. Mojado Electrolítico	70
4.6. Nanocompuestos metal-dieléctrico	74
5. Conclusiones y sugerencias para trabajos futuros	80
5.1. Conclusiones	80
5.2. Sugerencias para trabajos futuros	82
Referencias	83

-

Índice de cuadros

1.1. Propiedades del teflón y de las películas delgadas de teflón	3
1.2. Cronología del desarrollo de la Ciencia del Vacío	8
2.1. Valores experimentales de la tensión superficial	29
2.2. Valores de la frecuencia de plasmón para algunos metales	35
3.1. Líneas Estándar para el Au y el Cu puro	45
4.1. Máximos y mínimos del espectro de transmitancia UV-visible	62
4.2. Variación del índice de refracción en función de la longitud de onda	64
4.3. Valores de tensión superficial σ_L de los líquidos utilizados y sus ángulos de contacto con la película de teflón	65
4.4. Variación del ángulo de contacto en función del voltaje aplicado	70
4.5. Distancia interplanar para la estructura de la plata	74

Índice de figuras

1.1. Inventos que contribuyeron al desarrollo tecnológico de la ciencia del vacío	7
1.2. Sistema básico de vacío	9
1.3. Bomba mecánica de paletas rotatorias	9
1.4. Esquema del funcionamiento de una bomba mecánica de paletas rotatorias	10
1.5. Fotografía de la turbina de una bomba turbomolecular	11
1.6. Sección transversal de una bomba turbomolecular	11
1.7. Esquema para explicar el funcionamiento de una bomba turbomolecular	12
1.8. Modos básicos de crecimiento de películas delgadas	14
2.1. Esquema del modelo del juego de billar	16
2.2. Esquema del equipo básico de la técnica de sputtering	17
2.3. Patrón de líneas de campo magnético en la técnica de magnetron sputtering.	18
2.4. Esquema de la técnica XPS	19
2.5. Diagrama del proceso fotoelectrónico y el proceso Auger	21
2.6. Esquema para explicar el fundamento de la espectroscopía FTIR	23
2.7. Esquema de Young para explicar el equilibrio de una gota de líquido colocada en una superficie sólida	25
2.8. Esquema para explicar la tensión superficial	26
2.9. Esquema del trabajo de cohesión y del trabajo de adhesión	28

2.10. Gráfico típico de $\cos \theta$ vs σ_L para la determinación de la tensión superficial crítica de acuerdo a Zisman	29
2.11. Esquema del arreglo para el experimento de mojado electrolítico . . .	31
2.12. Gráfico de la dependencia de la reflectancia con respecto a la frecuencia	35
2.13. Creación de un plasmón en una película metálica por dispersión inelástica de un electrón	37
2.14. Picos de energía excitados por incidencia de un haz de electrones sobre una película delgada de magnesio	38
2.15. Gráfico que da la posición de los picos de resonancia y su anchura según la teoría de Mie	39
3.1. Sistema UNIVEX 300 en el Laboratorio de Física de la UNI	42
3.2. Interior de la cámara de vacío del sistema UNIVEX 300 mostrando el segundo cátodo adaptado	42
3.3. Representación esquemática del sistema ESCA/SAM PHI Modelo 550	43
3.4. Equipo de espectroscopía FTIR	45
3.5. Esquema del funcionamiento de un espectrómetro UV-visible	46
3.6. Arreglo experimental para la medida del ángulo de contacto	47
3.7. Equipo utilizado para el experimento de electrowetting	48
3.8. Esquema de la estructura de un nanocompuesto plata-teflón	49
4.1. Espectro general XPS en el rango de 0 a 1200 eV	54
4.2. Espectro XPS restringido a la banda 1s del carbono	54
4.3. Espectro XPS restringido a la banda 1s de flúor	55
4.4. Espectro XPS de los picos Auger del flúor	55
4.5. Deconvolución de la banda 1s del carbono de las películas delgadas de teflón sobre un substrato de metal	56
4.6. Deconvolución de la banda 1s del carbono de las películas delgadas de teflón sobre un substrato de vidrio	56
4.7. Esquemas de la estructura de la película de teflón	57

4.8. Espectro FTIR de una película de teflón depositada sobre un substrato de plata en atmósfera de argón	59
4.9. Espectro FTIR de una película delgada de teflón depositada sobre un substrato de plata con plasma sin argón autosostenido	59
4.10. Espectro FTIR de una película de teflón depositada sobre un substrato de acero con plasma autosostenido en atmósfera de argón	60
4.11. Espectro FTIR de una película de teflón depositada sobre un substrato de acero con plasma autosostenido sin argón	60
4.12. Espectro de transmitancia de una película delgada de teflón en el rango de 300 a 800 nm	63
4.13. Espectro de transmitancia mostrando el trazo de las funciones auxiliares $T_{max}(\lambda)$ y $T_{min}(\lambda)$	63
4.14. Variación del índice de refracción en función de la longitud de onda	64
4.15. Fotografías mostrando el ángulo de contacto entre una gota de agua y una superficie de teflón sobre diferentes substratos	67
4.16. Fotografías mostrando el ángulo de contacto entre las películas delgadas de teflón y las diferentes sustancias utilizadas para hallar la tensión superficial.	68
4.17. Curva para hallar la tensión superficial de las películas de teflón por el método de Zisman	69
4.18. Variación de la forma de una gota de solución acuosa diluida de LiClO_4 10^{-3} M al variar el potencial eléctrico aplicado	71
4.19. Variación de la forma de una gota de solución acuosa diluida de LiClO_4 10^{-4} M al variar el potencial eléctrico aplicado	72
4.20. Curva comparativa de la variación del ángulo de contacto en función del voltaje aplicado para la solución de LiClO_4 10^{-3} M	73
4.21. Curva comparativa de la variación del ángulo de contacto en función del voltaje aplicado para la solución de LiClO_4 10^{-4} M	73

4.22. Micrografía HRTEM tomada con el microscopio electrónico JEM-4000E de nanopartículas de plata inmersas en teflón	77
4.23. Micrografía HRTEM que permite observar los planos cristalinos de las nanopartículas de plata	77
4.24. Espectro de transmitancia óptica de los nanocompuestos de plata-teflón	78
4.25. Espectro de transmitancia óptica de un sistema multicapas de plata-teflón de 120 nm de espesor.	78
4.26. Espectro de transmitancia óptica de un sistema multicapas de plata-teflón de 230 nm de espesor.	79
4.27. Espectro de transmitancia óptica de un sistema multicapas de plata-teflón mostrando un doblete	79

Resumen

En esta tesis se reporta la producción experimental de películas delgadas de teflón por la técnica rf magnetron sputtering y la producción de nanocompuestos metal-dieléctrico (plata-teflón) usando las técnicas dc y rf magnetron sputtering.

Las películas de teflón producidas fueron analizadas con las técnicas XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), FTIR (Fourier Transform Infrared) y espectroscopía de transmisión UV-visible y los resultados comparados con reportes en artículos recientes de revistas internacionales.

Las propiedades hidrofóbicas de estas películas fueron verificadas midiendo el ángulo de contacto de gotas de agua y otros líquidos sobre su superficie. Estos resultados experimentales se relacionaron con la energía libre superficial de las películas de teflón. También se ha explorado la posibilidad de aplicar las películas de teflón en la fabricación de lentes de foco variable, por lo que se realizaron experimentos de mojado electrolítico. Estos experimentos para diferentes líquidos mostraron la variación de la forma de la gota y del ángulo de contacto sobre la superficie de teflón cuando se les aplica potenciales de 0 a 20 V.

Los nanocompuestos metal-dieléctrico fueron fabricados intercalando capas de teflón producidas por rf magnetron sputtering y capas de nanopartículas de plata producidas por dc magnetron sputtering en la misma cámara de vacío. Las nanopartículas de plata se observaron por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) y el fenómeno de resonancia de plasmón superficial al estudiar los espectros de transmitancia UV-visible de los nanocompuestos.

Agradecimientos

En primer lugar agradezco a Dios por la vida y por todas las bendiciones y cuidados a lo largo del camino; y a Santa María, por su maternal protección y por ser mi modelo de mujer.

Gracias a mi familia; a mi abuelita Mercedes, que siempre veló por nosotros; a mi mamá Victoria, que siempre me apoyó en mis decisiones; y a mi hermano Marcos, con quien siempre puedo contar. Gracias a todos mis amigos, por su apoyo en este largo camino de acabar mi tesis.

Gracias también al Dr. Talledo, mi asesor de tesis, con quien he realizado muchos trabajos en la universidad. Gracias por sus orientaciones y su experiencia y por confiar en mi trabajo.

Finalmente, un agradecimiento a todos quienes ayudaron a la realización de este trabajo; al Dr. Benndorf, por los espectros XPS de las muestras; al Dr. Dwight Acosta, por las micrografías HRTEM; a Germán Comina y José Díaz, por los espectros de transmitancia UV-visible; a Hugo Alarcón, por los espectros FTIR; a la Facultad de Ciencias de la UNI, por permitirme usar sus instalaciones y a la Institución Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) de Alemania, por la subvención parcial de la tesis.

Muchas gracias a todos.

Lima, Perú
Marzo 18, 2008

Diana Gabriela Vásquez Mazzotti

Capítulo 1

Introducción

En este trabajo se reporta la producción y caracterización de películas delgadas de teflón sobre diferentes sustratos, así como la producción de nanocompuestos metal-dieléctrico donde el metal está constituido por nanopartículas de plata y el dieléctrico por películas delgadas de teflón. El teflón es el nombre comercial de un polímero cuyo nombre técnico es politetrafluoretileno (PTFE). Fue comercializado con el nombre de teflón por la empresa Du Pont, que fue la primera en sintetizarlo. En este capítulo introductorio haremos una breve reseña sobre el descubrimiento de este polímero y describiremos algunas de sus propiedades. También hablaremos brevemente sobre las películas delgadas y los sistemas de vacío, para introducir algunos conceptos importantes utilizados en este trabajo.

1.1. Politetrafluoretileno o “teflón”

El politetrafluoretileno (PTFE) o teflón fue descubierto el 6 de abril de 1938 por el Dr. Roy Plunkett, mientras trabajaba con los refrigerantes Freón®[®], en los laboratorios de investigación de Du Pont, en New Jersey. Durante el control de una muestra congelada y condensada de tetrafluoretileno (TFE), descubrieron que la muestra se había polimerizado espontáneamente en un sólido blanco y ceroso, que

era el politetrafluoretileno (PTFE). Este polímero fue comercializado primero bajo la marca de Teflon® de Du Pont en 1945 y es una de las moléculas más grandes que se conocen.

El teflón es un material semi-cristalino, semi-opaco y de color blanco, que tiene una resistencia excepcional a las altas temperaturas y a la corrosión, así como una buena resistencia química a ácidos concentrados, ácidos diluidos, alcoholes, alcalinos, hidrocarburos aromáticos, grasas y aceites, hidrocarburos halogenados, halógenos y cetonas. Tiene un punto de fusión alto (327°C) y un coeficiente de fricción bajo (0,05-0,2). En la tabla 1.1 se muestran algunas de estas inusuales propiedades del teflón y de las películas delgadas de teflón.

Históricamente, el teflón adquirió características de material estratégico durante la segunda guerra mundial porque fue utilizado en el Proyecto Manhattan (Programa para desarrollar la bomba atómica) para proteger unas uniones de hexafluoruro de uranio durante la obtención de los isótopos U^{233} y U^{235} .

En la actualidad tiene muchas aplicaciones en diversos campos, como en automóviles, materiales de cableado, procesamiento de alimentos, fabricación de farmacéuticos y bio-tecnología, fabricación de semiconductores, sellos, O-rings, aislantes eléctricos de alta temperatura y vainas para cables y conductores eléctricos, cuando por condiciones particulares no se pueden utilizar los materiales convencionales. Otras aplicaciones más domésticas del teflón son los recubrimientos de sartenes antiadherentes y las telas antiadherentes.

Desde la década de los 90^[1, 2, 3, 4, 5, 6] se vienen investigando las propiedades de películas delgadas de teflón producidas por técnicas plasmáticas como rf magnetron sputtering, entre otras. Este es justamente el objetivo de esta tesis, producir películas de teflón e investigar sus propiedades ópticas e hidrofóbicas, así como explorar nuevas aplicaciones.

Tabla 1.1: Propiedades del teflón y de las películas delgadas de teflón

PROPIEDADES ELÉCTRICAS

Constante dieléctrica	2,0-2,1
Resistencia dieléctrica	50-170 kV/mm
Resistividad superficial	10^{17} ohm/sq
Resistividad volumétrica	10^{10} - 10^{19} ohm/cm

PROPIEDADES MECÁNICAS

Coefficiente de fricción	0,05-0,2
Elongación y fractura	400 %
Dureza Rockwell	D50-55 Shore
Módulo de tensión	0,3-0,8 GPa
Módulo de fuerza	10-40 MPa

PROPIEDADES FÍSICAS

Densidad	2,2 g/cm ³
Resistencia a la radiación	pobre
Índice de refracción	1,38
Resistencia al UV	excelente
Absorción de agua (sobre las 24 horas)	0,01 %

PROPIEDADES TÉRMICAS

Punto de fusión	327 °C
Coefficiente de expansión térmica	$100-160 \times 10^{-16} K^{-1}$
Calor específico	1000 J/Kkg
Conductividad térmica 23C	0,25 W/mK

PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS DE PTFE

Fuerza dieléctrica (espesor 25 μ m)	160 kV/mm
Elongación y fractura	100-400 %
Permeabilidad al dióxido de carbono 25C	$7 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sPa}$
Permeabilidad al hidrógeno 25C	$7 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sPa}$
Permeabilidad al nitrógeno 25C	$1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sPa}$
Permeabilidad al oxígeno 25C	$3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sPa}$
Permeabilidad al agua 25C	$2,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sPa}$

1.2. Alto Vacío

Para entender el concepto de vacío es necesario revisar previamente algunos otros conceptos físicos, como el de presión. La presión P que ejerce una fuerza sobre una superficie se define^[7] como la razón entre la componente de la fuerza perpendicular a la superficie (F_n) y el área de la superficie (A).

$$P = \frac{F_n}{A} \quad (1.1)$$

Las paredes de un recipiente que contiene un líquido o un gas (o fluido) en reposo, así como las superficies de cualquier cuerpo sumergido en un fluido, experimentan una presión llamada **presión hidrostática**. En los líquidos, la fuerza que la origina es su peso; en los gases, se origina como una consecuencia del cambio de momentum que experimentan las moléculas al chocar con la superficie de los cuerpos. La unidad de presión en el Sistema Internacional de Unidades es el Pascal (Pa). La **presión atmosférica** es la presión que ejerce el aire que rodea a la tierra sobre la superficie de los cuerpos sobre ella, a 273 K y a nivel del mar es de 101,3 kPa.

El instrumento que mide la presión es el **barómetro**. Este instrumento se basa en que la diferencia de presión hidrostática entre dos puntos dentro de un líquido está dada por la ecuación 1.2:

$$\Delta P = \rho g h \quad (1.2)$$

donde ρ es la densidad del líquido, g es la aceleración de la gravedad en el punto de la tierra donde se hace el experimento y h es la diferencia de altura.

Experimentalmente se demostró que la presión atmosférica es equivalente a la presión que ejerce una columna de mercurio de 760 mm de altura. A esa unidad se denominó *mmHg*. Actualmente, en la mayoría de trabajos con alto vacío se utiliza

como unidad el *mbar*, que es la unidad que hemos utilizado y cuya equivalencia se muestra a continuación:

$$1atm = 1,013 \times 10^5 Pa$$

$$1bar = 10^5 Pa$$

$$1atm \cong 1bar = 10^3 mbar$$

Llamamos **gas ideal** a un sistema de un gas real a bajas presiones y densidades pequeñas, que puede ser considerado como un conjunto de N partículas de volumen despreciable que no interactúan entre sí salvo, eventualmente, por colisiones elásticas (donde se conserva el momentum y la energía), de modo que la energía de cada molécula es sólo cinética.

Con estos conceptos previos, podemos definir el vacío. En 1958, la American Vacuum Society^[8] definió vacío como un determinado espacio lleno con gas a presiones menores que la presión atmosférica. El grado de vacío se incrementa directamente con la disminución de la presión del gas residual, lo que nos permite clasificarlo en bajo, alto y ultra alto vacío, correspondientes a intervalos de presiones cada vez menores y con características propias.

Bajo vacío: son los sistemas a presiones mayores que 10^{-4} mbar. A este grado de vacío, los gases que componen el aire se evacúan a diferentes velocidades, alterando la composición del gas residual.

Alto vacío: son los sistemas a presiones en el rango de 10^{-5} a 10^{-7} mbar, es decir, entre 10^{-8} y 10^{-10} veces el valor de la presión atmosférica. A este grado de vacío la composición del gas residual presenta un alto contenido de vapor de agua.

Ultra alto vacío: son los sistemas a presiones menores que 10^{-8} mbar. A este grado de vacío, el componente principal del gas residual es el hidrógeno.

Un parámetro importante en la tecnología de alto vacío es la *trayectoria libre media* (λ), que es la longitud que en promedio recorre una molécula entre dos choques sucesivos. Este parámetro se toma en cuenta para el diseño de sistemas de deposición de películas delgadas o aceleradores de partículas ya que se necesita que las partículas microscópicas (electrones, iones o moléculas) viajen distancias considerables con una cantidad mínima de obstáculos.

El camino libre medio que recorre una molécula varía con la presión. A la presión atmosférica ($P=1 \text{ bar}=10^5 \text{ Pa}$), una molécula recorre en promedio una distancia de 530 \AA antes de experimentar un choque con otra molécula; en bajo vacío recorre $5,3 \text{ cm}$; en alto vacío 53 m y en ultra alto vacío 53 km . Si consideramos una velocidad cuadrática media de 500 m/s , podemos estimar que a la presión atmosférica una molécula experimenta un choque cada 10^{-10} s y en alto vacío cada $0,1 \text{ s}$.

Hay cuatro personajes importantes que han contribuido en la demostración de la existencia del vacío y en su desarrollo tecnológico.

Gasparo Berti: italiano que, en 1640 inventó un barómetro de agua capaz de producir vacío, mientras intentaba aclarar el fenómeno de los sifones como una manifestación de la diferencia de presión de aire en la atmósfera.

Evangelista Torricelli: en 1644 diseñó un dispositivo para demostrar los cambios de presión en el aire. Construyó un barómetro que en vez de agua empleaba mercurio y constaba de un recipiente y un tubo lleno de mercurio cerrado en uno de sus extremos. Al invertir el tubo dentro del recipiente, el nivel de mercurio descendía siempre hasta una altura de 760 mm y en la parte superior se formaba vacío. Fue el primero en medir la presión atmosférica.

Blas Pascal: repitió el experimento de Torricelli a diferentes alturas: al pie de una montaña, a la mitad y en la cima y observó que la columna de mercurio, es decir, la presión, descendía proporcionalmente con la altura.

Otto von Guericke: mayor alemán, físico e ingeniero que, a fines del siglo XVII inventó una bomba de aire, que permitía crear vacío dentro de unas esferas de cobre. En Ratisbona demostró que cuando se producía un vacío parcial bajo un émbolo introducido en un cilindro, incluso con la fuerza de muchas personas no se lograba evitar que la presión atmosférica llevase el émbolo al fondo del cilindro. En Magdeburgo hizo vacío en el interior de dos hemisferios metálicos de aproximadamente 60 cm de diámetro, unidos y jalados por dos grupos de ocho caballos que tiraban de ellos en direcciones opuestas y demostró que cuando había vacío dentro del recipiente, la fuerza de 16 caballos no podía separar los hemisferios de cobre; pero cuando el recipiente contenía aire, una fuerza insignificante conseguía despegarlos. En 1672, explicó e ilustró todos estos experimentos en su obra “*Experimenta nova (ut vocantur) Magdeburgica de vacuo spatio*”

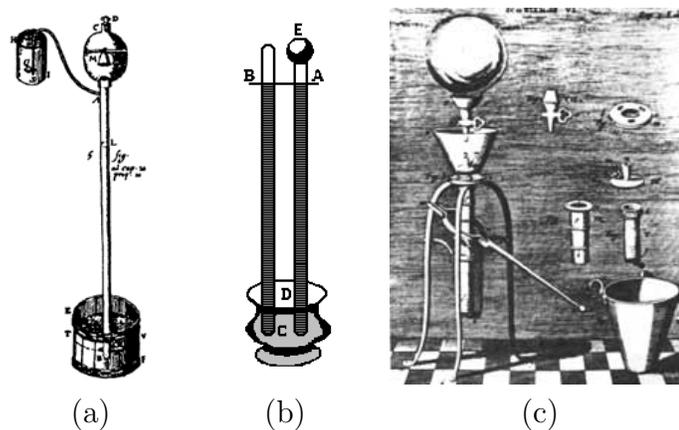


Figura 1.1: Inventos que contribuyeron al desarrollo tecnológico de la ciencia del vacío: (a) barómetro inventado por Berti para producir vacío (1640), (b) barómetro construido por Torricelli (1644) y (c) bomba de aire de Von Guericke.

La primera bomba de aire, inventada por Guericke, era esencialmente igual a una bomba de agua con válvulas manuales y sellada herméticamente, con la diferencia de que el trabajo se realizaba jalando en lugar de empujando. El desarrollo de las

bombas de vacío se realizó, primeramente con la modificación de las bombas de agua existentes con pistones y válvulas, después se estableció el uso de bombas mecánicas rotatorias, seguidas de adaptaciones de bombas de vapor, turbomaquinaria y, por último, de ionización, combinación química y adsorción criogénica. En la tabla 1.2 se muestra la cronología del desarrollo de la ciencia del vacío y la invención de las bombas de vacío.

Tabla 1.2: Cronología del desarrollo de la Ciencia del Vacío

Año	Desarrollo de la Ciencia del Vacío
1850:	Geissier y Toepler inventaron la bomba de columna de Hg
1865:	Sprengel inventó la bomba de gota de Hg
1905:	Wolfgang Gaede inventó la bomba de paletas rotatorias
1906:	Marcelo Pirani inventó el vacuómetro de conductividad térmica
1913:	Wolfgang Gaede inventó la bomba molecular de vacío
1915:	Wolfgang Gaede inventó la bomba de difusión
1916:	Irving Langmuir utilizó la condensación-difusión
1923:	F. Holweck inventó la bomba molecular
1935:	Wolfgang Gaede inventó la bomba de balastra
1936:	Kenneth Hickman inventó la bomba de difusión de aceite
1937:	F. M. Penning inventó el vacuómetro de ionización en frío
1953:	Schwartz y Herb inventaron la bomba iónica y la bomba criogénica
1958:	W. Becker inventó la bomba turbomolecular

Actualmente el vacío tiene muchas aplicaciones para el desarrollo tecnológico y para la vida diaria, se utiliza en los productos enlatados, focos, radio y televisión, equipos de esterilización; también en la fabricación de películas delgadas, nanocompuestos y en la agroindustria.

Un sistema de vacío básico se muestra en la figura 1.2. Este sistema consta de una cámara aislada y una bomba que extrae el aire hacia la atmósfera.

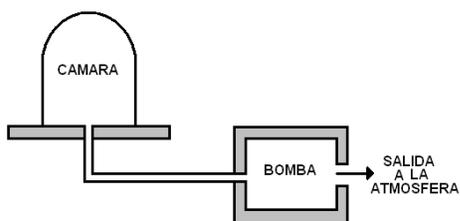


Figura 1.2: Sistema básico de vacío

1.2.1. Bombas mecánicas

Existen muchos tipos de bombas mecánicas: de pistón, de anillo de agua, de paletas rotatorias, tipo Roots, etc. En nuestro equipo se utiliza una bomba mecánica de paletas rotatorias, que consiste de un espacio cilíndrico, llamado estator, que alberga a un cilindro de diámetro menor que gira dentro, llamado rotor, donde se encuentran las paletas sujetas por medio de un resorte, como se muestra en la figura 1.3.

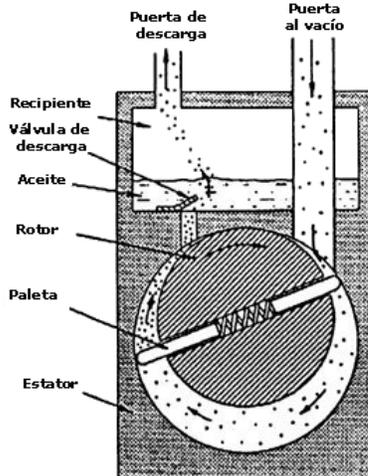


Figura 1.3: Bomba mecánica de paletas rotatorias

Este tipo de bomba posee dos ductos, el mayor da al exterior de la bomba y se conecta con la cámara a evacuar (se le considera la entrada al estator) y el más pequeño conduce a un recipiente parcialmente lleno de aceite, donde se coloca una válvula de descarga que regula la salida del gas al exterior de la bomba (es la salida

del estator).

Su funcionamiento es sencillo: al girar el rotor provoca que las paletas se deslicen sobre las paredes del estator, con una presión uniforme debido al resorte que sostiene las paletas, esto permite la entrada del gas contenido en esta región hasta la salida del estator, como se muestra en la figura 1.4. En la parte (A) las paletas deslizantes se mueven cuando el rotor gira. El volumen entre la entrada y la paleta inferior se incrementa debido a que el gas se mueve dentro de esta área desde la entrada. En la parte (B) el gas ha sido aislado del sistema de vacío y comienza a empujarse hacia la válvula de descarga. Y en la parte (C) el gas se comprime ligeramente arriba de la presión atmosférica. La válvula de descarga se abre y el gas es expulsado fuera de la bomba a través del aceite en el recipiente.

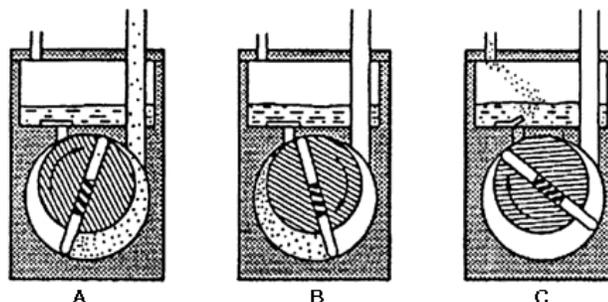


Figura 1.4: Esquema del funcionamiento de una bomba mecánica de paletas rotatorias

1.2.2. Bombas turbomoleculares

Las bombas turbomoleculares utilizan una turbina, que es una rueda con paletas en su periferia especialmente diseñadas para transferir cantidad de movimiento a las moléculas de un gas, empujándolas en una dirección determinada para lograr su compresión. En una bomba turbomolecular el eje de la turbina es impulsado por un motor eléctrico (generalmente trifásico) a velocidades angulares de 30000 rev/min.

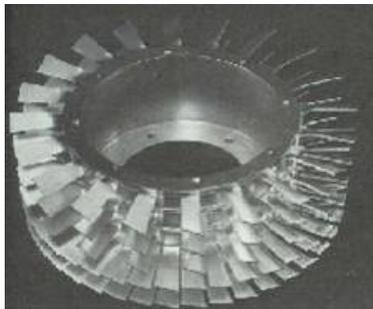


Figura 1.5: Fotografía de la turbina de una bomba turbomolecular

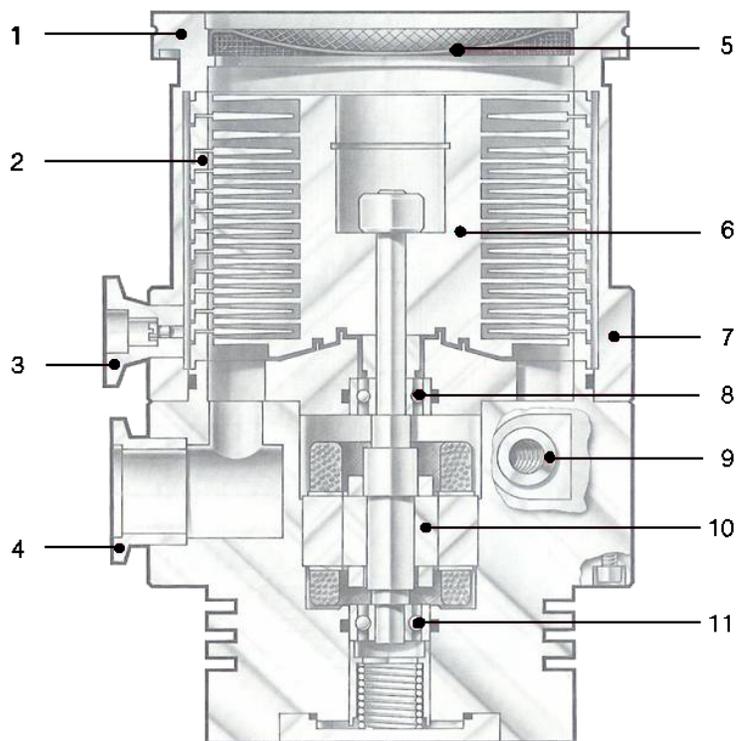


Figura 1.6: Sección transversal de una bomba turbomolecular: (1) brida para conexión a cámara, (2) estator, (3) brida para conexión a ventilación, (4) brida para conexión a bomba mecánica de pre-vacío, (5) malla protectora, (6) rotor, (7) cubierta o chasis de la bomba, (8) rodaje, (9) conexión para agua de enfriamiento, (10) motor trifásico, (11) rodaje.

En la figura 1.5 vemos una fotografía de una turbina y en la figura 1.6 la sección transversal de una bomba turbomolecular típica.

Las bombas turbomoleculares se colocan en serie entre la cámara a evacuar y la bomba mecánica de pre-vacío. Su función es transportar las moléculas del gas residual desde la cámara hasta la bomba mecánica. El gas residual es arrastrado por las paletas de la turbina, obteniéndose un vacío más limpio.

El funcionamiento de las bombas turbomoleculares se puede entender con ayuda de la figura 1.7.

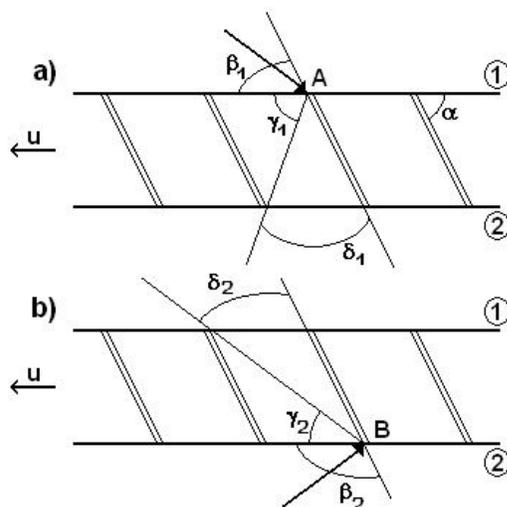


Figura 1.7: Esquema para explicar el funcionamiento de una bomba turbomolecular: (a) y (b) vista lateral de una turbina, debido a la inclinación de las paletas y a su velocidad existe un flujo neto de la región 1 a la región 2.

Los puntos de una paleta tienen una velocidad lineal \vec{u} , si asumimos que la velocidad de las moléculas que vienen de la región 1 es la misma, éstas pueden alcanzar la paleta en el punto A dentro de un ángulo β_1 , como se ve en la figura 1.7a; y desde el punto A, pueden rebotar directamente a la región 2 dentro de un ángulo δ_1 , o hacia la paleta opuesta dentro de un ángulo γ_1 .

De la misma manera, vemos en la figura 1.7b que las moléculas que vienen de la

región 2 chocan en el punto B dentro de un ángulo β_2 y pueden pasar directamente a la región 1 dentro de un ángulo δ_2 o rebotar con la paleta opuesta dentro de un ángulo γ_2 .

El diseño de las paletas cumple la siguiente ecuación:

$$\frac{\delta_1}{\beta_1} > \frac{\delta_2}{\beta_2} \quad (1.3)$$

por lo que el flujo de la región 1 a la región 2 es mayor que en la dirección opuesta, obteniéndose un flujo neto de la región 1 a la región 2.

1.3. Películas Delgadas

Las películas delgadas están constituidas por una o más capas de diferentes materiales, de espesores del orden de micras o nanómetros, adheridas a una superficie. Tienen un campo de aplicación muy amplio; se utilizan en espejos, capas antireflectantes en componentes ópticos y ventanas inteligentes; recubrimientos resistentes al desgaste y la erosión, recubrimientos duros para herramientas de corte y baterías, y también tienen aplicaciones decorativas en vidrios para anteojos y joyería.

Existen diferentes técnicas^[9, 10, 11, 12, 13] de deposición de películas delgadas, por medios físicos o químicos. Las **técnicas físicas** utilizan un material sólido que se convierte en vapor mediante el calentamiento (evaporación térmica) o se “pulveriza” mediante un bombardeo intenso con iones energéticos (pulverización catódica o “sputtering”) para ser condensado sobre la superficie del sustrato en forma de película delgada. Las **técnicas químicas** parten de gases que mediante una reacción química forman un producto nuevo que se condensa sobre el sustrato en forma de película delgada.

En ambos tipos de técnicas el proceso se realiza en vacío o en una atmósfera

controlada para evitar la interacción del vapor con la atmósfera del aire, por lo que se pueden obtener películas con influencia prácticamente nula del medio, así su estructura depende sólo del sustrato y de los materiales a depositar. El crecimiento y la estructura de las películas determinan muchas de sus propiedades físicas (mecánicas, ópticas, eléctricas). Existen tres posibles maneras de crecimiento de las películas sobre una superficie: mediante islas, por capas y por islas más capas.

El *crecimiento mediante islas* se da cuando los enlaces entre los átomos o moléculas son mayores que los enlaces con las moléculas del sustrato y se observa en metales sobre aislante, cristales haluro-alcalinos, grafito y sustratos de mica. El *crecimiento por capas* se produce cuando pequeñas agregaciones de átomos son mucho más estables al crecer en dos dimensiones, ya que sus enlaces son más fuertes y se observa en monocristales de crecimiento epitaxial de películas semiconductoras. Finalmente el *crecimiento por islas más capas* se produce cuando al principio se forman una o más monocapas hasta que algo perturba este crecimiento haciéndolo desfavorable energéticamente y se empiezan a formar islas. Este crecimiento se ha observado en sistemas metal-metal y metal-semiconductor. Estos modos de crecimiento se muestran en la figura 1.8.

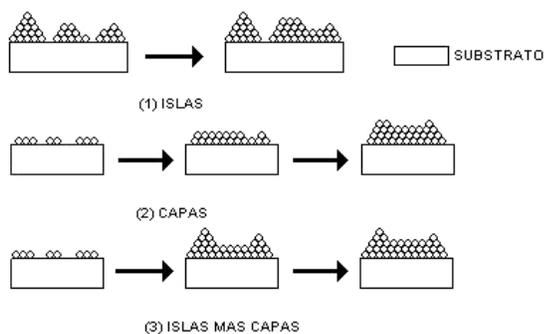


Figura 1.8: Modos básicos de crecimiento de películas delgadas

Capítulo 2

Fundamento Teórico

En este trabajo se han utilizado las técnicas dc y rf magnetron sputtering para la fabricación de películas delgadas de teflón y nanocompuestos plata-teflón. Para la caracterización de estos materiales se utilizaron diferentes técnicas espectroscópicas, como Transmitancia Óptica, Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). En adición a esto, se han realizado experimentos para hallar el ángulo de contacto, experimentos de mojado electrolítico y microscopía electrónica de transmisión. En este capítulo presentamos la teoría básica de todas estas técnicas y experimentos.

2.1. Fundamentos de la técnica rf magnetron sputtering

La técnica sputtering, evaporación iónica o pulverización catódica, como algunos autores ^[12, 13] la traducen al español, consiste en la producción de un vapor a partir del bombardeo de una superficie sólida (target o blanco) con iones de un gas noble (argón, neón, etc.) y la consiguiente condensación de este vapor en la superficie del substrato que se desea recubrir. Las ventajas de esta técnica son la uniformidad de las películas depositadas sobre grandes áreas, el control del espesor, la suavidad en la

superficie y la buena adhesión.

Para explicar el fenómeno de sputtering utilizamos el modelo del juego de billar atómico, que se muestra en la figura 2.1. Según este modelo un ión, por ejemplo Ar^+ , incide sobre un grupo de bolas de billar muy juntas y ordenadas, que son los átomos del blanco. Algunas de las cuales saldrán dispersadas en la dirección opuesta a la del ión incidente, representando a los átomos dispersados (sputter atoms). Los átomos son expulsados de la superficie del blanco y dirigidos hacia un substrato sobre el cual se depositan, formando una superficie muy fina. Los átomos abandonan la superficie del blanco por intercambio de momentum con los iones energéticos que chocan contra ellos^[9, 10, 11].



Figura 2.1: Esquema del modelo del juego de billar para explicar el fenómeno de sputtering. Los átomos salen de la superficie por intercambio de momentum.

Una observación a este modelo es que sólo asume colisiones binarias y en el sólido existen potenciales interatómicos complejos que no existen entre las bolas de billar. No obstante, hay experimentos que confirman la validez de este modelo, en los cuales se analiza la distribución angular del número de átomos que salen de un monocristal por ión incidente^[9].

En esta técnica se pueden diferenciar dos formas de deposición: mediante descarga luminosa (glow discharge) o mediante el uso de haces de iones. Nuestro equipo de deposición utiliza la descarga luminosa para producir sputtering. La fuente puede ser de corriente continua dc o de radio frecuencia rf. Además, hay otras dos categorías

que se pueden considerar: magnetron sputtering y sputtering reactivo. Un esquema del equipo básico de la técnica de sputtering se muestra en la figura 2.2.

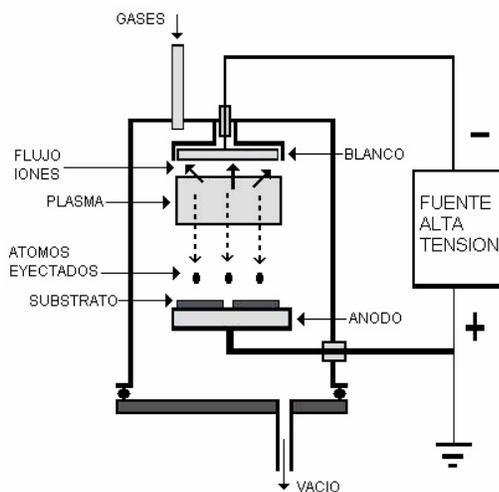


Figura 2.2: Esquema del equipo básico de la técnica de sputtering

El sistema consta de una cámara donde se hace vacío hasta 10^{-6} ó 10^{-5} mbar, para luego hacer ingresar un gas noble, por ejemplo argón, hasta una presión de trabajo aproximado de 10^{-3} ó 10^{-2} mbar. En estas condiciones se aplica una diferencia de potencial que produce la ionización de una porción del gas. Los iones Ar^+ son acelerados por el campo eléctrico golpeando el blanco o cátodo que se encuentra a un potencial negativo respecto del sustrato y arrancan átomos neutros del blanco, algunos de los cuales se ionizan, provocando así una avalancha de pares ión-electrón que formarán el plasma.

En la técnica de *rf sputtering* el plasma es sostenido por radio frecuencia; los iones positivos incidentes, que se mueven con velocidades mucho menores que los electrones, no tienen tiempo para neutralizar completamente el blanco, antes de que la tensión periódica comience a cargarlo negativamente otra vez. Al cabo de algunas oscilaciones, se habrá acumulado carga negativa en el blanco, esta carga es llamada

carga de polarización (*bias*). Esta polarización atrae a los iones que serán acelerados hacia el blanco, evitando producir un blindaje positivo y garantizando la continuidad del proceso. Con este mecanismo es posible obtener películas delgadas de materiales aislantes como el teflón.

La técnica de *magnetron sputtering* consiste en colocar un sistema de imanes en la cara posterior del blanco o cátodo. El campo magnético aplicado está básicamente concentrado en la vecindad del blanco, como se muestra en la figura 2.3; y produce una fuerza sobre los electrones que los mantiene en trayectorias helicoidales cerca al blanco por tiempos relativamente largos, aumentando así la rapidez de ionización de los átomos del gas noble. Si utilizamos radio frecuencia para sostener el plasma, estamos en la modalidad *rf magnetron sputtering*.

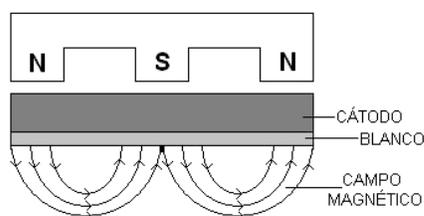


Figura 2.3: Patrón de líneas de campo magnético en la técnica de magnetron sputtering.

La aplicación del campo magnético disminuye el calentamiento del sustrato por causa de los electrones, ya que el flujo hacia el ánodo es mucho menor e incrementa la ionización del gas, debido a la concentración de los electrones en la superficie del blanco. De esta manera se extrae más material del blanco y se incrementa la rapidez de crecimiento de la película en el sustrato.

El *sputtering reactivo* se produce cuando se introduce en la cámara de vacío, además del argón, un gas reactivo, como oxígeno (O_2) para formar óxidos, nitrógeno

(N₂) para formar nitruros, metano (CH₄) para formar carburos, o combinaciones de gases reactivos para formar oxcarburos, oxinitruros, etc. En estos casos los blancos son metálicos, por ejemplo vanadio (V), aluminio (Al), wolframio (W), titanio (Ti), silicio (Si), etc. Las moléculas del gas reactivo y los átomos extraídos del blanco forman nuevas moléculas (óxidos, nitruros, etc) en la superficie del substrato. La presión parcial del gas reactivo influye en la composición de la película que se está formando, en la rapidez de crecimiento del recubrimiento y en la razón de erosión del blanco.

2.2. Fundamentos de la Técnica XPS

La técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) consiste^[14] en la irradiación de una muestra sólida con rayos X blandos monoenergéticos y el análisis de la energía de los electrones emitidos. Un esquema de esta técnica se muestra en la figura 2.4.

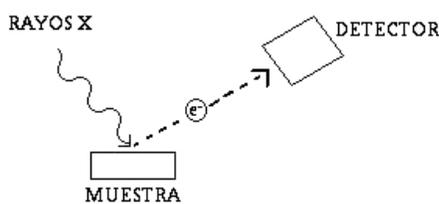


Figura 2.4: Esquema de la técnica XPS

Generalmente se utilizan los rayos K_α del Mg (1253,6eV) o del Al (1486,6eV), que tienen un poder de penetración limitado en un sólido, del orden de 1-10 μm. En esta región de superficie se produce una interacción con los átomos por el efecto fotoeléctrico, causando que los electrones sean emitidos con una energía cinética dada por:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad (2.1)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón, BE es la energía de enlace del orbital atómico del cual se originan los electrones y ϕ_s es la función trabajo del espectrómetro. La energía de enlace puede ser considerada como una energía de ionización del átomo para la capa particular involucrada.

El espectro obtenido es una gráfica de la energía de enlace de los electrones en función del número de electrones en un intervalo de energía fijo y pequeño. Cada elemento químico tiene un único espectro elemental y los picos del espectro de una mezcla son aproximadamente la suma de los picos elementales de los constituyentes individuales. Sólo son detectados los electrones que se originan de la parte superior de muchas capas atómicas, ya que su camino libre medio es muy pequeño.

Los electrones que no han perdido energía al salir de la muestra son los responsables de los picos bien definidos, mientras que los electrones que han perdido energía forman el fondo o background. El “ruido” en el espectro es consecuencia de la colección de electrones simples, como cuentas aleatoriamente espaciadas en el tiempo.

Cuando los rayos X inciden sobre una muestra, también son emitidos electrones Auger. En el proceso Auger mostrado en la figura 2.5, un electrón externo cae dentro de un orbital interno vacante y un segundo electrón es emitido llevándose parte de la energía liberada. La energía cinética del electrón Auger es igual a la diferencia entre las energías del ión al inicio y del ión al final, doblemente cargado.

Los electrones que salen de la muestra son detectados por un espectrómetro de electrones de acuerdo a su energía cinética. El analizador acepta electrones dentro de un rango de energía. El barrido para diferentes energías se consigue aplicando un campo electrostático variable, con un voltaje de retardo que varía de cero hasta la energía del fotón. Los electrones son detectados como eventos discretos, y el número de electrones para un tiempo de detección y energía dados es almacenado digitalmente.

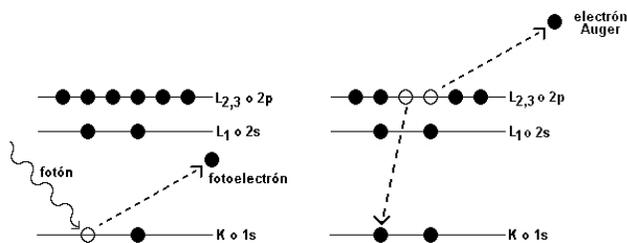


Figura 2.5: Diagrama del proceso fotoelectrónico (izquierda) y el proceso Auger (derecha).

En el espectro se observan varios tipos de picos, algunos son fundamentales a la técnica y se observan siempre, otros dependen de la naturaleza física y química de la muestra. A continuación se describen las líneas características más probables del espectro:

Líneas fotoelectrónicas: Son las líneas más estrechas y más intensas del espectro y son relativamente simétricas. En metales puros pueden exhibir una cierta asimetría debido al acoplamiento con electrones de conducción. El ancho de los picos es una convolución del ancho de la línea natural y de la contribución instrumental. En los sólidos aislantes el ancho de las líneas es aproximadamente 0,5 eV mayor que en los conductores.

Líneas Auger: Son grupos de líneas en patrones bastante complejos. Principalmente hay cuatro series observables en el espectro: KLL, LMM, MNN y NOO. Estas series se identifican por las vacancias inicial y final especificadas en la transición Auger. La energía cinética de estas líneas es independiente de la radiación de ionización de las fuentes de rayos X.

Rayos X satélites: Son componentes menores de rayos X que se exhiben en las energías más altas del fotón por cada pico fotoelectrónico. Dan lugar a pequeños picos en el espectro energético de electrones.

Rayos X fantasmas: Son pequeños picos que aparecen raramente y corresponden a los picos más intensos desplazados por un intervalo característico de energía, debido a una radiación X de un elemento distinto del material del ánodo (fuente de rayos X). Pueden ser debido a impurezas de otro material en el ánodo, o lo que es poco probable, por generación de rayos X dentro de la muestra.

Desplazamiento Químico: Es el desplazamiento de las líneas fotoelectrónicas que sucede cuando los iones no quedan en el estado fundamental, sino en un estado excitado a algunos eV por encima del estado base. El pico aparece desplazado unos eV por debajo de la energía cinética del pico principal. Estas líneas son más aparentes en los contornos espectrales Auger y se utilizan en la identificación del estado químico de un elemento.

División en multipletes: Cuando un electrón proviene de un átomo con spin electrónico neto diferente de cero, la línea correspondiente se puede subdividir en dos o más líneas. Esto se debe a que la vacancia creada puede ser llenada por electrones en dos o más maneras. Por ejemplo, el acoplamiento del electrón desapareado que queda después de la fotoemisión de un electrón de un orbital s con otros electrones desapareados en el átomo crea un ión con dos configuraciones y dos valores posibles de energía. Esto da lugar a un doblete.

2.3. Fundamentos de la Espectroscopía Infrarroja

La determinación espectral de absorción de radiación electromagnética en el rango infrarrojo por los materiales es una técnica usual para estudiar los modos de vibración de las moléculas dentro de un sólido. Hay dos maneras de hacer espectroscopía en el infrarrojo: por métodos dispersivos y por la técnica de Transformada de Fourier.

En los métodos dispersivos se descompone un haz de luz en haces de diferente

frecuencia y se analiza la absorción de la muestra para cada valor de frecuencia. En la técnica de Transformada de Fourier se obtiene la intensidad de la radiación transmitida o reflejada por una muestra y por métodos computacionales se obtiene la Transformada de Fourier, es decir, la intensidad de la radiación transmitida o reflejada en función de la longitud de onda. Esta técnica se conoce con el nombre de Espectroscopía FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

La espectroscopía FTIR^[15] es una técnica no destructiva, permite hacer medidas simultáneas en muy poco segundos, utiliza detectores de alto rendimiento que permiten obtener niveles bajos de ruido y el espejo móvil es la única parte móvil dentro del interferómetro, lo que da simplicidad mecánica.

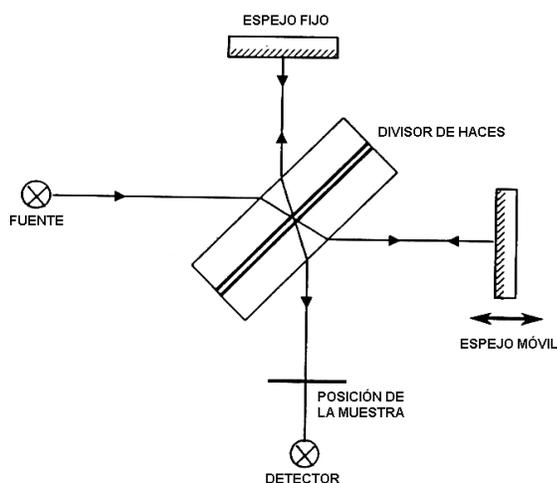


Figura 2.6: Esquema para explicar el fundamento de la espectroscopía FTIR

En esta tesis usamos la técnica FTIR para estudiar los modos vibracionales de los diversos grupos funcionales en el teflón. La figura 2.6 muestra el principio de funcionamiento de un espectrómetro FTIR. La fuente de luz policromática emite radiación infrarroja que incide en la muestra, una parte es absorbida y otra transmitida. El haz que sale de la fuente es desdoblado en dos haces por un divisor de haces (beam splitter). Uno de los haces va directamente al espejo móvil, el otro incide en la muestra

y se refleja en un espejo plano fijo. Se produce un patrón de interferencia distinto para cada posición del espejo móvil. El dato experimental que se obtiene directamente es la intensidad de la radiación en función de la posición del espejo móvil. Esta información es almacenada y procesada por una computadora para obtener la Transformada de Fourier.

2.4. Espectroscopía de Transmisión UV-visible

La espectroscopía de transmisión y/o reflectancia en el rango ultravioleta y visible es ampliamente usada para determinar los parámetros ópticos n y k (índice de refracción y coeficiente de extinción respectivamente) de materiales aislantes, metales o semiconductores. En esta tesis, siguiendo el artículo de Manificier et al^[16], utilizamos la espectroscopía de transmisión UV-visible para determinar el espesor y el índice de refracción de nuestras películas delgadas de teflón, que es un material aislante.

Para determinar el índice de refracción n y el espesor t , determinamos, en primer lugar, los máximos del espectro de transmitancia y construimos una función polinomial $T_{max}(\lambda)$ que pase por todos los máximos. Hacemos lo mismo con los mínimos y construimos $T_{min}(\lambda)$. Los valores de n y t se pueden obtener para cada valor de longitud de onda, a partir de las ecuaciones en el artículo citado:

$$n = [N + (N^2 - n_0^2 n_1^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (2.2)$$

$$t = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{2(n(\lambda_1) \lambda_2 - n(\lambda_2) \lambda_1)} \quad (2.3)$$

donde n_0 y n_1 son los índices de refracción del aire y del substrato respectivamente, M es el número de oscilaciones entre los dos extremos y N está dado por la siguiente ecuación:

$$N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + 2n_0n_1 \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max}T_{min}} \quad (2.4)$$

También hemos utilizado la espectroscopía de transmitancia UV-visible para estudiar el fenómeno de resonancia de plasmón superficial en nanocompuestos metal-dieléctrico. El fundamento teórico de este fenómeno es desarrollado en la sección 2.7.

2.5. Ángulo de contacto y energía libre superficial

Cuando una gota de un líquido es colocada sobre una superficie plana de un sólido, generalmente adopta una de las formas mostradas en la figura 2.7. Estas formas fueron explicadas hace 200 años por Thomas Young en términos del equilibrio estático entre tres fuerzas de tensión superficial y una fuerza de adherencia perpendicular a la superficie sólido-líquido. Se sabe desde entonces que el ángulo de contacto θ está dado por la ecuación de Young^[7]:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad (2.5)$$

donde σ_{SV} , σ_{SL} y σ_{LV} son respectivamente las tensiones superficiales sólido-vapor, sólido-líquido y líquido-vapor.

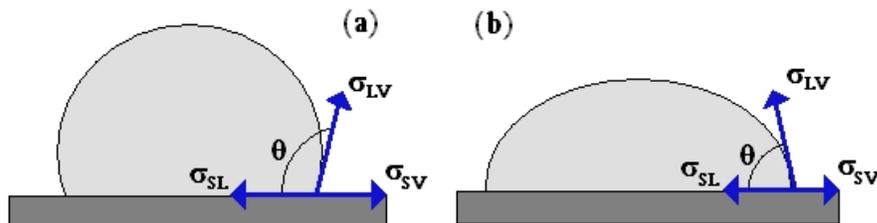


Figura 2.7: Esquema de Young para explicar el equilibrio de una gota de líquido colocada en una superficie sólida. (a) hidrofóbica (b) hidrofílica.

Si el líquido es agua y el ángulo θ es mayor que 90° , como en la figura 2.7(a), se dice que el líquido no moja al sólido o que el sólido es **hidrofóbico**; pero si es menor que 90° , como en la figura 2.7(b), se dice que el líquido sí moja al sólido o que el líquido es **hidrofílico**. El carácter hidrofóbico o hidrofílico de un sólido está directamente relacionado con su energía libre superficial. En lo que sigue de esta sección explicaremos qué es la energía libre superficial y como se puede determinar experimentalmente usando el método de Zisman^[17].

2.5.1. Tensión superficial y energía libre superficial

Se llama **tensión superficial** de un líquido a la relación entre la fuerza \mathbf{F} necesaria para deformar la superficie de un líquido y la longitud \mathbf{L} , es decir:

$$\sigma = \frac{F}{L} \quad (2.6)$$

En la figura 2.8 se muestra un esquema que explica esta definición:

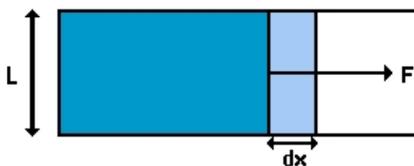


Figura 2.8: Esquema para explicar la tensión superficial

Esta cantidad coincide con el trabajo que hace la fuerza F para aumentar el área en una cantidad dx de la siguiente manera:

$$\sigma = \frac{F dx}{L dx} = \frac{dW}{dA} = \frac{dG}{dA} \quad (2.7)$$

donde a σ se le llama también energía libre superficial, W es el trabajo, A el área y G la energía libre de Gibbs.

2.5.2. Trabajo de adhesión y trabajo de cohesión

Se llama *trabajo de cohesión* al trabajo contra las fuerzas de cohesión que tiene que hacer un agente externo para separar la columna de un líquido homogéneo en dos partes. Este trabajo quedará almacenado como energía libre superficial en dos superficies según la ecuación:

$$W_{cohesion} = 2\sigma \quad (2.8)$$

Se llama *trabajo de adhesión* al trabajo contra las fuerzas de adhesión que tiene que hacer un agente externo para separar dos líquidos inmiscibles que comparten una superficie de frontera. Parte de este trabajo de adhesión queda almacenado como tensión superficial o energía libre superficial de cada una de las partes y otra parte es gastado en vencer los enlaces entre los átomos de uno y otro líquido, según la ecuación:

$$W_{adhesion} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} \quad (2.9)$$

Un esquema para comprender mejor los conceptos de trabajo de cohesión y trabajo de adhesión se muestra en la figura 2.9. La ecuación 2.9 se puede generalizar al caso en que una de las superficies sea sólida y otra líquida. En este caso conviene definir σ_i como la energía libre por unidad de superficie o energía libre superficial en lugar de tensión superficial, entonces $\sigma_1 = \sigma_L$ y $\sigma_2 = \sigma_S$, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$W_{SL} = \sigma_L + \sigma_S - \sigma_{SL} \quad (2.10)$$

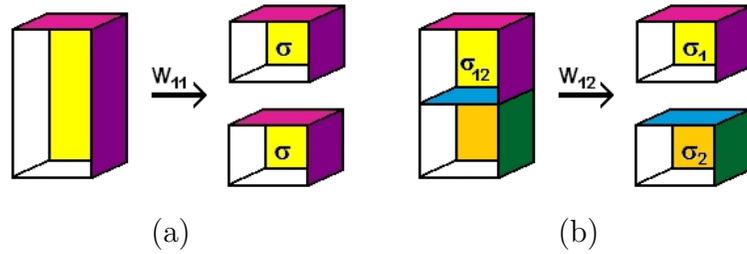


Figura 2.9: Esquema (a) del trabajo de cohesión y (b) del trabajo de adhesión

2.5.3. Método de Zisman para determinar la energía libre superficial

Si eliminamos el subíndice v (de vapor) en la ecuación de Young (2.5), se puede escribir de esta forma:

$$\sigma_S = \sigma_L \cos \theta + \sigma_{SL} \quad (2.11)$$

Reemplazando esta ecuación en la ecuación 2.10, obtenemos:

$$W_{SL} = \sigma_L(1 + \cos \theta) \quad (2.12)$$

donde para $\theta = 0$ se tiene $W_{SL} = 2\sigma_{Lcritico}$.

Esta ecuación, junto con la ecuación 2.10 nos permiten deducir que:

$$\sigma_S = \sigma_{L(0)} = \sigma_{Lcritico} \quad (2.13)$$

bajo la condición de que σ_{SL} sea despreciable, lo cual se justifica por el hecho de que cuando $\theta = 0$ el líquido moja completamente al sólido y no hay interacción entre los átomos del sólido y del líquido.

Para determinar la energía libre superficial de un sólido, Zisman^[17] propuso hallar experimentalmente el ángulo de contacto para diversos líquidos de tensión superficial

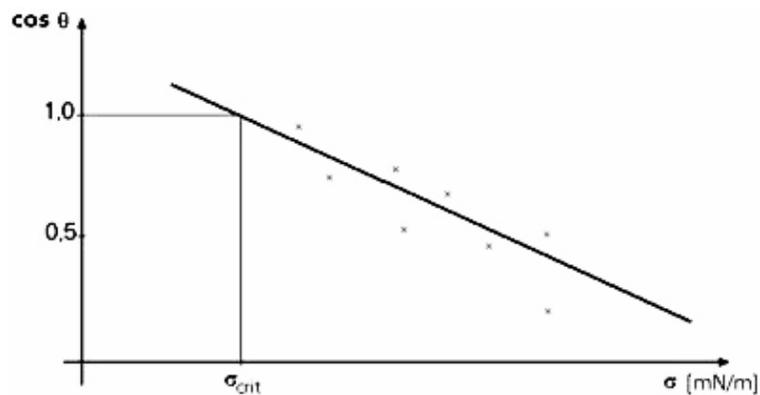


Figura 2.10: Gráfico típico de $\cos \theta$ vs σ_L para la determinación de la tensión superficial crítica de acuerdo a Zisman

Tabla 2.1: Valores experimentales de la tensión superficial^[7]

Líquido en contacto con el aire	Temperatura (°C)	Tensión superficial (dinas/cm)
Agua	0	75,6
Agua	20	72,8
Agua	60	66,2
Agua	100	58,9
Aceite de oliva	20	32,0
Alcohol etílico	20	22,3
Benceno	20	28,9
Disolución de jabón	20	25,0
Glicerina	20	63,1
Mercurio	20	465
Tetracloruro de carbono	20	26,8
Helio	-269	0,12
Neón	-247	5,15
Oxígeno	-193	15,7

conocida y hacer un gráfico $\cos \theta$ vs σ_L . Este gráfico debe ser aproximadamente una recta. Extrapolando la recta para valores de $\theta = 0$ se obtiene $\sigma_{Lcritico}$ que puede ser considerado una buena aproximación a σ_S .

La figura 2.10 es un gráfico típico de $\cos \theta$ vs σ_L para determinar la energía libre superficial de un sólido por el método de Zisman; y en la tabla 2.1 se muestran algunos valores de tensión superficial de líquidos conocidos que pueden ser usados para hallar la energía libre superficial de un sólido por el método de Zisman.

Otros autores^[18, 19] han desarrollado métodos más exactos para determinar la energía libre de superficies sólidas. Estas técnicas más sofisticadas pueden determinar la fracción de energía superficial debida a enlaces polares, no polares e inclusive enlaces de hidrógeno. Sin embargo, no es propósito de esta tesis profundizar en este tema. En todo caso el camino está abierto para posteriores investigaciones.

2.6. Mojado Electrolítico

Desde hace algunos años^[19, 20, 21] se viene investigando el fenómeno llamado “electrowetting” en la literatura internacional, y que podemos traducir como mojado electrolítico. Este fenómeno se puede explicar utilizando la figura 2.7(a) de la sección anterior. Si la superficie de la fase sólida es conductora y el líquido es una solución electrolítica entonces, es posible variar el ángulo de contacto aplicando una diferencia de potencial entre el líquido y la superficie sólida. Puesto que generalmente el ángulo de contacto disminuye, a este fenómeno se le llama mojado electrolítico.

En esta tesis hemos hecho experimentos de mojado electrolítico sobre dieléctricos, según el esquema mostrado en la figura 2.11. Hemos colocado una película delgada dieléctrica de teflón de $2 \mu\text{m}$ de espesor entre el electrodo y la solución electrolítica, que es una solución acuosa de perclorato de litio LiClO_4 , 10^{-4} M y 10^{-3} M.

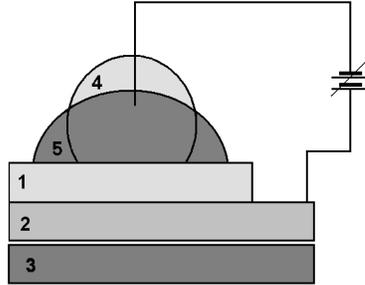


Figura 2.11: Esquema del arreglo para el experimento de mojado electrolytico: Al variar el potencial eléctrico aplicado cambia la forma de la gota y por lo tanto el ángulo de contacto. (1) película de teflón, (2) electrodo transparente, (3) substrato de vidrio, (4) gota inicial, (5) gota después de aplicar el campo eléctrico.

Se ha observado que el fenómeno es reversible hasta que se llega a un potencial de saturación, que depende básicamente de la concentración de la solución electrolytica. Una de las aplicaciones inmediatas es la producción de lentes de foco variable.

Para el caso del mojado electrolytico de una superficie sólida conductora, Lippmann^[22] desarrolló una teoría basándose en la termodinámica interfacial de Gibbs y obtuvo la siguiente ecuación para el cambio en la tensión superficial sólido-líquido:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SL0} - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_l}{2d_H} (U - U_{pzc})^2 \quad (2.14)$$

donde σ_{SL0} es el valor de la tensión superficial sin aplicación de voltaje externo, ε_l es la constante dieléctrica del líquido, d_H es el espesor de la doble capa de carga eléctrica que se forma en la interfase sólido-líquido, U_{pzc} es el potencial de carga cero. Nótese que cualquier superficie metálica al estar en contacto con una solución electrolytica adquiere una carga espontánea.

Entonces la ecuación 2.14 puede también escribirse en la forma:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SL0} - \frac{C_H}{2} (U - U_{pzc})^2 \quad (2.15)$$

donde C_H es la capacitancia electrostática por unidad de área de la doble capa y tiene la forma $C_H = \varepsilon_0\varepsilon_l/d_H$.

Reemplazando la ecuación 2.14 en la ecuación 2.5 se obtiene:

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \frac{\varepsilon_0\varepsilon_l}{2d_H\sigma_{LV}}(U - U_{pzc})^2 \quad (2.16)$$

Teniendo en cuenta valores típicos: $\varepsilon_l=81$, $d_H=2$ nm, $\sigma_{LV}=0,072$ mJm⁻², el coeficiente en el segundo término del segundo miembro es del orden de 1 V⁻². Por lo tanto el ángulo de contacto decrece rápidamente cuando se aplica un voltaje. En este caso el rango de aplicación de la ecuación 2.16 es pequeño, sólo de algunos milivoltios.

En el caso de mojado electrolítico de una superficie dieléctrica (EWOD), la doble capa se forma en la interfase entre el dieléctrico y el aislante; y el sistema puede ser considerado como dos condensadores en serie^[23]. Puesto que el espesor d del aislante es mucho mayor que el de la doble capa ($d \gg d_H$), la capacitancia del sistema es aproximadamente:

$$C_d = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_d}{d} \quad (2.17)$$

y la ecuación 2.14 puede ahora ser reemplazada por:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SL0} - \frac{\varepsilon_0\varepsilon_d}{2d}U^2 \quad (2.18)$$

donde hemos considerado $U_{pzc} = 0$.

Reemplazando la ecuación 2.18 en la ecuación 2.5 obtenemos:

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \frac{\varepsilon_0\varepsilon_d}{2d\sigma_{LV}}U^2 \quad (2.19)$$

En este caso, el coeficiente del segundo miembro es típicamente de 4 a 6 órdenes de magnitud menor que el de la ecuación 2.16, consecuentemente el voltaje para

obtener cambios apreciables en el ángulo de contacto es de algunas decenas o cientos de voltios.

En la mayoría de las aplicaciones del electrowetting, se utilizan gotas de soluciones salinas acuosas con un tamaño típico del orden de 1 mm o menos. Para nuestro experimento hemos utilizado una solución de 10^{-3} y 10^{-4} M de LiClO_4 .

2.7. Nanocompuestos metal-dieléctrico

En esta tesis reportamos también la producción de nanocompuestos plata-teflón y estudiamos algunas de sus propiedades ópticas. Una característica de los nanocompuestos metal-dieléctrico es el fenómeno de resonancia de plasmón superficial, que se manifiesta a través de un profundo pico de absorción en la región UV-visible. En el caso de los nanocompuestos que contienen nanopartículas de plata^[24, 25, 26, 27, 28, 29], este pico se presenta entre 417 y 480 nm, y depende de la forma y tamaño de las nanopartículas, así como del valor de la constante dieléctrica del material que las rodea.

En esta sección resumimos en primer lugar los conceptos de plasmón y frecuencia plasmónica en metales y luego explicaremos el concepto de resonancia de plasmón superficial a partir de la teoría de Mie.

2.7.1. Plasmones y constante dieléctrica de metales

Las ecuaciones de Maxwell en un metal se pueden escribir como si se tratara de un dieléctrico, es decir:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \tag{2.20}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.21)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.22)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.23)$$

Con la precisión de que en el caso de metales ε no es una constante real sino una función compleja de la frecuencia:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (2.24)$$

donde:

$$\varepsilon' = 1 - (Nq_e^2\varepsilon_0 m) \frac{1}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (2.25)$$

$$\varepsilon'' = (Nq_e^2\varepsilon_0 m) \frac{\Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (2.26)$$

siendo N la concentración de electrones, Γ la constante de amortiguamiento, ε_0 la permitividad del vacío, q_e y m la carga y masa del electrón respectivamente. A altas frecuencias, $\omega/\Gamma \gg 1$, la parte compleja de la permitividad es despreciable y puede escribirse como:

$$\varepsilon_r = \varepsilon' = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \quad (2.27)$$

donde la **frecuencia de plasmón** está dada por:

$$\omega_p = \left(\frac{Nq_e^2}{m\varepsilon_0}\right)^{1/2} \quad (2.28)$$

Teniendo en cuenta que el índice de refracción complejo se puede escribir como:

$$\tilde{n} = n + \iota k = \varepsilon_r^{1/2} \quad (2.29)$$

y la reflexión producida por una superficie metálica infinita bajo incidencia normal es:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (2.30)$$

puede verse, de la ecuación 2.27, que para frecuencias donde $\omega < \omega_p$ el índice de refracción $n + \iota k$ es imaginario puro y para frecuencias donde $\omega > \omega_p$ el índice de refracción es real positivo, como en cualquier material dieléctrico. De esto se deduce que para frecuencias menores que la frecuencia de plasma, la radiación incidente sobre un metal es totalmente reflejada y por encima de esta frecuencia los metales son parcialmente transparentes. Esta propiedad se ilustra en la figura 2.12 y en la tabla 2.2 se dan algunos valores de frecuencias de plasmón para algunos metales.

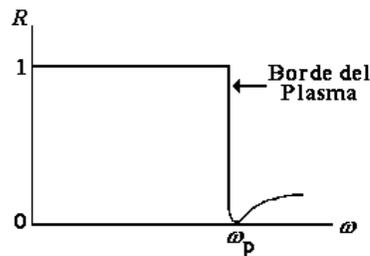


Figura 2.12: Gráfico de la dependencia de la reflectancia con respecto a la frecuencia^[30]

Tabla 2.2: Valores de la frecuencia de plasmón para algunos metales^[24, 31]

Metales	Li	Na	K	Rb	Ag
ω_p (Hz)	$1,22 \times 10^{16}$	0,89	0,593	0,55	0,54
λ_p (nm)	155	210	315	340	320

Lo más importante de esta teoría es que para el valor exacto de $\omega = \omega_p$ la ecuación 2.27 nos dice que $\varepsilon = 0$ y por lo tanto la ecuación 2.20 se puede escribir:

$$\varepsilon \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \varepsilon \vec{k} \cdot \vec{E} = 0 \quad (2.31)$$

Para este valor específico de frecuencia está permitida la propagación de ondas electromagnéticas longitudinales. Estos modos longitudinales, a su vez producen oscilaciones colectivas del gas de electrones como se muestra a continuación.

La ecuación 2.28 también se puede obtener del siguiente raciocinio. Recordemos la ecuación de continuidad:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \Rightarrow \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\omega) = \omega \rho(\omega) \quad (2.32)$$

y la ley de Gauss

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho(\omega)}{\epsilon_0} \quad (2.33)$$

De estas dos ecuaciones podemos obtener la siguiente igualdad:

$$\omega \rho(\omega) = \frac{1}{\epsilon_0} \sigma(\omega) \rho(\omega) \quad (2.34)$$

Y la solución es:

$$1 + \frac{\nu \sigma(\omega)}{\epsilon_0 \omega} = 0 \quad (2.35)$$

La naturaleza de estas oscilaciones de densidad de carga o plasmones se puede entender de manera muy simple: imagínese que todo el gas de electrones es desplazado una distancia d con respecto a los iones positivos fijos; la carga superficial producida da lugar a un campo eléctrico de magnitud ρ^*/ϵ_0 , donde ρ^* es la carga por unidad de área en las superficies externas de la muestra.

Entonces el gas de N electrones, como un todo obedecerá la ecuación de movimiento:

$$Nm\ddot{d} = Ne\left|\frac{\rho^*}{\epsilon_0}\right| = -Ne\left(\frac{ned}{\epsilon_0}\right) = -ne^2\frac{Nd}{\epsilon_0} \quad (2.36)$$

que da como resultado una oscilación a la frecuencia de plasma.

Una oscilación del plasma en un metal es una excitación longitudinal colectiva del gas de electrones de conducción. Un plasmón es una oscilación cuantizada del plasma. Podemos excitar un plasmón haciendo pasar un electrón por una lámina metálica delgada o haciendo reflejar un electrón o un fotón de una película metálica, como se ve en el esquema de la figura 2.13. El electrón transmitido o reflejado pierde una energía igual a un múltiplo entero de la energía del plasmón.

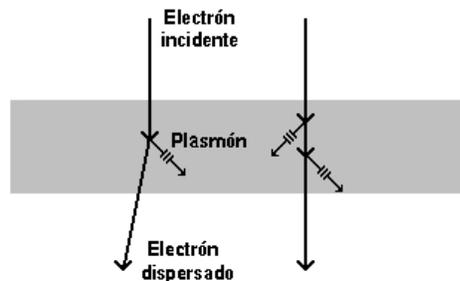


Figura 2.13: Creación de un plasmón en una película metálica por dispersión inelástica de un electrón^[30]

Es igualmente posible excitar oscilaciones colectivas del plasma en películas dieléctricas. En un dieléctrico, la oscilación del plasma es físicamente la misma que en un metal. El mar de electrones de valencia oscila con respecto a los núcleos iónicos.

Experimentalmente los plasmones se pueden observar haciendo incidir un haz de electrones a través de una película delgada de un metal y observando la energía perdida. En estos experimentos se observa una línea de doble pico que es atribuida a plasmones volúmicos y superficiales, como se ve en la figura 2.14. La existencia de

plasmones superficiales se explica por la necesidad que tienen los campos de satisfacer las condiciones de frontera.

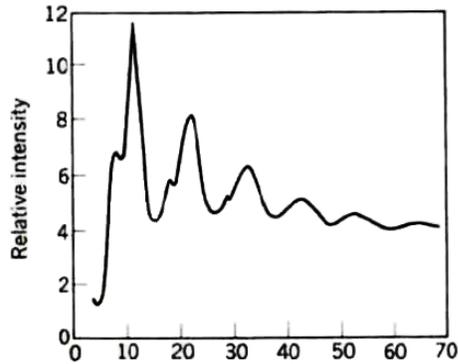


Figura 2.14: Picos de energía excitados por incidencia de un haz de electrones sobre una película delgada de magnesio. Nótese que los picos se presentan por pares. Uno pertenece a los plasmones volúmicos y el otro a los plasmones superficiales^[30].

2.7.2. Resonancia de Plasmón Superficial

En realidad, la ecuación 2.28 nos da la frecuencia de oscilación de los electrones contenidos en el volumen de un metal. En la superficie de un metal en contacto con el vacío o con un dieléctrico los campos E y D tienen que cumplir condiciones de frontera, esto hace que aparezcan nuevos modos de oscilación longitudinales. Así, para una superficie plana muy grande se obtendrán plasmones superficiales a frecuencias $\omega_{sp} = \omega_p/\sqrt{2}$ y para una superficie esférica $\omega_{sp} = \omega_p/\sqrt{3}$.

Un caso particular importante de resonancia de plasmón superficial se produce cuando un conjunto de partículas metálicas de dimensiones nanométricas están distribuidas sobre una superficie y rodeadas de un material dieléctrico de permitividad dieléctrica relativa ϵ_h . La teoría de dispersión de Mie predice que se obtendrá un pico de absorción cuando la frecuencia incidente es:

$$\omega_{sp}^2 = \frac{\omega_p^2}{\text{Re}(\varepsilon_b) + 1 + 2\varepsilon_h} - \Gamma^2 \quad (2.37)$$

siendo ε_b la constante dieléctrica del metal asociada a las transiciones interbanda y Γ la constante de amortiguamiento para la oscilación de los electrones. A este resultado se llega^[24], considerando cada nanopartícula metálica como una esfera dieléctrica en un medio externo sometido a un campo eléctrico uniforme. Se calcula la polarización de la esfera y se le trata como un dipolo oscilante dispersor y absorbente de la radiación incidente.

La figura 2.15 muestra algunos resultados experimentales de la posición de los picos de resonancia y su anchura para nanopartículas esféricas de plata de diferente diámetro inmersas en diferentes materiales dieléctricos^[32].

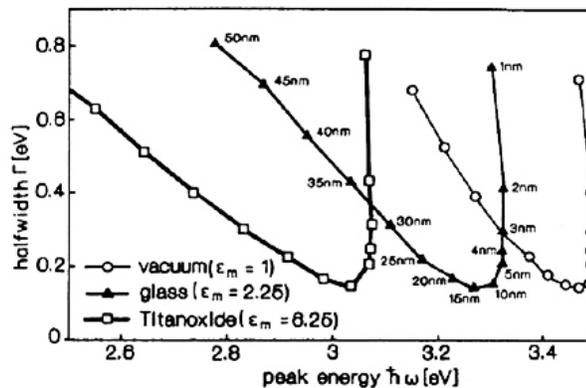


Figura 2.15: Gráfico que da la posición de los picos de resonancia y su anchura según la teoría de Mie para nanopartículas esféricas de plata de diferente diámetro inmersas en diferentes materiales dieléctricos^[32].

En la fórmula 2.37 deducida de la teoría de Mie no se observa una dependencia explícita de ω_{SP} respecto del diámetro de las nanopartículas. Para compatibilizar los resultados de la ecuación 2.37 con los de la figura 2.15 podemos decir que Γ depende del diámetro de las nanopartículas.

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1. Producción de películas delgadas de teflón

Las películas delgadas de teflón fueron producidas por la técnica rf magnetron sputtering sobre diferentes tipos de substratos: vidrio, acero, papel y substratos de vidrio previamente recubiertos con películas delgadas de plata y con electrodos transparentes de óxido de estaño.

El equipo utilizado fue el sistema UNIVEX 300, el cual consta de una cámara de 30 cm de altura por 30 cm de diámetro. El sistema de bombeo está constituido por una bomba mecánica de paletas rotatorias de $8\text{ m}^3/\text{hora}$ y una bomba turbomolecular 150 litros/seg. Se tiene un instrumento de medición que incluye los vacuómetros Pirani y Penning en una sola unidad. El sistema Univex incluye también una fuente de voltaje de radio frecuencia de 13,56 Mhz y 300 W. Este sistema se puede ver en la figura 3.1.

Al sistema UNIVEX 300 se le ha adaptado un segundo cátodo, de modo que se pueden hacer películas delgadas de dos materiales alternativamente, por ejemplo, películas delgadas de plata y sobre ellas películas delgadas de teflón. Para producir películas delgadas de teflón se utilizaron como blanco discos de teflón comercial de 3 ó 4 mm de espesor y 75 mm de diámetro. Cuando se requería producir películas de plata se utilizaron como blanco discos de plata de las mismas dimensiones. Los

substratos con recubrimiento previo de óxido de estaño fueron adquiridos ya recubiertos en el mercado internacional. El interior de la cámara de vacío, con el segundo cátodo adaptado, se puede ver en la figura 3.2.

Usualmente, los substratos se colocan en el interior de la cámara a una altura de 5 cm por encima del blanco. Se deja evacuar la cámara por espacio de 12 horas (de un día para otro). El vacío previo de la cámara alcanzado fue de 10^{-6} mbar. Se introduce argón 99,999% puro hasta alcanzar la presión de 5×10^{-3} mbar. Aunque al sistema se le ha adaptado una plancha de calentamiento de 10×10 cm² para calentar el substrato, en la producción de películas delgadas de teflón y también de plata hemos preferido usar substratos sin calentar expresamente, es decir, se produce un calentamiento hasta unos 100 °C sólo como consecuencia del impacto de los electrones del plasma y del material depositado sobre el substrato.

Para producir las películas delgadas de teflón se usó una potencia de 40 a 100 W. El plasma se estabilizaba con un voltaje de polarización de 50 a 300 V según el desgaste del blanco. Algunas muestras de teflón fueron obtenidas cerrando la entrada de argón después de 10 minutos de pre-sputterning, de modo que el material era extraído del substrato por impacto sobre el blanco del mismo vapor de teflón. Esto es lo que se conoce como *plasma autosostenido*.

Como se describirá en las secciones posteriores, el espesor de las películas producidas se midió a partir de los máximos y mínimos de interferencia en los espectros transmisión óptica en el rango UV-visible. La rapidez de deposición para las películas de teflón fue de 3 μ m por hora aproximadamente, mientras que para las películas de plata fue de 50 nm por minuto.



Figura 3.1: Sistema UNIVEX 300 en el Laboratorio de Física de la UNI



Figura 3.2: Interior de la cámara de vacío del sistema UNIVEX 300 mostrando el segundo cátodo adaptado: (1) y (2) son los cátodos y (3) el portamuestras.

3.2. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

Nuestras películas delgadas de teflón fueron analizadas en el Laboratorio de Físico Química de la Universidad de Hamburgo, Alemania, utilizando el sistema ESCA/SAM PHI Modelo 550 con fuente de radiación de fotones X de aluminio K_{α} de 1486,6 eV. En el espectrómetro la medida del ángulo que forma el haz de rayos X y el detector es de 54.7° .

El diagrama esquemático del aparato que se muestra en la figura 3.3, indica la relación de la mayoría de los componentes, que son: el analizador de energía del electrón, la fuente de rayos X y el cañón de iones.

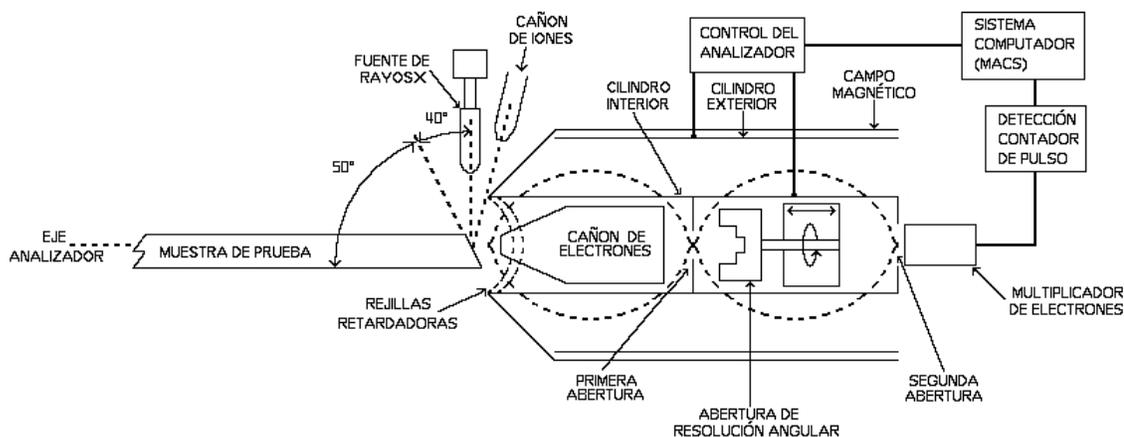


Figura 3.3: Representación esquemática del sistema ESCA/SAM PHI Modelo 550

El *analizador de energía del electrón* de precisión es un modelo 25-260, consta de un espejo cilíndrico tipo analizador de doble paso (CMA) con una rejilla retardadora de entrada de una etapa. La *fente de rayos X* es una fuente físico-electrónico estándar montada con pestañas que puede ser configurada con un ánodo de magnesio o aluminio. La fuente utilizada es de 600 Watts (10 kV - 60 mA).

Las muestras fueron montadas en un ángulo de 50° con respecto al eje del analizador, la fuente de rayos X es localizada perpendicular a este eje y el haz de

iones es casi normal a la superficie de la muestra.

En el sistema, la distribución de energía, la resolución de la energía y el tamaño del área de análisis están en función del analizador, que fue operado en el modo retardado. Esto da una función de distribución de energía con intensidad proporcional a E^{-1} . Las rejillas retardadoras son usadas para explorar el espectro mientras el CMA es operado con una energía de paso constante^[14].

Con esto se obtiene una resolución constante (ΔE) a través de todo el espectro de energía. El tamaño del área de análisis y la resolución de energía se definen por el tamaño de la abertura circular en la etapa de salida del CMA. Los espectros fueron obtenidos utilizando la abertura más grande, con la ventaja de una intensidad de señal máxima, un área de análisis circular de aproximadamente 5 mm de diámetro, y la resolución de energía del 2% del paso de energía.

Para grabar y almacenar los datos se utilizó un Sistema de Computación Analítico de técnica múltiple PHI. El escaneado estrecho de líneas fuertes es suficientemente ancho para rodear los picos de interés y fueron obtenidos con un paso de energía de 25 eV.

Para la calibración del instrumento se utilizaron las líneas 4f de oro ó 2p y 3p de cobre. Los picos deben ocurrir exactamente en la posición correcta en el espectro. Aún no hay un acuerdo sobre los valores exactos de alguna línea estándar de energía, pero el punto recomendado para oro y cobre puro (sobre una escala de energía de enlace) se muestra en la tabla 3.1.

Para una investigación típica del ESCA donde la composición de la superficie es desconocida, una medición de escaneo extensa debe ser obtenida primero para identificar los elementos presentes. Una vez que la composición elemental ha sido determinada, escaneamos detallada y estrechamente los picos seleccionados, que pueden ser usados para una figura más exhaustiva de la composición química.

Tabla 3.1: Líneas Estándar para el Au y el Cu puro

Cu $2p_{3/2}$	932,4eV	
Cu ($L_3M_5M_5$)	567,9eV	(radiación Al)
	334,9eV	(radiación Mg)
Cu $3p_{3/2}$	74,9eV	
Au $4f_{7/2}$	83,8eV	

Los resultados de las muestras estudiadas son mostrados en la sección 4.1 del capítulo 4.

3.3. Espectroscopía FTIR

El equipo comercial utilizado para realizar los experimentos de espectroscopía infrarroja fue el FTIR-8000, marca Shimadzu, el cual permite el registro de espectros IR en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} . Posee el software de conversión Kramers-Krönig, que permite transformar los espectros de reflexión en espectros de transmitancia. Las muestras fueron películas delgadas depositadas sobre placas de vidrio previamente recubiertas con una película de aluminio. El ángulo de incidencia fijado fue de 60° .

El equipo utilizado y un esquema de la óptica de este equipo se muestran en la figura 3.4.

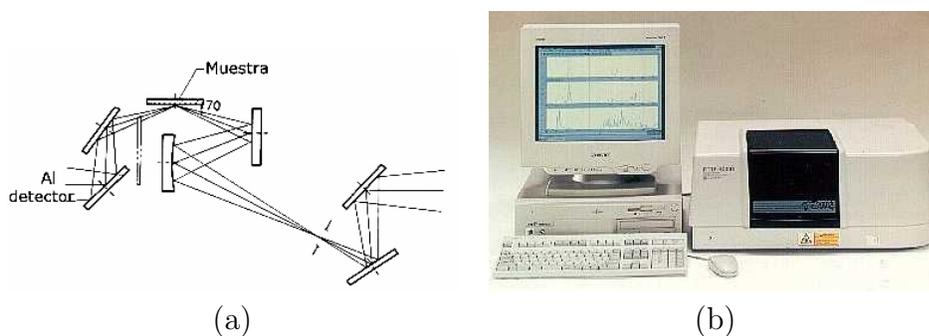


Figura 3.4: Equipo de espectroscopía FTIR (a) esquema óptico, (b) foto del sistema FTIR utilizado.

3.4. Espectroscopía UV-visible

El espectrofotómetro comercial utilizado fue el RS-325 de la marca Optometric, el cual permite el registro de espectros en el rango de longitudes de onda de 350 a 800 nm. La fuente de luz es una lámpara halógena de tungsteno de 20 W. La luz proveniente de la fuente es enfocada por un lente sobre la apertura de entrada del monocromador, donde es convertida en radiación con longitudes de onda discretas enfocadas secuencialmente mediante un sistema mecánico sobre la apertura de salida del monocromador. La radiación monocromática emergente ingresa al compartimiento que contiene la muestra y es enfocada perpendicularmente sobre ella. La luz transmitida es enfocada sobre el detector. Un esquema del funcionamiento de un espectrómetro simple se muestra en la figura 3.5.

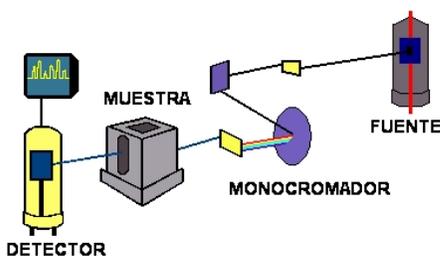


Figura 3.5: Esquema del funcionamiento de un espectrómetro UV-visible

3.5. Medida del ángulo de contacto

Para medir el ángulo de contacto se usó un arreglo experimental como el mostrado en la figura 3.6. Con una jeringa de 5 cm^3 se deposita sobre la película una gota de agua destilada de aproximadamente $0,5\text{ mm}^3$. El sustrato que sostiene a la película de teflón descansa sobre una mesa cuya posición vertical es ajustable para coincidir con el foco de la lente asociada a la cámara CCD. Un foco de 6 W es colocado detrás

de la gota para iluminarla durante el proceso de toma de la fotografía. La imagen es inmediatamente guardada en un archivo de la computadora.

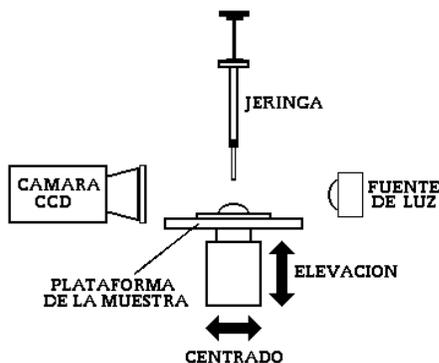


Figura 3.6: Arreglo experimental para la medida del ángulo de contacto entre películas delgadas de teflón y agua destilada

La cámara CCD utilizada fue una CANON PC 1033 de 40 megapíxeles, a la cual se le adjuntó un lente de magnificación 50 de un microscopio. Para el análisis de las fotos de las gotas utilizamos el programa SURFTENS, que permite hallar el ángulo de contacto ubicando algunos puntos del contorno de la gota que chocan con la superficie. El programa aproxima los puntos al contorno de una circunferencia y nos da el ángulo de contacto. Este procedimiento se realizó varias veces y lo que se presenta es el promedio de varias medidas tomadas.

De este modo se midió el ángulo de contacto de películas delgadas de teflón sobre tres tipos de substratos: acero quirúrgico, concretamente se usó bisturí No. 24; lámina portaobjetos de vidrio; y papel bond. Los resultados son mostrados en la sección 4.4 del capítulo siguiente.

3.6. Mojado Electrolítico

El montaje para realizar el experimento de electrowetting es básicamente el mismo que el descrito en la sección anterior para medir el ángulo de contacto. El equipo adicional es una fuente de voltaje dc variable de 0 a 200 V, como se muestra en la figura 3.7.

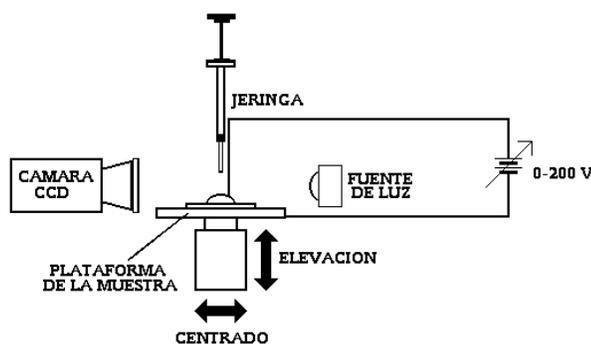


Figura 3.7: Equipo utilizado para el experimento de electrowetting

Los experimentos fueron realizados sobre películas delgadas de teflón depositados sobre substratos de vidrio previamente recubiertos con plata o con óxido de estaño. La gota ya no es de agua pura sino de una solución electrolítica de 10^{-3} M y 10^{-4} M de LiClO_4 en agua.

Con la ayuda de la cámara CCD se observó la variación de la gota. Se han tomado fotografías en primer lugar de la gota de la solución electrolítica sin conectar a ningún voltaje, luego para voltajes de 0 a 20 V. Para cada fotografía se ha medido el ángulo de contacto y el resultado final es una gráfica de ángulo de contacto vs voltaje aplicado.

3.7. Producción de nanocompuestos plata-teflón

En esta tesis se han producido nanocompuestos metal-dieléctrico usando el sistema UNIVEX 300 descrito en secciones anteriores; el metal está constituido por nanopartículas de plata y el dieléctrico está en forma de películas delgadas de teflón.

La forma en que se produjeron estos materiales puede explicarse refiriéndonos a la figura 3.2, donde se muestra el interior de la cámara de vacío. Se observan allí dos blancos, uno de teflón y otro de plata. El substrato de vidrio (señalado en la figura con un número 3) puede rotar y colocarse a 5 cm de altura del blanco de teflón o del blanco de plata. Las películas delgadas de teflón son producidas sometiendo el blanco de teflón a una descarga rf de 40 a 100 W y las nanopartículas de plata fueron obtenidas sometiendo el blanco de plata a una descarga dc de 100 mA. En ambos casos la atmósfera es de argón a una presión de 5×10^{-3} mbar. El substrato no fue calentado en forma controlada, pero debido al choque de electrones y otras partículas después de cada experimento, la temperatura del substrato alcanza una temperatura de 100°C.

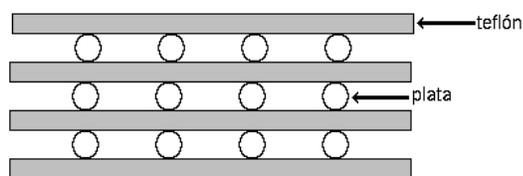


Figura 3.8: Esquema de la estructura de un nanocompuesto plata-teflón

Usualmente nuestras muestras de nanocompuestos metal dieléctrico consisten de cuatro capas de teflón y tres capas de nanopartículas de plata insertadas como se muestra en la figura 3.8. El espesor de las películas de teflón se estima a partir del tiempo y la rapidez de deposición, como se describe en otras secciones. La forma y dimensiones de las nanopartículas de plata se observaron por microscopía electrónica

de transmisión, como se describe en la siguiente sección. Las propiedades ópticas de los nanocompuestos fueron estudiadas por espectroscopía de transmisión UV-visible y los resultados se muestran en la sección 4.6 del capítulo 4.

3.8. Microscopía Electrónica de Transmisión

Para observar la forma y las dimensiones de las nanopartículas de plata incrustadas en las películas delgadas de teflón se ha utilizado el instrumento de alta resolución JEM-4000E. Este instrumento fue operado con un voltaje de aceleración de 400 keV y una resolución de 0,17 nm. Las muestras observadas son las descritas en la sección anterior.

Antes de colocarlas en el portamuestras del microscopio electrónico, las películas son extraídas del substrato usando un equipo de ultrasonido. Después de 15 minutos se obtienen fragmentos de película flotando en el agua. Uno de estos fragmentos es “pescado”, se coloca sobre una rejilla y es introducido al portamuestras del instrumento JEM-4000E. Estas micrografías se obtuvieron gracias al Instituto de Física de la UNAM.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

En este capítulo presentaremos los resultados del análisis de los espectros obtenidos para la caracterización de las películas delgadas de teflón fabricadas en el Laboratorio de Sputtering de la Universidad Nacional de Ingeniería. Los espectros de transmitancia, UV-visible y reflectancia en el infrarrojo se obtuvieron con los equipos de los laboratorios de películas delgadas de esta universidad, mientras que los espectros XPS se obtuvieron en los laboratorios de la Universidad de Hamburgo, en Alemania. También se presentarán los resultados de los experimentos de la medida del ángulo de contacto y del mojado electrolítico, así como micrografías TEM de los nanocompuestos plata-teflón.

4.1. Espectroscopía XPS de películas de teflón

En las figuras siguientes se muestran los espectros XPS correspondientes a tres tipos de muestras: teflón comercial, películas de teflón sobre un sustrato de vidrio y películas de teflón sobre un sustrato de acero quirúrgico (bisturí).

En la figura 4.1 se muestra un barrido de todos los valores de energía de los electrones en un rango de 0 a 1200 eV. Se identifican tres zonas: la zona del carbono cerca de los 300 eV, la zona del flúor cerca de los 700 eV y la zona Auger del flúor

cerca de los 900 eV. No se observan picos correspondientes al oxígeno, que deberían aparecer entre 500 y 550 eV, lo cual significa dos cosas: ausencia de oxígeno durante el proceso de deposición y que las películas de teflón no han reaccionado con el oxígeno en el proceso de transporte de la cámara de producción a la cámara de análisis. Lo que sí se observa es un corrimiento de los picos cuando comparamos las películas de teflón depositadas sobre sustratos de metal y vidrio con la muestra referencial de teflón.

En la figura 4.2 se analiza en detalle los picos correspondientes a los electrones 1s del carbono. En la película de teflón sobre un sustrato de vidrio se observan 2 picos, uno menor en 284,8 eV y uno mayor en 291,6 eV. Este pico mayor coincide con el pico mayor de la muestra de referencia de teflón. En la película de teflón sobre un sustrato de metal, que es acero quirúrgico, sólo se observa este pico mayor, con un corrimiento a la izquierda con respecto a la muestra de referencia, en 289,7 eV.

En la figura 4.3 se muestra la región correspondiente a los electrones 1s del flúor. Se observa que los picos correspondientes a la referencia y nuestras películas de teflón son los mismos excepto por un leve desplazamiento hacia energías menores del pico de 687,7 eV en el caso de la película depositada sobre acero.

En la figura 4.4 se muestra el espectro Auger del flúor, con un pico característico en 834,0 eV. Como ya se ha visto en las gráficas anteriores, para la película de teflón sobre un sustrato de acero el pico tiene un pequeño corrimiento hacia la izquierda.

En las figuras 4.5 y 4.6 se muestra la deconvolución de la banda 1s del carbono para las películas de teflón sobre sustratos de acero quirúrgico y vidrio respectivamente. En la deconvolución para la película de teflón sobre sustrato de acero puede verse que los picos están situados en los valores de energía de 291,6; 289,7; 287; 284,8 y 282,4 eV; y pueden ser asignados a carbonos enlazados con flúor en la forma CF_3 , CF_2 , CF_n , CCF_n y C_x respectivamente. Observamos sin embargo que en la película

de teflón sobre substrato de vidrio el enlace CFCF_n es prácticamente despreciable y en las películas de teflón sobre substrato de acero hay un desplazamiento importante del pico CF_2 hacia 289,7 eV.

Los resultados obtenidos en este trabajo están en acuerdo razonable con los análisis XPS reportados recientemente por otros autores.

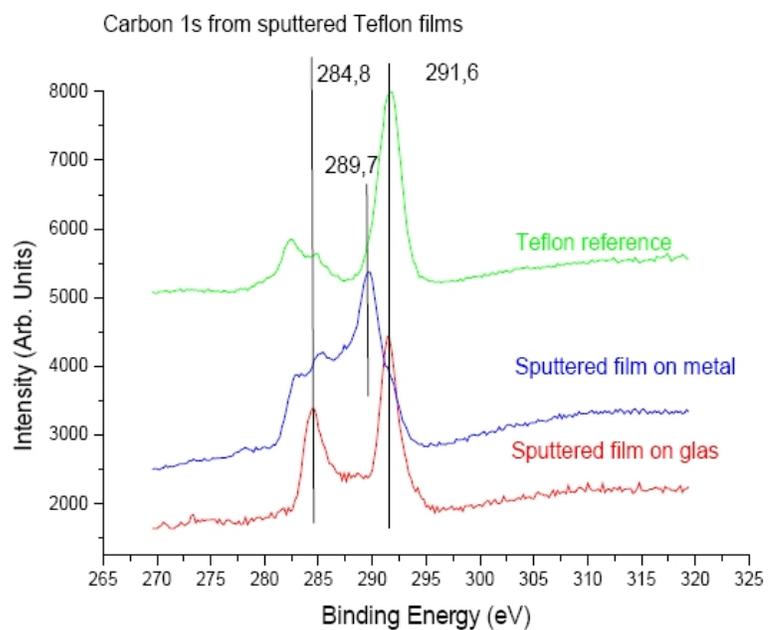


Figura 4.1: Espectro general XPS en el rango de 0 a 1200 eV

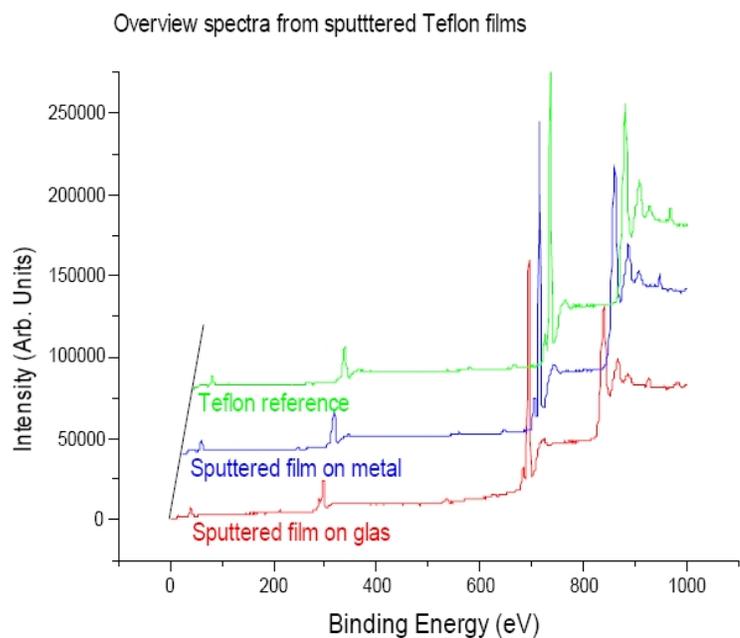


Figura 4.2: Espectro XPS restringido a la banda 1s del carbono

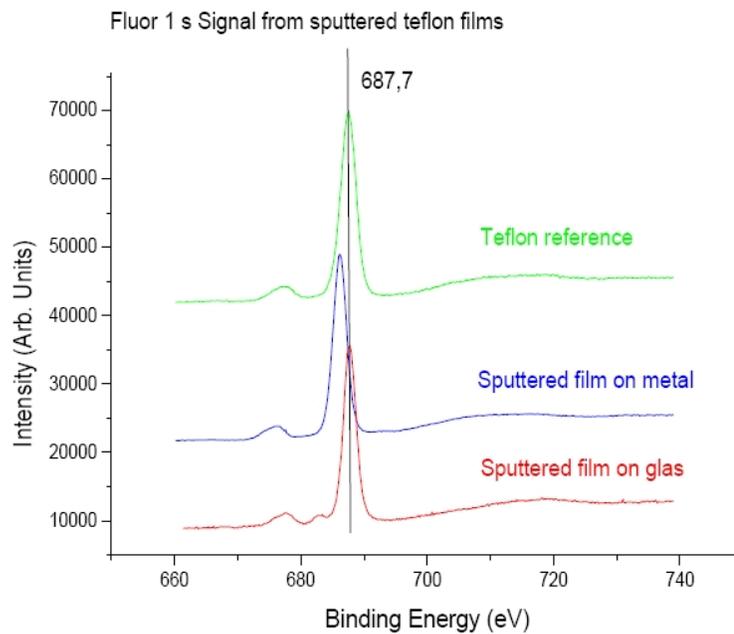


Figura 4.3: Espectro XPS restringido a la banda 1s de flúor

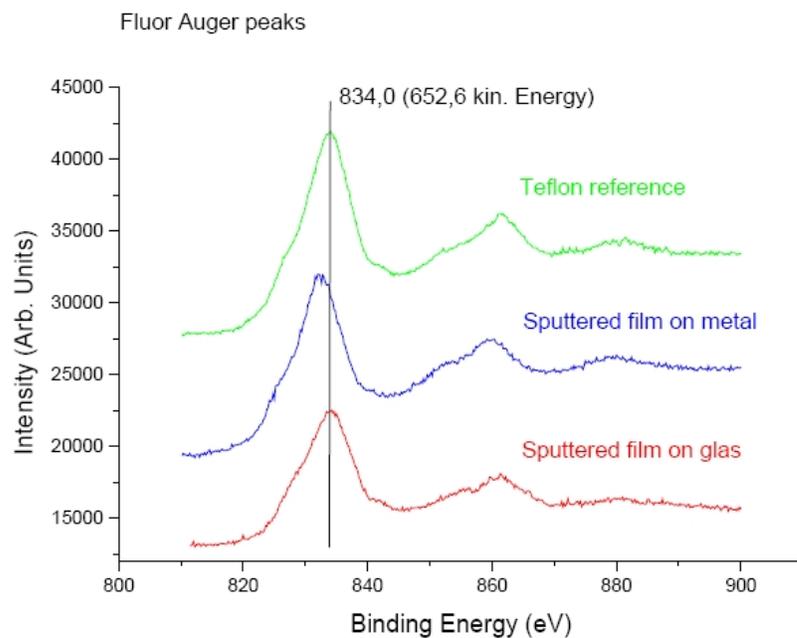


Figura 4.4: Espectro XPS de los picos Auger del flúor

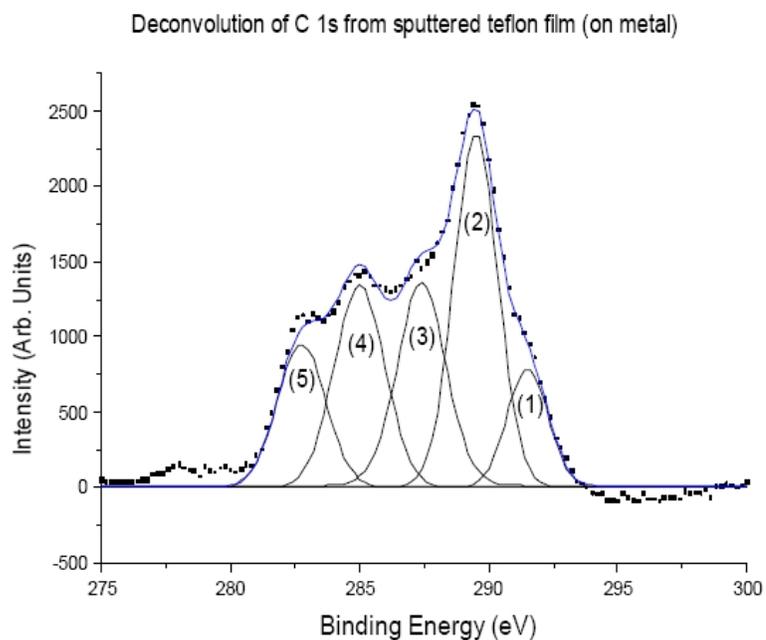


Figura 4.5: Deconvolución de la banda 1s del carbono de las películas delgadas de teflón sobre un sustrato de metal

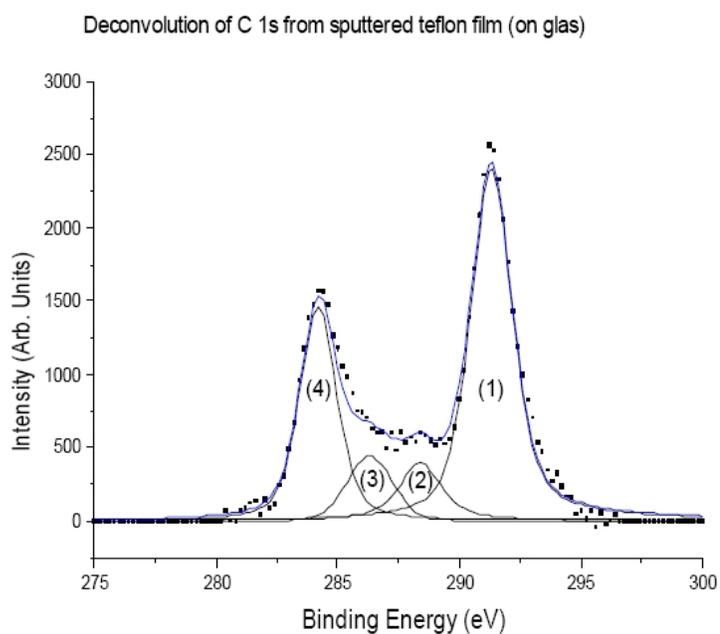


Figura 4.6: Deconvolución de la banda 1s del carbono de las películas delgadas de teflón sobre un sustrato de vidrio

4.2. Espectroscopía FTIR de películas de teflón

La figura 4.7a muestra un modelo de la estructura tridimensional de las cadenas moleculares que constituyen el politetrafluoretileno. Nótese que la fórmula general es $(CF_2)_n$. Sin embargo si las cadenas son pequeñas, en los extremos es posible obtener también enlaces CF_3 y enlaces $CF_2=C=CF_2$. En la figura 4.7b se muestra un modelo propuesto por H. Biederman et al^[4]. En este modelo predominan también los grupos moleculares CF_2 y es posible observar también enlace CF_3 y enlaces $CF_2=C=CF_2$.

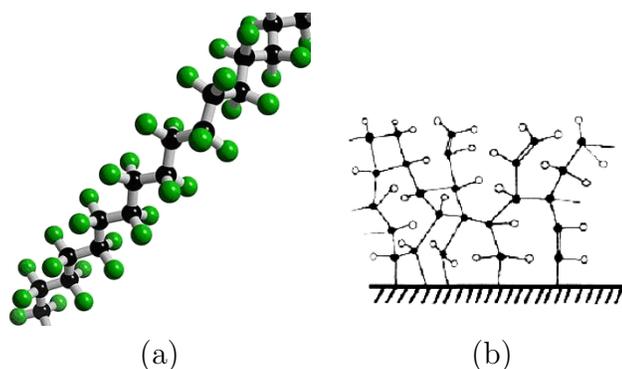


Figura 4.7: Esquemas de la estructura de la película de teflón (a) Estructura de teflón 3D, (b) Modelo de la estructura de una película delgada de teflón

En las figuras 4.8 y 4.9 mostramos los espectros FTIR correspondientes a películas de teflón obtenidos sobre sustratos de vidrio previamente recubiertos con plata por la técnica de rf magnetron sputtering en atmósfera de argón y en plasma autosostenido, respectivamente. En las figuras 4.10 y 4.11 los espectros mostrados corresponden a películas delgadas de teflón sobre acero quirúrgico, preparadas en atmósfera de argón y en plasma autosostenido, respectivamente.

Podemos ver que todos los espectros están constituidos por dos picos principales en 1150 y 1300 cm^{-1} . Hay acuerdo entre todos los autores que han trabajado con este material en asignar estos picos a las vibraciones de los grupos CF_2 . El pico en 1150 cm^{-1} se asocia con la vibración de los átomos en los enlaces C-C y el de 1300 cm^{-1} a

los enlaces C-F. Otros picos importantes de absorción están en 780 cm^{-1} , el cual es atribuido a vibraciones de los grupos CF_3 y el pico en 1780 cm^{-1} , que se asigna a las vibraciones de los grupos $\text{CF}_2=\text{C}=\text{CF}_2$.

Los picos que podemos decir secundarios, se encuentran en 514 y 580 cm^{-1} y sólo aparecen en el espectro obtenido por plasma autosostenido sobre sustrato de plata. Estos picos coinciden con los picos reportados por Ryan et al^[2] para CF_2 wagging y CF_2 rocking en espectros de teflón comercial (bulk). Los picos en 800 y 900 cm^{-1} no han sido muy reportados por otros autores, pero podemos forzar la doble interpretación que da Maréchal et al^[1] para el pico a 740 cm^{-1} y decir que estos picos a 800 y 900 cm^{-1} corresponden a vibraciones simétricas CF_2 con distorsiones de las cadenas $(\text{CF}_2)_n$.

Otros picos alrededor de 2400 cm^{-1} sólo aparecen en las películas depositadas sobre bisturíes y pueden ser asignados al sustrato. Esta deducción es reforzada por el hecho de que en la película más delgada (menos absorción) los picos alrededor de 2400 cm^{-1} son más intensos.

De nuestros resultados experimentales y de la comparación con los resultados de otros autores podemos concluir que el material producido en plasma de argón y plasma autosostenido es básicamente el mismo. Puesto que el tiempo de deposición en todas las muestras es el mismo, excepto en la muestra 4.9, podemos decir que la deposición con plasma de argón es más rápida que con plasma autosostenido.

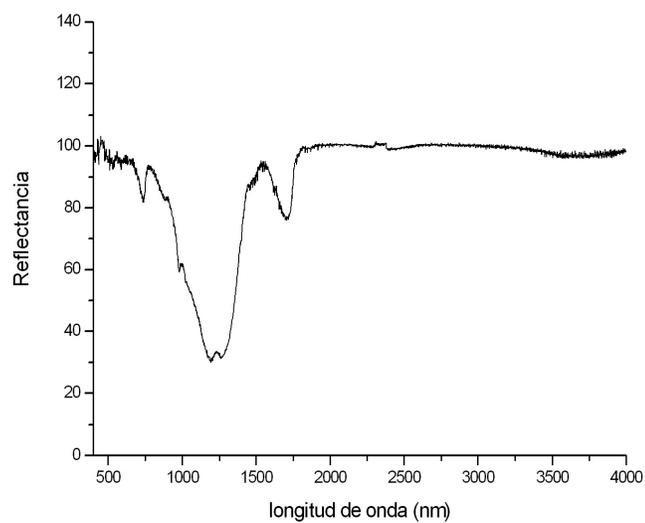


Figura 4.8: Espectro FTIR de una película de teflón depositada sobre un substrato de plata por rf magnetron sputtering en atmósfera de argón

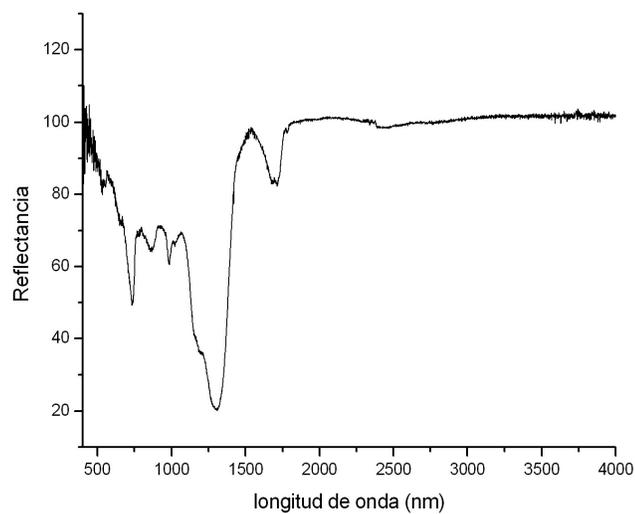


Figura 4.9: Espectro FTIR de una película delgada de teflón depositada sobre un substrato de plata por la técnica rf magnetron sputtering con plasma sin argón autosostenido

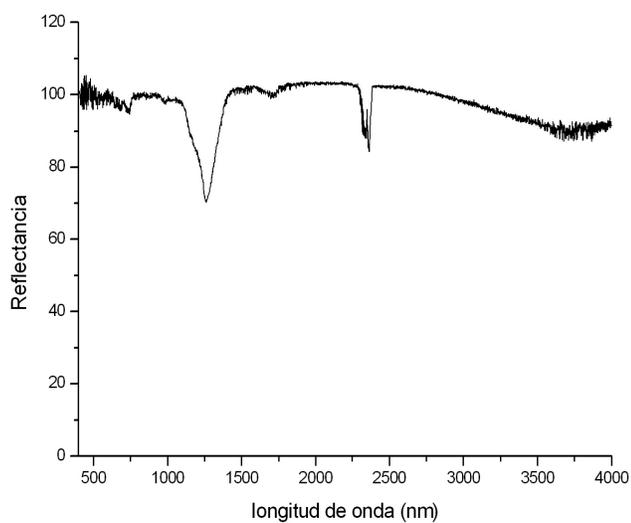


Figura 4.10: Espectro FTIR de una película de teflón depositada sobre un substrato de acero (bisturí) por la técnica rf magnetron sputtering con plasma autosostenido en atmósfera de argón

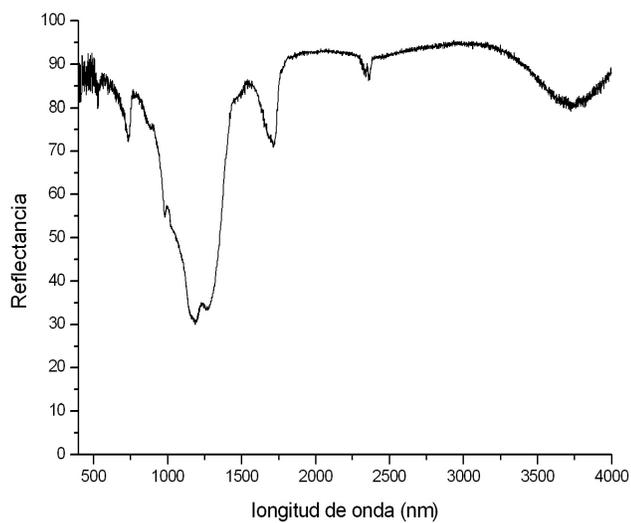


Figura 4.11: Espectro FTIR de una película de teflón depositada sobre un substrato de acero (bisturí) por la técnica rf magnetron sputtering con plasma autosostenido sin argón

4.3. Propiedades Ópticas de películas delgadas de teflón

La caracterización óptica se realizó analizando los espectros de transmitancia óptica de varias de las películas delgadas de teflón sobre un sustrato de vidrio Corning, en el rango de longitudes de onda comprendido entre 300 y 800 nm. Estos espectros fueron obtenidos con el espectrofotómetro UV-visible SHIMADZU modelo UV 1601 del Laboratorio de Películas Delgadas de la Universidad Nacional de Ingeniería. Estos espectros fueron digitalizados y luego graficados con el programa Origin 6.0. A partir de ello, fueron obtenidos el espesor y el índice de refracción de las películas delgadas de teflón, siguiendo el método reportado por Manificier et al^[16].

Se analizaron algunas muestras de películas delgadas de teflón y teflón con nitrógeno sobre sustratos de vidrio y cobre y se hicieron varias pruebas depositando sólo teflón sobre sustratos de vidrio. Se obtuvieron varias muestras bajo diferentes condiciones, en cada una de las cuales se analizaron tres zonas diferentes, debido a que la película no se depositó uniformemente. En algunas gráficas de transmitancia vs longitud de onda se observan muy pocos máximos y mínimos, por lo que no se puede aplicar el método de Manificier et al^[16] para hallar el índice de refracción y el espesor de la película.

Se muestra el mejor resultado al aplicar este método. Esta película delgada de teflón fue depositada sobre un sustrato de vidrio, el tiempo de deposición fue de 2 horas y se utilizó un plasma de argón, con una presión de argón de $1,1 \times 10^{-2}$ mbar y 40 W.

En la figura 4.12 se muestra la gráfica de transmitancia óptica vs longitud de onda, para los datos obtenidos. Con estos datos hemos construido la tabla 4.1 que nos muestra las longitudes de onda y los valores de transmitancia para los máximos

y mínimos, con los que se obtienen las funciones polinomiales $T_{max}(\lambda)$ y $T_{min}(\lambda)$, que se muestran a continuación.

$$T_{max}(\lambda) = -33,1 + 0,3\lambda - 8,7 \times 10^{-4}\lambda^2 + 1,4 \times 10^{-6}\lambda^3 - 1,1 \times 10^{-9}\lambda^4 + 3,5 \times 10^{-13}\lambda^5 \quad (4.1)$$

$$T_{min}(\lambda) = -18,9 + 0,1\lambda - 4,3 \times 10^{-4}\lambda^2 + 6,4 \times 10^{-7}\lambda^3 - 4,6 \times 10^{-10}\lambda^4 + 1,3 \times 10^{-13}\lambda^5 \quad (4.2)$$

En la figura 4.13 se muestra el trazo de estas polinomiales y en la figura 4.14 la variación del índice de refracción con la longitud de onda. El índice de refracción fue hallado para cada longitud de onda utilizando las ecuaciones del artículo citado. En la tabla 4.2 mostramos los valores del índice de refracción para varios rangos de longitud de onda. Finalmente, el valor del espesor obtenido usando la curva de los máximos es $2,31 \mu m$ y usando la curva de los mínimos es $2,27 \mu m$.

Tabla 4.1: Máximos y mínimos del espectro de transmitancia UV-visible

MAXIMOS			MINIMOS		
No. pico	λ (nm)	Transmitancia	No. pico	λ (nm)	Transmitancia
1	425,12512	0,63615	1	432,13214	0,63997
2	451,65167	0,69954	2	463,16315	0,68714
3	481,18118	0,72125	3	496,69672	0,71021
4	515,7157	0,73594	4	534,23425	0,7165
5	556,25623	0,73984	5	579,2793	0,71649
6	605,80579	0,73823	6	632,83282	0,71403
7	665,36536	0,73624	7	695,39539	0,7119
8	732,43243	0,73137	8	777,97797	0,69796

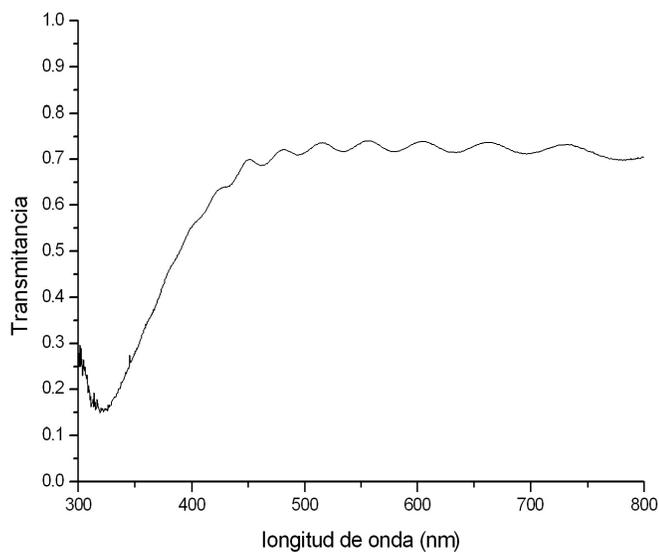


Figura 4.12: Espectro de transmitancia de una película delgada de teflón en el rango de 300 a 800 nm

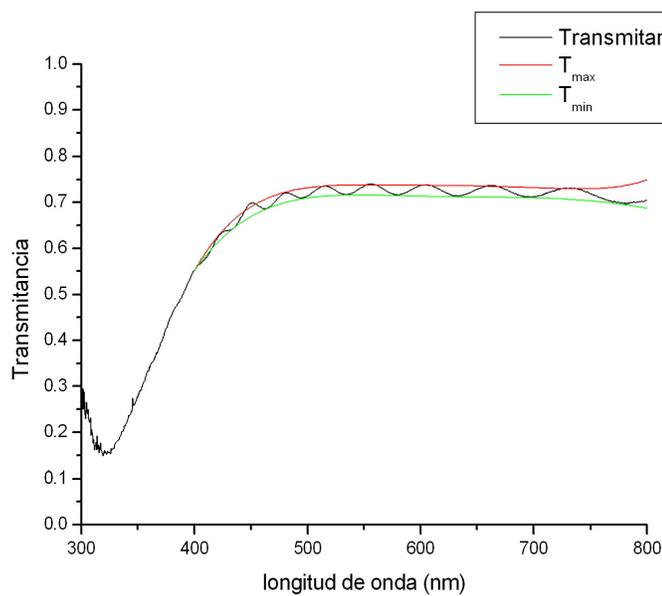


Figura 4.13: Espectro de Transmitancia mostrando el trazo de las funciones auxiliares $T_{max}(\lambda)$ y $T_{min}(\lambda)$

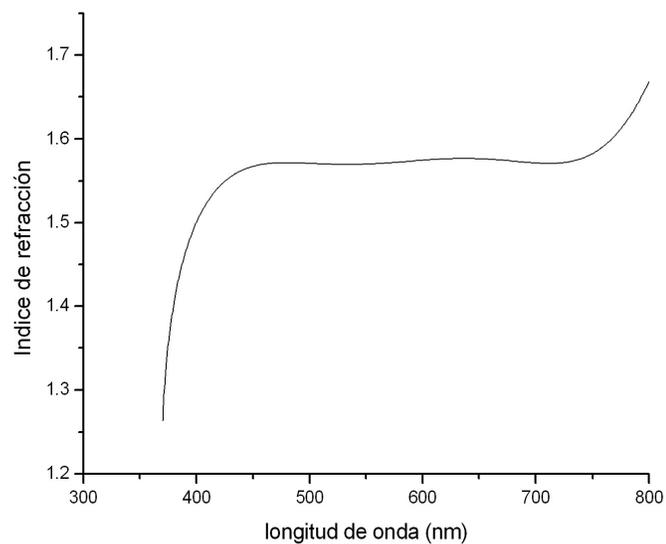


Figura 4.14: Variación del índice de refracción en función de la longitud de onda

Tabla 4.2: Variación del índice de refracción en función de la longitud de onda

Longitud de onda (nm)	Índice de refracción n
370 - 400	1,260 - 1,502
400 - 420	1,501 - 1,543
420 - 450	1,543 - 1,568
450 - 500	1,567 - 1,572
500 - 550	1,569 - 1,571
550 - 600	1,569 - 1,575
600 - 650	1,574 - 1,577
650 - 700	1,571 - 1,577
700 - 750	1,570 - 1,583
750 - 760	1,582 - 1,592
760 - 800	1,591 - 1,671

4.4. Ángulo de contacto y energía libre de las películas delgadas de teflón

En esta sección reportamos las medidas del ángulo de contacto de gotas de agua sobre películas delgadas de teflón para verificar su propiedad hidrofóbica. También hemos medido ángulos de contacto de gotas de otros líquidos como aceite y alcohol con la finalidad de aplicar el método de Zisman para determinar, al menos en forma aproximada, el valor de la energía libre superficial de las películas delgadas de teflón.

En la figura 4.15 mostramos fotografías y trazos que permiten calcular el ángulo de contacto de una gota de agua destilada con una superficie plana de películas delgadas de teflón. En los tres casos las películas delgadas fueron de $2 \mu\text{m}$ y como se indica, los substratos fueron vidrio, papel y acero. Los ángulos de contacto medidos fueron: $108,7^\circ$; $123,9^\circ$ y $100,9^\circ$ respectivamente. Se nota una influencia del substrato sobre el ángulo de contacto, aunque no tenemos una explicación cuantitativa vemos que el ángulo de contacto es una manifestación de la energía libre superficial y ésta a su vez de los enlaces disponibles en la superficie.

En la figura 4.16 mostramos los ángulos de contacto de diferentes líquidos sobre películas delgadas de teflón. Las películas fueron de $2 \mu\text{m}$ de espesor depositadas sobre substratos de vidrio y los líquidos utilizados fueron agua destilada, alcohol etílico 96° y aceite de oliva, cuyos valores de tensión superficial σ_L y ángulo de contacto se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: Valores de tensión superficial σ_L de los líquidos utilizados y sus respectivos ángulos de contacto con la película de teflón^[7]

Líquido	Tensión superficial σ_L (mN/m)	Ángulo de contacto ($^\circ$)
alcohol	22,8	39,8
agua destilada	72,8	104,9
aceite	33,06	48,9

La figura 4.17 muestra el gráfico de $\cos \theta$ versus σ_L , correspondiente a los datos experimentales de la tabla 4.3. Interpolando el valor obtenido del ángulo de contacto de una gota de agua sobre una película de teflón sobre substrato de vidrio, que es de $108,7^\circ$; se obtiene un valor de $\sigma_S=15$ mN/m, que es aproximadamente el 50 % del valor reportado para teflón comercial sólido. No hay bibliografía que reporte el valor de σ_S para películas delgadas de teflón.

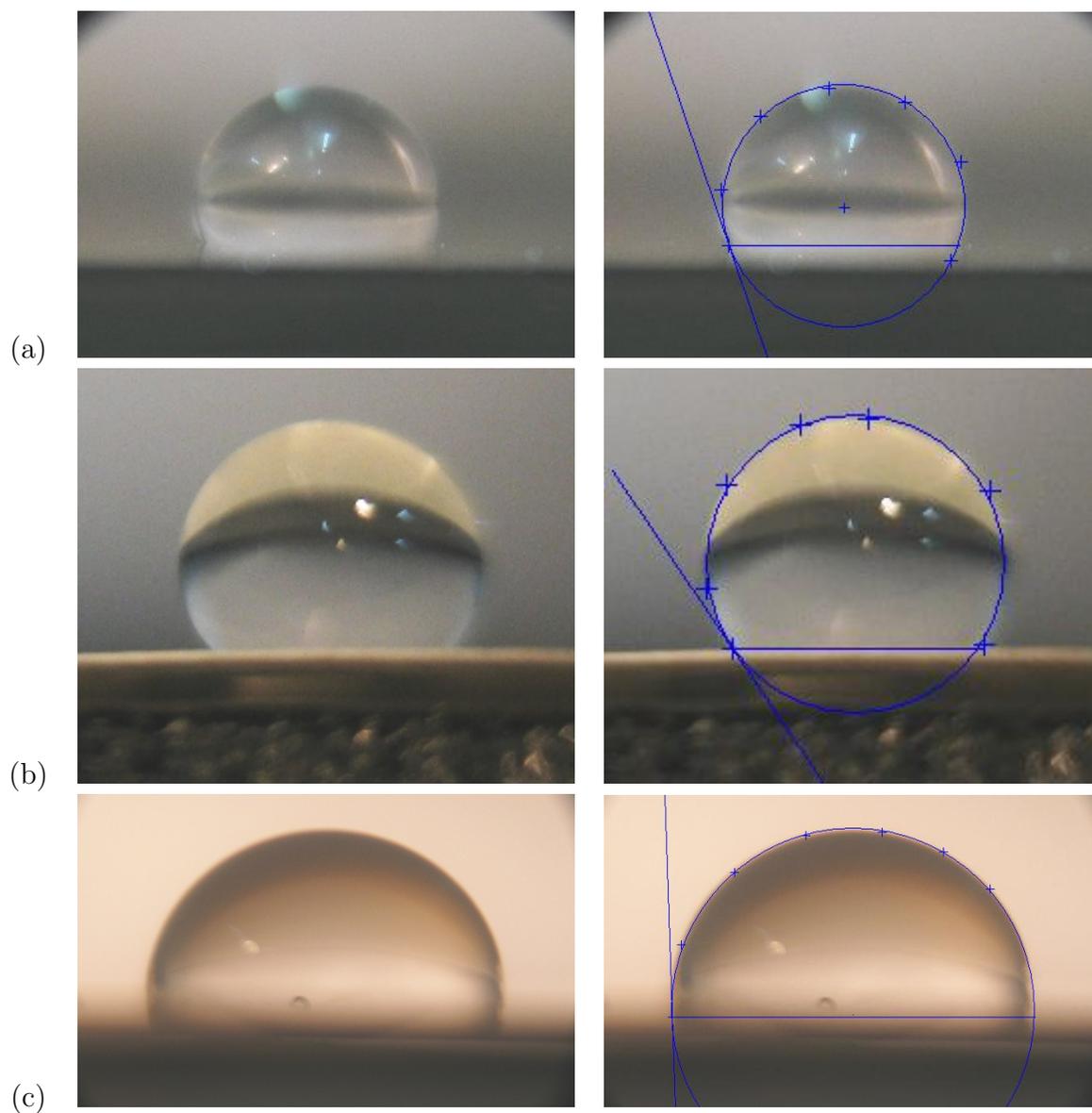


Figura 4.15: Fotografías mostrando el ángulo de contacto entre una gota de agua y una superficie de teflón sobre diferentes substratos: (a)vidrio, (b)papel, (c)acero. Los valores del ángulo de contacto son: $108,7^\circ$; $123,9^\circ$ y $100,9^\circ$ respectivamente.

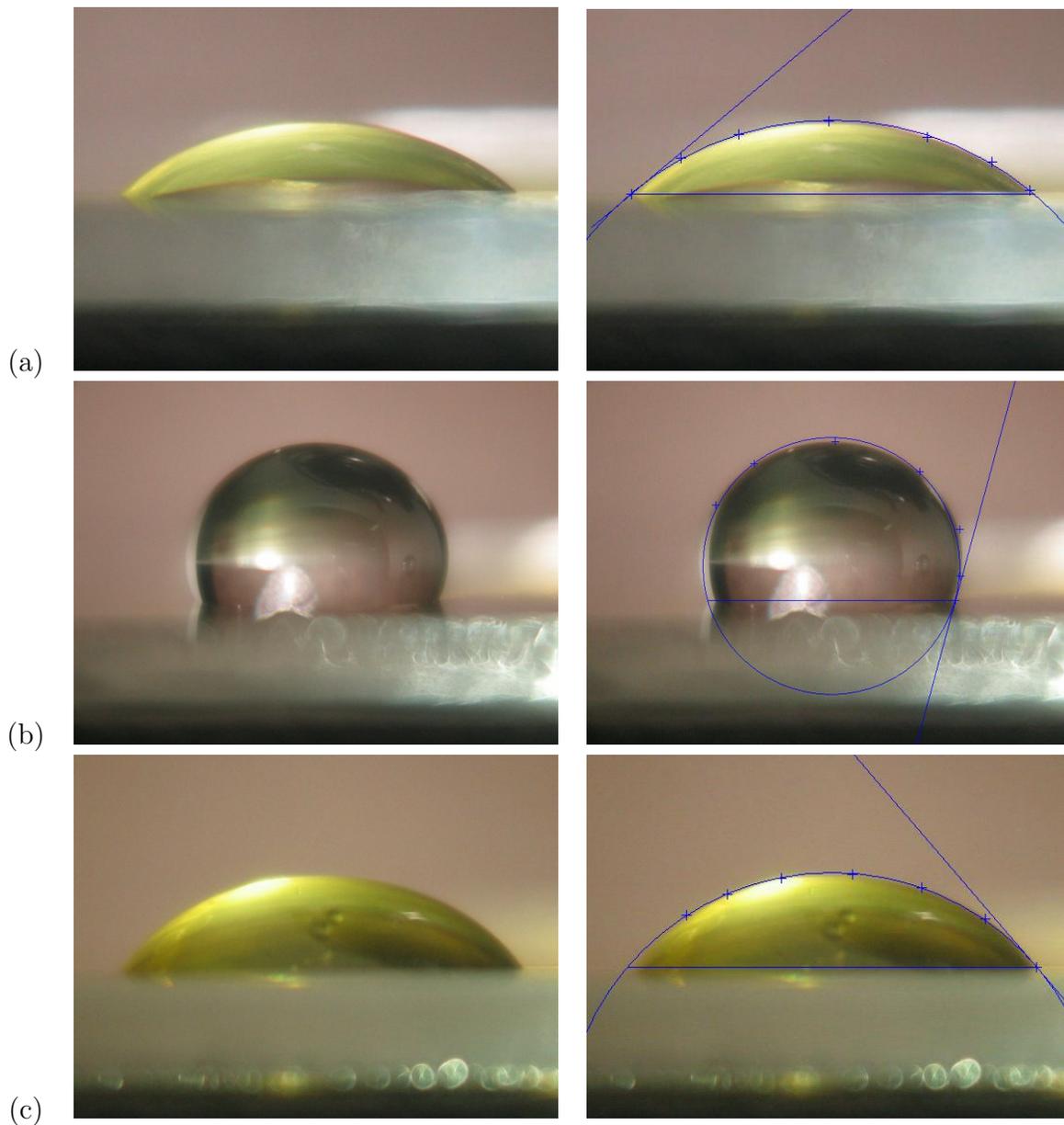


Figura 4.16: Fotografías mostrando el ángulo de contacto entre las películas delgadas de teflón y las diferentes sustancias utilizadas para hallar la tensión superficial. Las sustancias utilizadas y sus respectivos ángulos de contacto son: (a) alcohol ($39,8^\circ$), (b) agua destilada ($104,9^\circ$), (c) aceite ($48,9^\circ$)

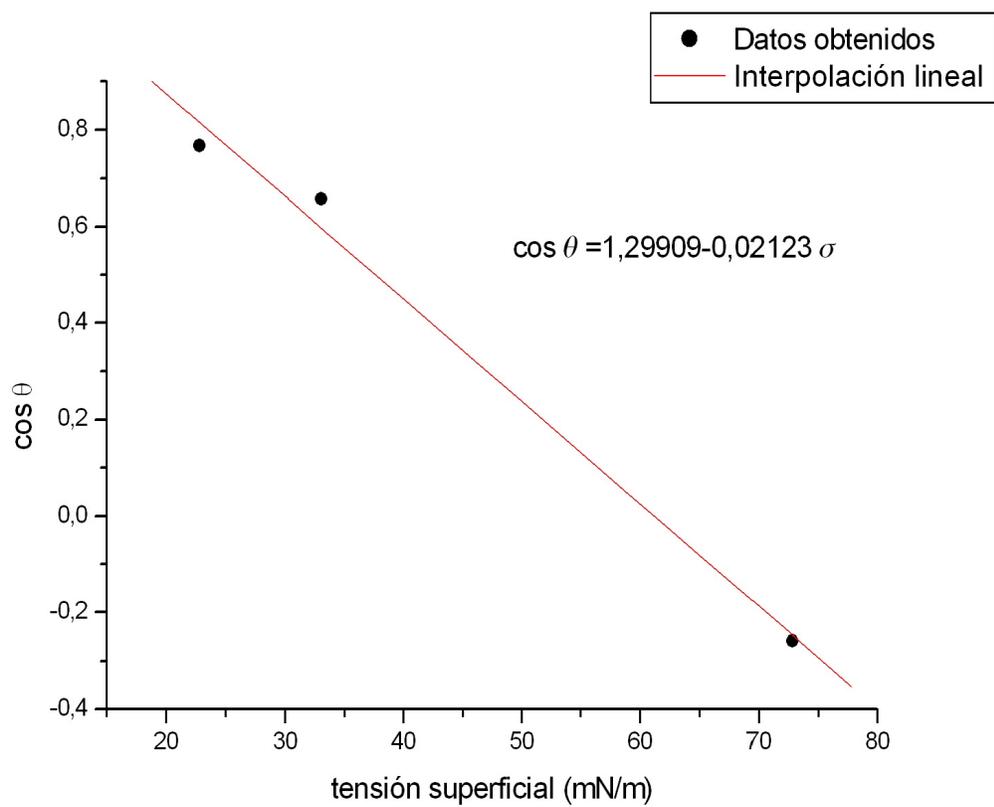


Figura 4.17: Curva para hallar la tensión superficial de las películas de teflón por el método de Zisman

4.5. Mojado Electrolítico

En esta sección se reportan fotografías tomadas con una cámara CCD, en las que se muestra la variación de la forma de la gota en función de un voltaje aplicado. La gota utilizada es de una solución acuosa de perclorato de litio (LiClO_4), de 10^{-3} y 10^{-4} M.

Se obtuvieron dos series en las que se observa muy bien la variación del ángulo de contacto con el voltaje aplicado. Estos resultados se muestran gráficamente en las figuras 4.18 y 4.19.

De estas series de fotografías se ha calculado el ángulo de contacto, y se ve que disminuye cuando el voltaje aplicado aumenta. Estos datos, para ambas series se muestran en la tabla 4.4

Tabla 4.4: Variación del ángulo de contacto en función del voltaje aplicado para gotas de soluciones acuosas de LiClO_4 de 10^{-3} y 10^{-4} M

Solución de 10^{-3} M		Solución de 10^{-4} M	
Ángulo de contacto θ ($^\circ$)	Voltaje (V)	Ángulo de contacto θ ($^\circ$)	Voltaje (V)
104,0	0	102,0	0
102,7	3	93,7	5
95,8	5	90,4	9
92,9	6	87,7	14

La variación de estos datos se muestra en las gráficas 4.20 y 4.21, donde la curva teórica está dada por la ecuación de Lippmann, que se expresa como la ecuación 2.19 en el fundamento teórico.

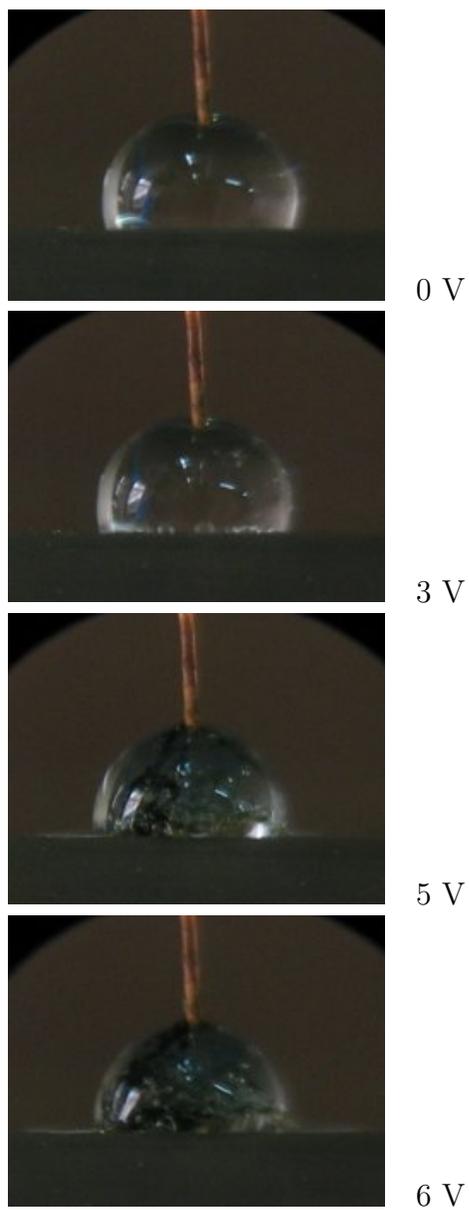


Figura 4.18: Variación de la forma de una gota de solución acuosa diluida de LiClO_4 10^{-3} M al variar el potencial eléctrico aplicado

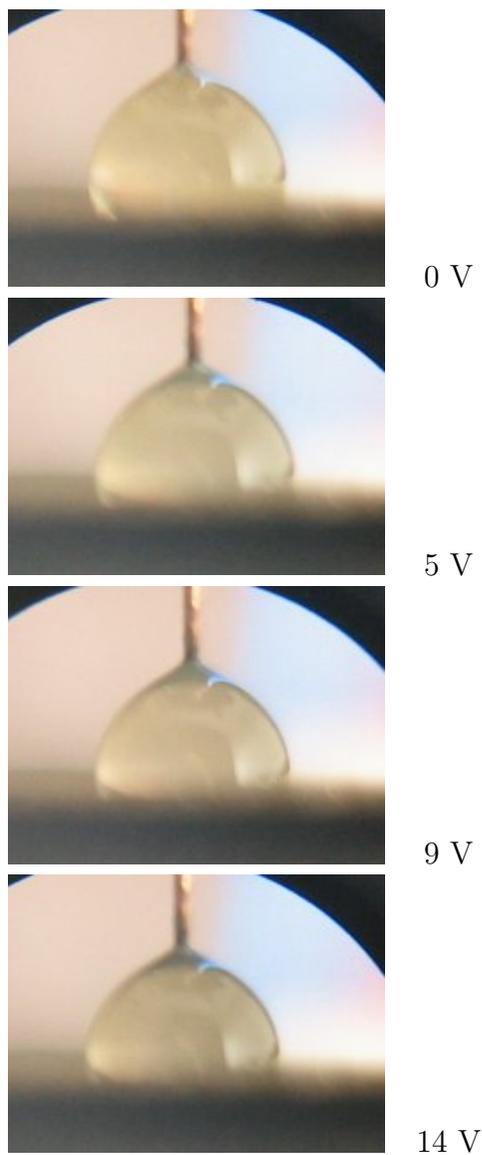


Figura 4.19: Variación de la forma de una gota de solución acuosa diluida de LiClO_4 10^{-4} M al variar el potencial eléctrico aplicado

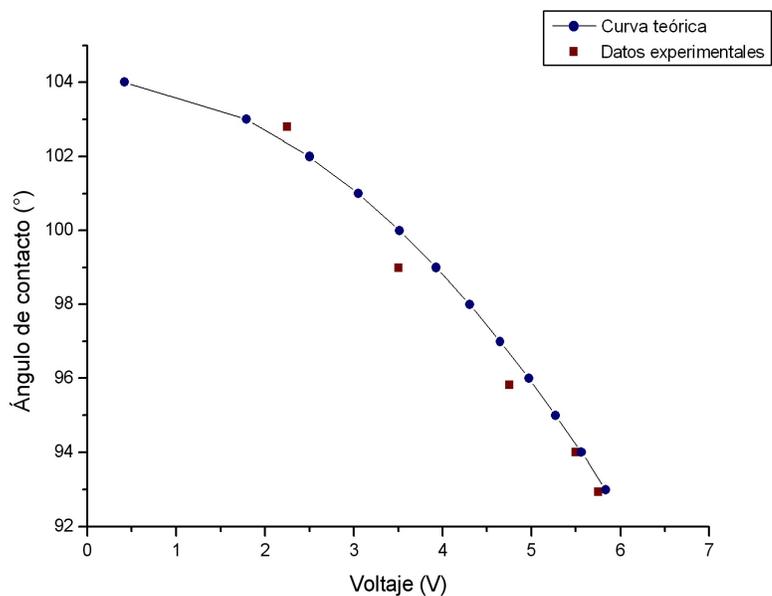


Figura 4.20: Curva comparativa de la variación del ángulo de contacto en función del voltaje aplicado para la solución de LiClO_4 10^{-3} M

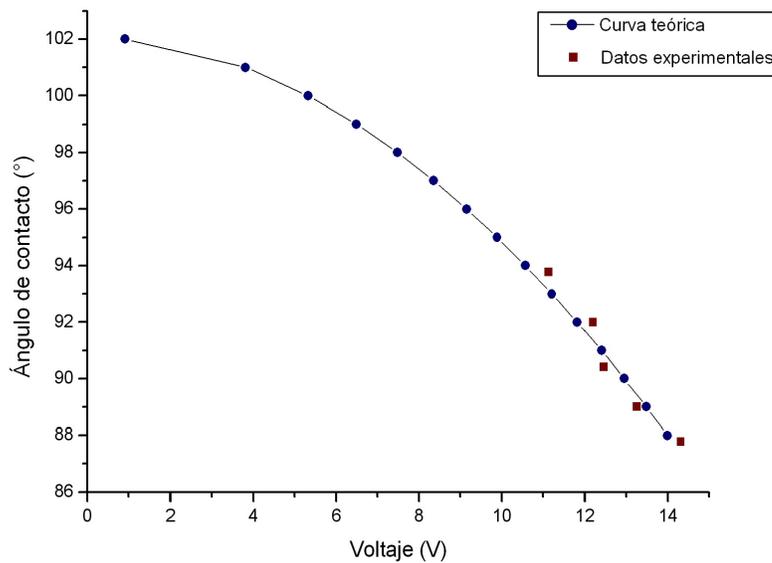


Figura 4.21: Curva comparativa de la variación del ángulo de contacto en función del voltaje aplicado para la solución de LiClO_4 10^{-4} M

4.6. Nanocompuestos metal-dieléctrico

Las películas delgadas de nanocompuestos metal-dieléctrico producidas según la descripción hecha en la sección 3.7 y con ayuda del equipo descrito en la figura 3.2 fueron sometidas a dos tipos de experimentos: (i) Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM) y (ii) Espectroscopía de Transmisión en el rango UV-visible. Estas películas delgadas están constituidas por cuatro capas de teflón de aproximadamente 250 nm de espesor cada una y tres capas de nanopartículas de plata incrustadas en la forma mostrada en la figura 3.7.

La figura 4.22 muestra una micrografía HRTEM de una de nuestras muestras. Esta micrografía es útil para tener una idea del tamaño de las nanopartículas y también para hacer una estimación de la fracción del área del substrato ocupada por las nanopartículas. De acuerdo con ella podemos decir que las nanopartículas en nuestras muestras tienen un diámetro variable entre 5 y 50 nm. También puede decirse que la fracción del área ocupada es aproximadamente: $\eta = 0,3$.

En la figura 4.23, con mayor resolución que la anterior, se muestra otra vista de la misma muestra. En este caso, gracias a la alta resolución del microscopio, pueden observarse los planos cristalinos de las nanopartículas de plata. En la tabla 4.5 se muestran las distancias interplanares de algunos planos cristalinos de la plata que han sido calculadas en base en la información encontrada en los textos de Física del Estado Sólido^[30].

Tabla 4.5: Distancia interplanar para la estructura de la plata

(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)	(331)	(420)	(422)	(333)
módulo	1,73	2	2,83	3,32	3,46	4	4,36	4,47	4,9	5,2
d(hkl)	2,36	2,04	1,44	1,23	1,18	1,02	0,94	0,91	0,83	0,79

La plata cristaliza en la estructura fcc monoatómica con $a=4,2 \text{ \AA}$. Después de medir las distancias interplanares en las tres familias de planos mostradas en la

figura 4.23 hemos determinado que dos de estas familias coinciden con las distancias interplanares de los planos (200), cuya distancia interplanar es $d_{200} = 2,04\text{\AA}$, y (111), cuya distancia interplanar es $d_{111} = 2,37\text{\AA}$. La diferencia entre el valor medido en nuestras micrografías y el valor calculado en base a los datos de las referencias es menor del 1 %.

En las figuras 4.24 a 4.27 mostramos espectros de transmisión UV-visible, en el rango de 350 a 800 nm. El orden de los espectros ha sido seleccionado de tal modo que se observe la evolución de la forma del espectro de un solo pico de absorción a un doblete. Efectivamente en la figura 4.24 se observa un pico de absorción bien definido para el valor de longitud de onda $\lambda = 440$ nm. En la figura 4.27 se observa un doblete con mínimos de transmitancia en los valores de $\lambda = 420$ nm y $\lambda = 480$ nm. En las figuras 4.25 y 4.26 se muestran espectros con características intermedias.

Estos resultados son comparables a los resultados obtenidos por Schürmann et al.^[25], quienes han obtenido para el mismo sistema plata-teflón un pico de absorción para el valor de $\lambda = 405$ nm, cuando la razón entre la superficie ocupada por las nanopartículas a la superficie del substrato es $\eta = 0,12$. Este pico experimenta un desplazamiento hacia el rojo cuando la razón η aumenta. Así, cuando $\eta = 0,27$ se tiene que la posición del pico es 440 nm y cuando $\eta = 0,45$, la posición del pico es 500 nm. Según los resultados de estos autores, el ancho del pico también aumenta a medida que aumenta el contenido de plata en los nanocompuestos.

Nuestros resultados también pueden compararse con los obtenidos por Zamkovets et al.^[28, 29], aunque estos autores no han trabajado exactamente con el mismo sistema que nosotros, sino con uno muy similar: nanopartículas de plata incrustadas en películas delgadas de cloruro de potasio producidas por evaporación térmica. Estos autores presentan cálculos basados en la teoría estadística de dispersión múltiple de ondas y demuestran que para nanopartículas de 3,5 nm con $\eta = 0,4$ se debe obtener

una monocapa de nanopartículas de plata con un mínimo de transmitancia para el valor $\lambda = 440$ nm.

Sus cálculos también muestran que si el espesor óptico de la capa dieléctrica es $\lambda/4$ ese único pico de absorción se hace más intenso, y cuando es $\lambda/2$ se produce un desdoblamiento de dicho pico de absorción en dos picos: uno aproximadamente a $\lambda = 410$ nm y otro en $\lambda = 490$ nm.

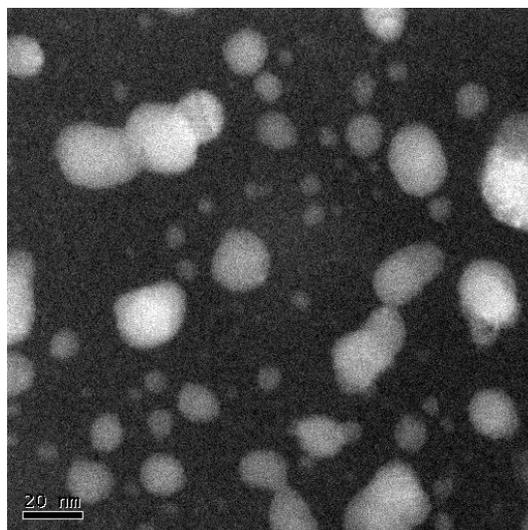


Figura 4.22: Micrografía HRTEM tomada con el microscopio electrónico JEM-4000E de nanopartículas de plata inmersas en teflón

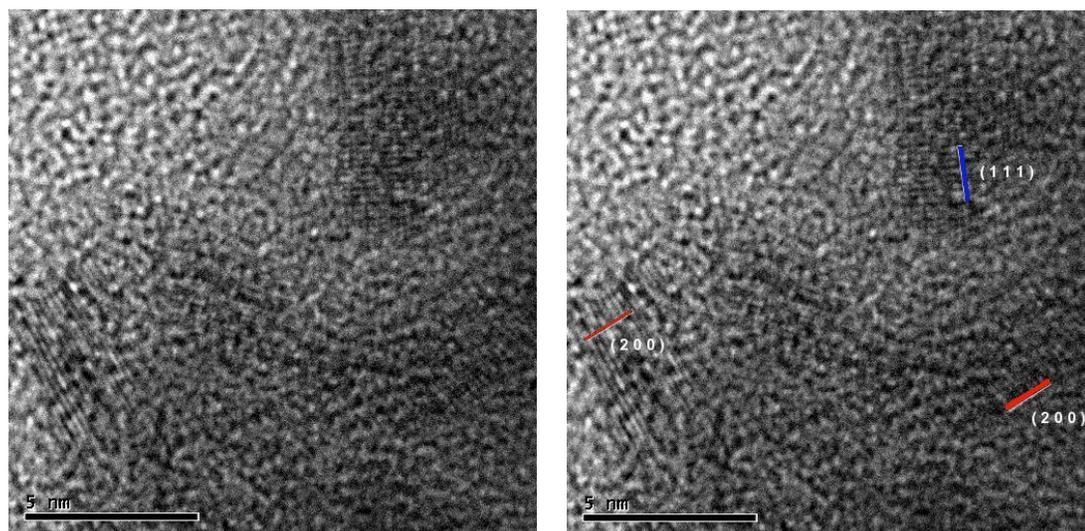


Figura 4.23: Micrografía HRTEM que permite observar los planos cristalinos de las nanopartículas de plata

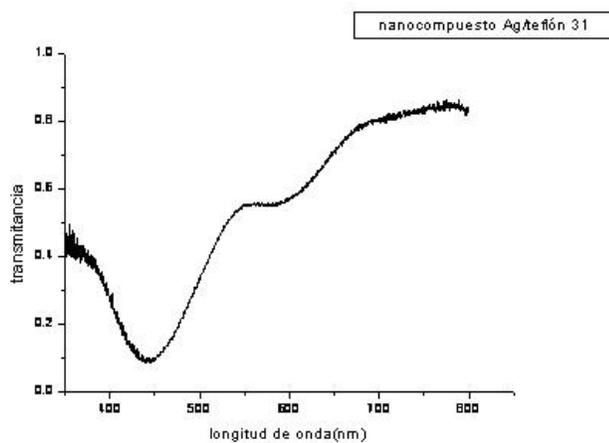


Figura 4.24: Espectro de transmitancia óptica de los nanocompuestos de plata-teflón

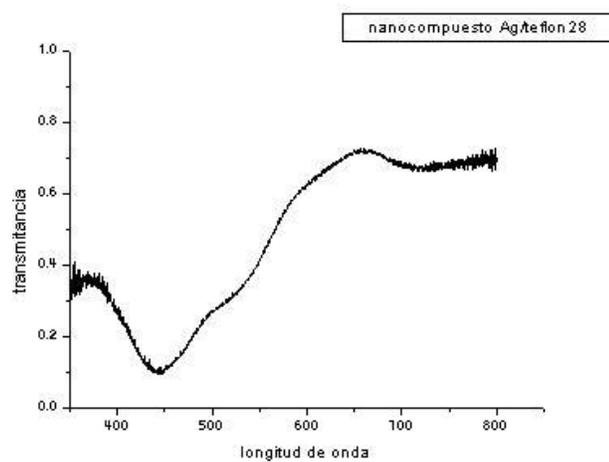


Figura 4.25: Espectro de transmitancia óptica de un sistema multicapas de plata-teflón de 120 nm de espesor.

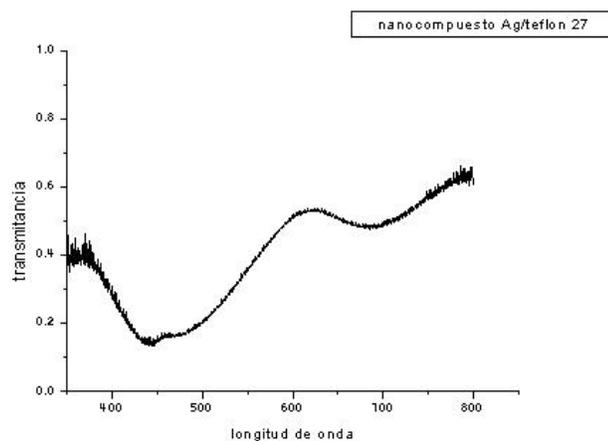


Figura 4.26: Espectro de transmitancia óptica de un sistema multicapas de plata-teflón de 230 nm de espesor.

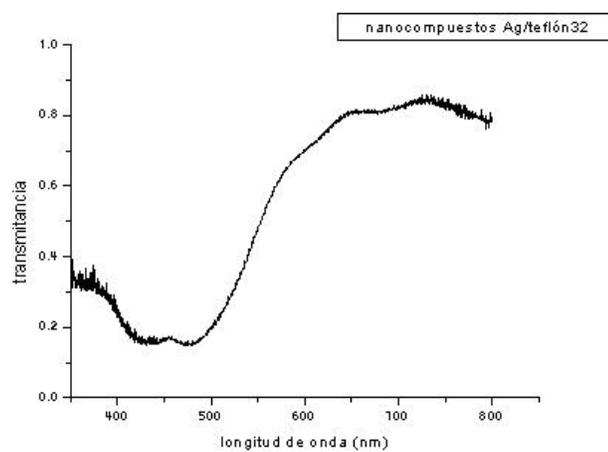


Figura 4.27: Espectro de transmitancia óptica de un sistema multicapas de plata-teflón mostrando un doblete

Capítulo 5

Conclusiones y sugerencias para trabajos futuros

5.1. Conclusiones

1. Hemos utilizado la técnica rf magnetron sputtering para producir, a nivel experimental, películas delgadas de teflón con espesores comprendidos entre 2,0 y 3,0 μm . Los espesores fueron medidos a partir de los máximos y mínimos de interferencia en los espectros ópticos.
2. Las películas delgadas de teflón producidas han sido analizadas usando las técnicas FTIR y XPS. Nuestros resultados muestran que las películas delgadas tienen la misma estructura que el teflón comercial. También es importante mencionar que los resultados de nuestros análisis están en buen acuerdo con trabajos similares de otros autores reportados en publicaciones internacionales.
3. Se han verificado las propiedades hidrofóbicas de las películas delgadas de teflón midiendo el ángulo de contacto entre gotas de agua destilada y la superficie de las películas. Se ha seguido el método de Zisman para determinar la energía libre superficial de las películas delgadas. Hemos hallado que es aproximadamente el 50 % de la tensión superficial del teflón tridimensional.

4. Hemos explorado la posibilidad de utilizar películas delgadas de teflón para la fabricación de dispositivos ópticos llamados lentes de foco variable. Para esto hemos mostrado como la forma y el ángulo de contacto de una gota conteniendo pequeñas concentraciones de electrolitos pueden variar al aplicar voltajes entre 0 y 20 V.
5. También hemos producido nanocompuestos plata-teflón usando las técnicas de y rf magnetron sputtering. El diámetro de las nanopartículas de plata fue entre 5 y 50 nm, como lo muestran las micrografías HRTEM mostradas en la sección 4.6.
6. Ha sido observado el fenómeno físico de resonancia de plasmón superficial en los nanocompuestos plata-teflón. Para esto se estudiaron los espectros de transmitancia UV-visible observándose un profundo pico alrededor de 450 nm que se desplaza y se ensancha a medida que varía el diámetro de las nanopartículas en el nanocompuesto. Este fenómeno es importante desde el punto de vista tecnológico porque es la base para cierto tipo de biosensores. También porque a estos compuestos se le atribuyen propiedades de fluorescencia y propiedades ópticas no lineales. Desde el punto de vista teórico son también importantes porque son sistemas donde los electrones están confinados en regiones muy pequeñas, pozos cuánticos.

5.2. Sugerencias para trabajos futuros

En esta tesis hemos producido dos tipos de materiales: películas delgadas de teflón y nanocompuestos metal dieléctricos y nuestras muestras han sido utilizadas para diversos tipos de experimentos, sin embargo, en cada uno de ellos es necesario profundizar para dar el gran paso del conocimiento a la aplicación. Por lo tanto sugerimos para el futuro:

1. Diseñar y construir prototipos de lentes de foco variable. Notar que en nuestras fotografías de gotas de forma variable siempre aparece un alambre en la parte superior que hace difícil usar nuestro sistema como lente. Se debe hacer un trabajo de ingeniería para buscar la mejor disposición de los electrodos.
2. Estudiar en más detalle los nanocompuestos metal-dieléctrico, para establecer una relación más precisa entre el tamaño de las nanopartículas y el fenómeno de resonancia de plasmón superficial.
3. Intentar series de experimentos más detallados que nos lleven a aplicaciones de los nanocompuestos en biosensores o en aumento de la resolución microscópica óptica en efecto de la fluorescencia o como bactericida.

Referencias

- [1] N. Maréchal and Y. Pauleau. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10(3),(May/Jun 1992), P. 477-483.
- [2] M. E. Ryan et al. *J. Phys. Chem.* 99, (1995), P. 7060-7064.
- [3] G. A. Hishmeh et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* 14(3), (May/Jun 1996), P. 1330-1338.
- [4] H. Biederman et al. *Journal of Non Crystalline Solids* 218, (1997), P. 44-49.
- [5] R. W. Jaszewsky et al. *Applied Surface Science* 143, (1999), P. 301-308.
- [6] F. Quaranta et al. *Appl. Phys. Lett* 6(1), (5 Jul 1993), P. 10-11.
- [7] *Mecánica Movimiento Ondulatorio y Calor.* Francis W. Sears, Addison Wesley Publishing, 1958.
- [8] *Vacuum Technology.* A. Roth, North Holland, 1976.
- [9] *The Materials Science of Thin Films.* Milton Ohring, Academic Press Inc., 1991.
- [10] *Glow Discharge Processes.* Brian Chapman, John Wiley and Sons, 1980.
- [11] *Thin Film Materials.* L. B. Freund and S. Suresh, Cambridge University Press, 2003.
- [12] *Recubrimientos de Metales.* Pere Molera Solá, Alfaomega, Marcombo, Barcelona, 1999.
- [13] *Tecnología de Alto Vacío.* Arturo Talledo, ANR, Lima, 2004.
- [14] *Tablas de datos del Espectrómetro XPS. ESCALAB 5.*

- [15] *Manual del Usuario del Espectrómetro Infrarrojo SHIMATZU FTIR 8300.*
- [16] J. C. Manificier, J. Gaslot, and J. P. Fillard. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, (1976), Vol. 9, P. 1002-1004.
- [17] W. A. Zisman. *ASC adv. Chem.* 43 1, (1964).
- [18] D.K. Owen and R. C. Wendt. *J. Appl. Polym. SCR.* 13, (1969), P. 1741.
- [19] C. J. Von Oss et al. *Adv. Colloid Interfase Sci.* 28, (1987), P. 35.
- [20] B. Berge and J. Peseux. *Eur. Phys. J. E3*, (2000), P. 150-163.
- [21] Frieder Mugele et al. *J. Physics: Condes. Matter* 17, (2005), P. 705-774.
- [22] *Physical Chemistry of Surfaces.* A. W. Adamson, Wiley, New York, 5th edition, 1990.
- [23] W. J. J. Welters and L. G. Fokkink. *Langmuir* 14, (1998), P. 1535.
- [24] *Optical Properties of Metal Clusters.* Uwe Kreibig And Michael Volmler, Springer Series in Materials Science, 1993.
- [25] Ulrich Schürmann et al. *Nanotechnology* 16, (2005), P. 1078-1082.
- [26] Pivin et al. *Eur. Phys. J. D.* 20, (2002), P. 251-260.
- [27] V. P. Drachev et al. *JETP Letters* 68 8, (25 Oct 1998), P. 651-656.
- [28] A. D. Zamkovets, S. M. Kachan, and A. N. Ponyavina. *Physics and Chemistry of Solid State* 4 4, (2003), P. 627-631.
- [29] A. D. Zamkovets et al. *Journal of Applied Spectroscopy* 70 4, (2003), P. 593-598.
- [30] *Introducción a la Física del Estado Sólido.* C. Kittel, Editorial Reverté, 4th edition, 1970.
- [31] *Elementary Solid State Physics.* M. Al. Omar, Addison-Wesley, 1975.
- [32] A. Berger, J. K. Berg, and H. Hofmeister. *Z Physik D* 20, (1991), P. 309.